Manipulation der photophysikalischen Eigenschaften von Quantenemittern

DISSERTATION ZUR ERLANGUNG DES DOKTORGRADES DER NATURWISSENSCHAFTEN (DR. RER. NAT.) DER FAKULTÄT FÜR PHYSIK

DER UNIVERSITÄT REGENSBURG

vorgelegt von
Felix Julian Hofmann

aus **Regensburg**

im Jahr 2020

Promotionsgesuch eingereicht am: 02.12.2019
Die Arbeit wurde angeleitet von: **PD Dr. Jan Vogelsang/Prof. Dr. John M. Lupton**

Prüfungsausschuss:	Vorsitzender:	PD Dr. Andrea Donarini
	1. Gutachter:	PD Dr. Jan Vogelsang
	2. Gutachter:	Prof. Dr. Patrick Nürnberger
	weiterer Prüfer:	Prof. Dr. Josef Zweck

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung **1**

2 Theoretische Grundlagen **11**
2.1 Halbleitende Quantenpunkte 11
2.1.1 Entstehung halbleitender Eigenschaften 11
2.1.2 Optische Anregungen in Halbleitern 13
2.1.3 Quantenpunkte 15
2.1.4 Perowskite 15
2.2 Halbleitende Eigenschaften in Molekülen 16
2.2.1 Elektronische und vibronische Übergänge im Molekül . . . 18
2.2.2 Wechselwirkungsprozesse in multichromophoren Systemen 23
Förster-Resonanzenergietransfer 24
Singulett-Singulett-Annihilation 25
Fluoreszenzlöschung durch Polaronen 25
Dexter-Energietransfer 26

3 Material und Methoden zur Messung von Photolumineszenz (PL) **27**
3.1 Ensemblemessung von Absorption und Emission 27
3.2 Probenherstellung 27
3.2.1 Herstellung von Proben immobilisierter Einzelpartikel . . . 27
3.2.2 Lösungsmitteldampfbehandlung (SVA) 28
3.2.3 Schichtstrukturen zur Injektion von Polaronen 29
3.3 Einzelpartikelmessung bei Raumtemperatur 30
3.3.1 Mikroskopieaufbau zur Messung bei Raumtemperatur . . . 30
3.3.2 Spektral aufgelöste Messungen 33
3.3.3 Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer 33
3.3.4 Hanbury Brown-Twiss-Experiment 34
Hanbury Brown-Twiss-Experiment mit Mikrozeitfilterung . 36
3.3.5 Bestimmung des Blinkverhaltens durch Korrelationsmessungen 37
3.3.6 Emissionspolarisation bei Raumtemperatur 39
3.3.7 Anregungsanisotropie 40
3.4 Einzelpartikelmessungen bei tiefen Temperaturen 42
3.4.1 Mikroskopieaufbau für Messungen bei tiefen Temperaturen 43
3.4.2 Aufnahme von Weitfeldbildern 44

3.4.3 Emissionspolarisation bei tiefen Temperaturen 44
3.4.4 Spektral aufgelöste Messungen 46
3.5 Untersuchte Materialsysteme 47
3.5.1 Ringmoleküle 47
3.5.2 Das Polymer MEH-PPV 48
3.5.3 Perowskit-Nanokristalle (NCs) aus $FAPbBr_3$ 48
3.5.4 Organische Farbstoffmoleküle Cy3 und Cy5 49

4 Manipulation der Photophysik von Ringmolekülen durch die Probenmorphologie 53
4.1 Absorptionsanisotropie von Ringmolekülen 55
4.2 Emissionsintensität von Ringmolekülen 58
4.3 Diskussion 61

5 Manipulation der PL von MEH-PPV durch Injektion von Lochpolaronen 69
5.1 Deterministische Injektion von Polaronen 70
5.2 Stochastische Injektion von Polaronen 73
5.3 Diskussion 76

6 Manipulation der PL von $FAPbBr_3$-Nanokristallen und Cy3-Farbstoffen durch Anregungsenergietransfer (EET) 81
6.1 Nachweis von EET und grundlegende Charakteristika der Photolumineszenz 82
6.1.1 Identifizierung von $FAPbBr_3$-NCs in Einzelpartikelproben . 82
6.1.2 Exzitonendynamik in NCs 83
6.1.3 Nachweis von Anregungsenergietransfer 85
6.1.4 Charakteristika der Akzeptorfluoreszenz: Fluoreszenzlebensdauer und PL-Intensität 87
6.1.5 Diskussion 89
6.2 Polarisation der Emission durch EET 93
6.2.1 Emissionspolarisation von Nanokristallen 93
6.2.2 Emissionspolarisation von EET-angeregten Farbstoffen . . . 95
6.2.3 Diskussion 96
6.3 Einfluss von Dunkelzuständen auf die PL 97
6.3.1 Blinkverhalten einzelner Nanokristalle 98
6.3.2 Löschung von Triplett-Zuständen in EET-angeregtem Farbstoff 99
6.3.3 Diskussion 101
6.4 Exziton- und Biexzitonemission 103
6.4.1 Exziton- und Biexzitonemission in Nanokristallen 104
6.4.2 Antibunching in Anwesenheit von Energietransfer 107
6.4.3 Diskussion 108

7 Energietransfer zwischen NCs und Cy3 bei tiefen Temperaturen 117
7.1 Spektren von NCs und Cy3 bei 5 K 118
7.2 Temperaturabhängige Punktdichte und -intensität 121
7.3 Dynamik einzelner EET-Paare bei tiefen Temperaturen 123
7.3.1 Polarisation 123
7.3.2 Zeitliche Fluktuationen der spektralen Position 124
7.4 Diskussion 126

8 Zusammenfassung und Ausblick 131

Literatur 135

A Anpassung der Zerfallskurve des Akzeptors 153

B Automatisierte Zählung von Fluoreszenzpunkten in Weitfeldbildern 155

Publikationsliste 158

Danksagung 159

Kapitel 1

Einleitung

Elektromagnetische Strahlung entsteht durch eine Fülle an Prozessen. Thermische Strahlung, am eindrücklichsten demonstriert durch Licht und Wärme der Sonne, ist nur einer davon. Auch der Übergang von Elektronen zwischen Atomorbitalen resultiert in der Emission von Strahlung. Prozesse wie Bremsstrahlung und Synchrotronstrahlung produzieren elektromagnetische Wellen über einen weiten Spektralbereich. Seit den 1960er Jahren gelingt die Erzeugung von Strahlung in Lasersystemen [1]. So unterschiedlich diese Prozesse auch wirken – sie alle basieren auf ein und demselben Phänomen: der Beschleunigung geladener Teilchen. Eine derartige Beschleunigung geschieht im thermischen Strahler durch Stoß von Elektronen – und das umso heftiger, je heißer der Strahler. Der Atomübergang ist assoziiert mit einer Dipolschwingung des Elektrons [2]. Bremsstrahlung trägt die Relevanz der beschleunigten Bewegung bereits in ihrem Namen.

Trotz dieses fundamentalen, gemeinsamen Entstehungsprinzips trägt sich ausbreitende Strahlung Information über die konkreten Umstände ihrer Entstehung. Ein offensichtliches Beispiel ist die Gestalt des Spektrums der Strahlung. Auch wenn etwa Infrarotstrahlung durch alle oben genannten Quellen erzeugt werden kann, lässt sich der Entstehungsprozess über die Breite des Spektrums eingrenzen. Das breite Spektrum eines thermischen Strahlers wird sich von der schmalen Linie eines Atomübergangs unterscheiden.

Es gibt jedoch weitere, subtilere Eigenschaften von elektromagnetischer Strahlung als das auftretende Spektrum. Hier ist die Rede von der Photonenstatistik des Strahlungsfeldes. Photonenstatistik bezieht sich auf die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Anzahl an erzeugten Photonen innerhalb eines gegebenen Zeitintervalles. Unter der Annahme unabhängig voneinander entstehender Photonen wird hier die Poisson-Verteilung erwartet. Die Standardabweichung der Poisson-Verteilung ist die Wurzel des zeitlichen Mittels der Photonenzahl. Diese Statistik charakterisiert beispielsweise das Emissionsverhalten eines Lasers. Die Standardabweichung der Photonenzahl pro Zeitintervall eines Photonenstroms kann diejenige der Poisson-Statistik jedoch auch übersteigen. Die Photonen werden dann also unregelmäßiger erzeugt als erwartet: Wird zum Zeitpunkt t ein Photon detektiert,

fällt die Wahrscheinlichkeit, zum Zeitpunkt $t + \Delta\tau$ ein weiteres Photon zu detektieren mit steigendem $\Delta\tau$. Hier spricht man von einer Super-Poisson-Statistik beziehungsweise von Bunching[1]. Als anschauliches Beispiel für das Auftreten von Super-Poisson-Statistik soll hier die Anzahl an Tastaturanschlägen beim Verfassen einer Abschlussarbeit genannt werden. Nach dem Drücken einer Taste besteht die erhöhte Wahrscheinlichkeit für das Folgen weiterer Anschläge, schließlich muss das Wort bzw. der Satz beendet werden. Zwischen den Sätzen erstrecken sich dann teilweise langanhaltende Perioden ohne Anschlag. Diese Verhalten ist auch zu finden, wenn die Photonenstatistik einer einzelnen Mode eines thermischen Strahlers betrachtet wird [3]. Auch Synchrotronstrahlung identifiziert sich durch eine Super-Poisson-Statistik, jedoch mit einer gegenüber der Wärmestrahlung messbar unterschiedlichen Verteilung [4].

Wenn in thermischen Quellen Licht erzeugt wird, dessen Photonen zeitlich unregelmäßiger verteilt sind, als aufgrund der Poisson-Statistik zu erwarten wäre, stellt sich die Frage, ob auch das Gegenteil möglich ist: existieren Photonenströme, die regelmäßiger auftreten, als durch die Poisson-Statistik gegeben?

Innerhalb der klassischen Physik müsste diese Frage mit Nein beantwortet werden. Im Folgenden wird der eingangs erwähnte Prozess der Strahlungsemission durch einen atomaren Übergang näher betrachtet. Im Unterschied zur beschleunigten Bewegung eines freien Elektrons, handelt es sich hier um einen rein quantenmechanischen Prozess, bei dem maximal ein Photon erzeugt werden kann. Während der Lebensdauer des angeregten Zustandes kann kein weiteres Photon erzeugt werden. Dieses Verhalten wird als Photonen-Antibunching bezeichnet und ist mit einer Statistik assoziiert, deren Standardabweichung geringer ist als die der Poisson-Statistik. Entsprechend ist hier auch von einer Sub-Poisson-Statistik die Rede. Photonenströme mit unterschiedlichen statistischen Eigenschaften sind in Abbildung 1.1 exemplarisch dargestellt.

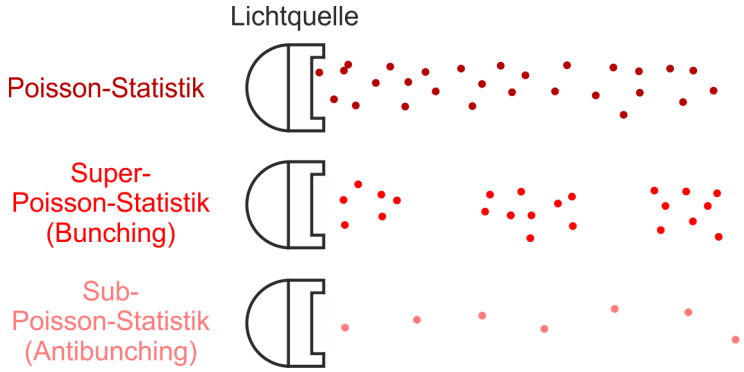


ABBILDUNG 1.1: Veranschaulichung der zeitlichen Verteilung von Photonen (Punkte), die mit unterschiedlichen Photonenstatistiken von einer Lichtquelle emittiert werden.

[1] engl. für „Bündel“. Photonen treten nicht gleichmäßig, sondern in Bündeln auf.

Der erste reale Nachweis von Emission entsprechend einer Sub-Poisson-Statistik gelang Kimble et al. 1977 [5]. In diesem Experiment wurde ein Strahl an Natriumatomen optisch angeregt und an einer Messapparatur zur Detektion ihrer Fluoreszenz vorbeigeleitet. Diese Messapparatur[2] nach Robert Hanbury Brown und Richard Q. Twiss bestimmt die oben erwähnte Wahrscheinlichkeit der Erzeugung zweier Photonen mit dem Zeitabstand $\Delta\tau$ [6]. Für den Strahl einzelner Natriumatome stellten Kimble et al. also fest, dass diese Wahrscheinlichkeit für $\Delta\tau$ kleiner der Lebensdauer einer atomaren Anregung niedriger war als für zufällige Ereignisse [5]. Derselbe Effekt konnte später an einem einzigen Atom nachgewiesen werden, das in einer Atomfalle festgehalten wurde [7].

Das erste komplexere System, bei dem eine Sub-Poisson-Statistik beobachtet werden konnte, war ein einzelnes Pentacen-Molekül [8]. Dieses Molekül besteht aus vielen Atomen, trotzdem zeigt seine Emission auf der Zeitskala der Lebensdauer einer Anregung eine Sub-Poisson-Statistik, denn es kann nur eine einzige optische Anregung gleichzeitig tragen. Systeme mit derartiger, nichtklassischer Photonenstatistik werden auch als Quantenemitter bezeichnet. Abbildung 1.2 zeigt qualitativ die für ein solches Molekül gefundene Häufigkeit für Zeitabstände

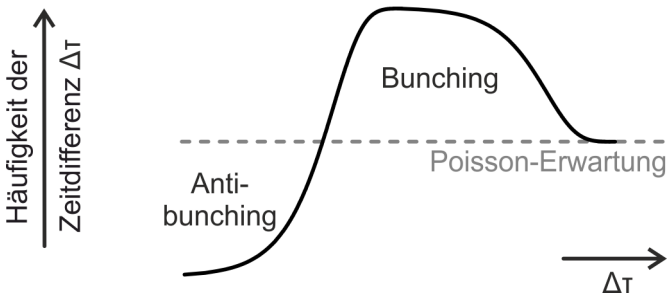


ABBILDUNG 1.2: Wahrscheinlichkeit für die Emission von zwei Photonen in Abhängigkeit ihres Zeitabstandes für ein einzelnes Molekül, das einen Dunkelzustand besitzt.

zwischen Photonenpaaren. Während die Kurve zunächst unterhalb dem Erwartungswert für Poisson-Statistik liegt, zeigt sich bei mittleren Zeitdifferenzen $\Delta\tau$ Super-Poisson-Statistik und nähert sich erst bei langen Differenzen der Poisson-Statistik an. Auf der Zeitskala, bei der Super-Poisson-Statistik vorliegt, treten die emittierten Photonen also wieder in „Paketen“ auf. Bei Pentacen sind die so nachgewiesenen Pausen in der Emission auf einen Dunkelzustand zurückzuführen [8]. Derartige Bunching-Signaturen können aber auch etwa durch Diffusion von Molekülen aus dem Detektionsbereich verursacht werden [9–11]. Die Auswertung der Photonenstatistik auf verschiedenen Zeitskalen liefert also weit mehr Information

[2] Die genaue Funktionsweise dieses Messaufbaus wird später im Detail behandelt, da sie für diese Arbeit von großer Bedeutung ist.

als nur die Unterscheidung zwischen klassischer und nichtklassischer Natur der Photonenerzeugung. Sie lässt sich im Hinblick auf die konkreten Eigenschaften des Systems wie etwa Dunkelzustände und im Hinblick auf dessen Umgebung interpretieren.

Neben einzelnen Atomen und Molekülen [12] tritt Antibunching auch in anderen Systemen auf. Hierzu zählen etwa Farbzentren in Diamant [13] sowie Fehlstellen in Monolagen verschiedener TMDCs[3] [14, 15]. Doch auch größere Systeme wie Kohlenstoffnanoröhren [16], konjugierte Polymerketten [17, 18] und Quantenpunkte [19, 20] können Antibunching zeigen. Breites Interesse wecken diese Systeme aufgrund ihrer Anwendungsmöglichkeiten als Einzelphotonenquellen für kryptographische Verfahren [21, 22]. Im Kontext der Grundlagenforschung an lumineszierenden Systemen stellt das Auftreten von Antibunching ein Indiz für das Vorliegen eines einzelnen Emitters, beispielsweise eines einzelnen Moleküls dar. Dies ist häufig eine wichtige Voraussetzung für die Interpretation anderer Messgrößen im Hinblick auf die Photophysik des Systems [23, 24]. In der vorliegenden Arbeit werden die photophysikalischen Eigenschaften unterschiedlicher Quantenemitter betrachtet. Änderungen in diesen Eigenschaften durch Manipulation verschiedener Parameter liefern Information sowohl über diese Systeme als auch über ihre Umgebung.

Das erste betrachtete System ist ein Molekül mit definierter, ringförmiger Geometrie und einer Größe von etwa 6 nm im Durchmesser. Die Probe dieses Moleküls besitzt hohe Monodispersität wurde in der Gruppe von Prof. Höger in Bonn synthetisiert. Die wohldefinierte Struktur des Moleküls und seine – im Gegensatz etwa zu einer Polymerkette – erwartbar homogenen optischen Eigenschaften erlauben es, die in Fluoreszenzmessungen auf Einzelmolekülebene zugänglichen Observablen im Hinblick auf die Umgebung des Moleküls zu interpretieren.

In vielen Anwendungen organischer Halbleiter spielt die Probenmorphologie, das heißt die räumliche Geometrie der π-konjugierten Spezies sowie deren Verteilung in der sie beherbergenden Schicht, eine wichtige Rolle. In organischen Leuchtdioden beispielsweise ist die Orientierung des Übergangsdipols von entscheidender Bedeutung. Der Übergangsdipol ist, wie später genauer ausgeführt wird, mit der Geometrie des Moleküls verknüpft und definiert die Polarisation der emittierten Strahlung. Liegt dieser Dipol parallel zur Oberfläche des Bauteils, so erfolgt die Auskopplung des erzeugten Lichtes am effizientesten. Bei senkrechter Ausrichtung des Übergangsdipols wird ein Großteil der erzeugten Dipolstrahlung in flachem Winkel zur Oberfläche emittiert und bleibt so durch Totalreflexion im Bauteil gefangen [25–27].

Auch bei Einzelmolekülmessungen ist die Kenntnis des Übergangsdipols von

[3] engl.: **T**ransition **m**etal **di**chalcogenides, Übergangsmetall-Dichalcogenide

Bedeutung [28]. So hängt beispielsweise die Position der gemessenen Punktspreizfunktion[4] eines isolierten Dipols im Weitfeld von dessen Polarisationsrichtung ab. Dies kann insbesondere bei superauflösenden Messungen zu Artefakten führen, wenn die Farbstoffe nicht frei drehbar, sondern in unbekannter Richtung eingefroren sind [28]. Doch nicht nur bei isolierten Emittern beeinflusst die molekulare Orientierung optische Eigenschaften: Wie in Kapitel 2.2.2 ausgeführt wird, ist beispielsweise in multichromophoren Systemen die Rate des Energietransfers abhängig von der relativen Orientierung der beteiligten Chromophore [29].

Die Beschaffenheit einer Probe mit optisch aktiven Molekülen ist in Einzelmolekülmessungen also von großer Bedeutung. Es konnte gezeigt werden, dass die Photolumineszenzintensität und die Anregungsanisotropie des Ringmoleküls Aufschluss über die Morphologie der Probe gibt. Konkret wird die Position der Moleküle im Film und deren Orientierung betrachtet. Außerdem zeigt sich, dass durch Manipulation der Probenmorphologie wiederum die Photolumineszenzeigenschaften des Moleküls beeinflusst werden können [30].

Im fünften Kapitel der Arbeit wird das halbleitende Polymer MEH-PPV betrachtet. Im Gegensatz zu den Ringmolekülen ist dieses System stark ungeordnet, das heißt, die räumliche Gestalt der einzelnen Polymerketten und damit ihre photophysikalischen Eigenschaften können sich stark voneinander unterscheiden. Die Spektroskopie an einzelnen Partikeln ermöglicht hier – im Gegensatz zu Ensemblemethoden – die Auflösung von Heterogenität zwischen einzelnen Molekülen [31]. Diese Heterogenität lässt sich im Volumenmaterial, beispielsweise in der aktiven Schicht einer organischen Leuchtdiode, wegen Mittelungsprozessen nicht direkt auflösen [32]. Sie enthält jedoch wertvolle Informationen über die Funktionsweise des zu Grunde liegenden Materials, die zur Entwicklung und Verbesserung von Bauteilen aus diesen Materialien beitragen können. In den photophysikalischen Eigenschaften tritt Heterogenität nicht nur von Molekül zu Molekül auf, sondern drückt sich auch durch veränderliche Dynamik der Photolumineszenz eines einzelnen Partikels über die Zeit aus.

Derartige, zeitliche Heterogenität wird im fünften Kapitel am Beispiel der Photophysik des Polymers MEH-PPV betrachtet. Die beobachtete Dynamik wird im konkreten Fall durch die Änderung des Ladungszustandes des Moleküls ausgelöst. Im Kontext von Bauteilen aus Polymeren spielen Ladungen naturgemäß eine wichtige Rolle [33–36]. In organischen Solarzellen werden optisch Anregungen erzeugt, die nach ihrer Dissoziation als Elektron und Loch zu den jeweiligen Elektroden geleitet werden müssen, bevor sie das organische Material verlassen. In organischen Leuchtdioden hingegen werden die beiden Ladungen über Elektroden injiziert, und befinden sich bis zu ihrer paarweisen Rekombination in der optisch aktiven Schicht. Die optisch aktive Schicht einer roten, organischen Leuchtdiode

[4] Als Punktspreizfunktion wird hier die beugungsbegrenzte Abbildung eines punktförmigen Emitters auf der Kamera bezeichnet.

kann aus MEH-PPV gebildet werden. In diesem Kapitel wird also untersucht, wie sich die Photophysik eines einzelnen MEH-PPV-Moleküls durch Injektion einer positiven Ladung verändert. Hier geschieht die Injektion einerseits durch einen zufälligen Prozess, bei dem eine Ladung aus der Umgebung von der Polymerkette aufgenommen wird. Andererseits werden Ladungen deterministisch über eine Kondensatorstruktur auf Polymerketten aufgebracht. Es zeigt sich, dass sich die Photonenstatistik sowie die Lebensdauer des angeregten Zustandes, die spektrale Position der Emission und die Intensität der Photolumineszenz durch den Einfluss einer Ladung auf der Polymerkette ändern [37]. Diese Änderungen durch Manipulation des Ladungszustandes lassen sich im Hinblick auf die Struktur interpretieren, die eine derartige MEH-PPV-Kette in einer Gastmatrix annimmt.

Die betrachteten MEH-PPV-Moleküle sind weitaus größer als beispielsweise die Ringmoleküle. Sie bestehen jeweils aus etwa einhundert photophysikalischen Einheiten. In einem derartigen System können folglich bis zu einhundert Anregungen gleichzeitig erzeugt werden. Intuitiv wäre hier zu erwarten, dass sich die Anzahl an gleichzeitig emittierten Photonen zwischen Null und Einhundert bewegt. In diesem Fall könnte nicht die Rede sein von der Emission einzelner Photonen und die Photonenstatistik würde der Poisson-Verteilung folgen. Trotzdem zeigen die Moleküle Sub-Poisson-Statistik. Dies lässt sich durch augerähnliche Prozesse erklären, bei denen Energie zwischen den photophysikalischen Einheiten ausgetauscht wird, wobei Anregungen sich gegenseitig auslöschen [38]. Derartige Energietransferprozesse spielen nicht nur in konjugierten Polymeren eine wichtige Rolle [39]. Sie finden in den Lebenswissenschaften auch Anwendung als „Lineal“, wo die Effizienz des Energietransfers zwischen zwei Farbstoffen im Hinblick auf deren Abstand ausgewertet werden kann, um die Faltung beispielsweise von Proteinen zu betrachten [40]. Doch Energietransfer spielt auch in der Natur eine überragende Rolle, beispielsweise in der Photosynthese. Es ist jedoch schwierig, in ungeordneten Systemen wie MEH-PPV Aussagen über die Eigenschaften des Energietransfers selbst zu erzielen. Die Vielzahl an in ihren Eigenschaften unterschiedlichen photophysikalischen Einheiten des Polymers verhindert es, den Energietransfer direkt sichtbar zu machen und einzelnen Einheiten zuzuordnen. Deshalb wird im Folgenden ein definierteres System betrachtet, das den direkteren Nachweis von Energietransfer möglich macht und erlaubt zu betimmen, wie sein Einfluss die entstehende Photolumineszenz der einzelnen Bestandteile manipuliert.

In Kapitel sechs wird der Energietransfer zwischen Perowskit-Nanokristallen und einzelnen Molekülen aus der Klasse der Cyaninfarbstoffe untersucht. Die Eigenschaften von halbleitenden Nanokristallen unterscheiden sich stark vom zu Grunde liegenden Volumenmaterial. Liegt die Ausdehnung der Nanokristalle im Bereich unter 10 nm, hängt die Höhe der Bandlücke stark von der Größe des Partikels ab, was sie über einen breiten Spektralbereich einstellbar macht [41]. Da hier

die Elektronen effektiv in null Dimensionen eingeschränkt werden, spricht man auch von Quantenpunkten. Diese gezielte Abstimmbarkeit der Bandlücke durch bloßes Anpassen der Größe eines Nanokristalls stellt einen Vorteil gegenüber π-konjugierten Molekülen dar. Außerdem ist das Volumen eines Nanokristalls im Allgemeinen größer als das von Molekülen, was ein höheres Absorptionsvermögen mit sich bringt [42]. So fanden Bleisulfid-Quantenpunkte (PbS) schon vor über 2000 Jahren Anwendung bei der Färbung von Haaren [43]. Dank intensiver Forschung gelingt mittlerweile die Synthese von in ihrer Form, Größe und Zusammensetzung wohldefinierten Quantenpunkten in Lösung, welche als kolloidale Quantenpunkte bezeichnet werden [44, 45]. Diese in ihrer Geometrie und daher in ihren optischen Eigenschaften homogenen Partikel sind vielversprechend für die Anwendung in Bauteilen wie etwa Solarzellen [46].

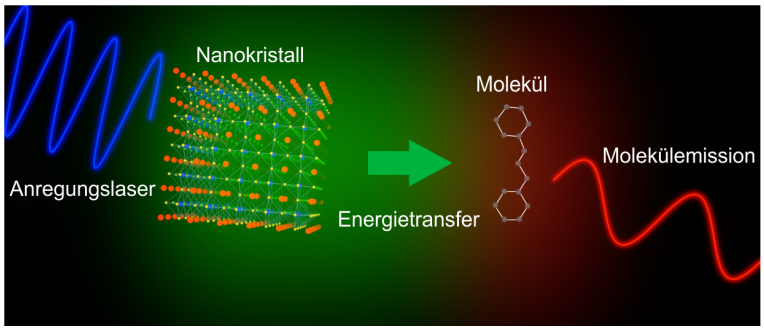


ABBILDUNG 1.3: Anschauliche, nicht maßstäbliche Darstellung des Energietransfers zwischen einem Nanokristall und einem stilisierten Molekül. Der Nanokristall wird zunächst mittels eines Lasers angeregt (blau) und überträgt dann die Anregungsenergie auf ein Farbstoffmolekül (grün). Dieses emittiert schließlich Photolumineszenz (rot).

Wegen ihrer Anwendung als Absorber in Solarzellen liegt es nahe, dass halbleitende Nanokristalle auch geeignet sind, als Antenne zu fungieren, die ihre Energie an ein sogenanntes Akzeptormolekül abgibt. Der Nanokristall heißt dann als energiespendendes System Donator. Dieser Prozess ist in Abbildung 1.3 schematisch dargestellt. Derartige Experimente wurden bereits mit verschiedenen Quantenpunkten und Farbstoffmolekülen durchgeführt, wobei Förster-Resonanzenergietransfer (FRET) als relevanter Transfermechanismus identifiziert wurde [47–52]. Hier erweckte zunächst die gegenüber molekularen Donatoren höhere Stabilität von Nanokristallen die Hoffnung, die bereits genannte Anwendung als Lineal zu verbessern [48]. Des Weiteren besitzen Nanokristalle im Vergleich zu Farbstoffmolekülen schmälere Emissionlinien ohne ausgeprägte vibronische Progression [53], was die Maximierung des für FRET notwendigen spektralen Überlapps zwischen Donator-Emission und Akzeptor-Absorption erhöht, ohne starke Donatoremission im Spektralbereich der Akzeptoremission zu erzeugen [49]. Auch die spektral breite Absorption von Nanokristallen bietet gegenüber

Farbstoffen den Vorteil, dass weitab von der Absorption des Akzeptormoleküls angeregt werden kann [49]. In einem nächsten Schritt betrachteten Becker et al. die Abhängigkeit des Energietransfers zwischen CdSe-Nanokristallen und Farbstoffmolekülen vom Emissionsspektrum des Nanokristalls [52]. Durch den Einfluss eines externen elektrischen Feldes über den Stark-Effekt gelang so das deterministische Schalten des Transferprozesses. Des Weiteren wurde die Dynamik des Energietransfers näher bestimmt. So betrachteten Soujon et al. in zeitaufgelösten Messungen den Energietransferprozess und bestimmten als Zeitskala für den Energietransfer einige Nanosekunden [51]. Melnikau et al. wiesen 2018 nach, dass bei über Energietransfer angeregten Farbstoffen Antibunching beobachtet werden kann [54]. An diese Arbeiten, die sich mit der zugrundeliegenden Dynamik des Energietransfers beschäftigen, wird in der vorliegenden Arbeit angeknüpft.

In den vergangenen zwanzig Jahren erzeugten Quantenpunkte auf Perowskitbasis erhebliches Interesse in der Grundlagenforschung [55]. Der Name Perowskit bezeichnet hier die zu Grunde liegende Perowskit-Kristallstruktur, die aus einer Vielzahl an unterschiedlichen elementaren Bestandteilen aufgebaut werden kann. Dies macht die Perowskite zu einer äußerst vielseitigen Materialklasse. Darüber hinaus zeichnen sich Perowskite durch eine hohe Toleranz gegenüber Oberflächendefekten [56] und hohe Quantenausbeute der Fluoreszenz [57] aus. Aufgrund ihrer optischen und elektronischen Eigenschaften konnten innerhalb weniger Jahre perowskitbasierte Solarzellen mit bemerkenswerten Konversionseffizienzen jenseits der 20 % hergestellt werden [58]. Diese hohen Konversionseffizienzen sind teilweise auf die hohe Absorptionsfähigkeit von Perowskiten zurückzuführen [59]. Daher sind auch Perowskit-Nanokristalle hervorragend geeignet, als Antenne für Energietransferexperimente zu fungieren.

Bei derartigen Donator-Akzeptor-Systemen ergeben sich die Eigenschaften von Absorption und Emission aus der Photophysik zweier unterschiedlicher Bestandteile. So kann beispielsweise die Emissionsfarbe durch Austausch des Akzeptormoleküls beeinflusst werden, ohne Einfluss auf das Absorptionsspektrum des Donator-Akzeptor-Paares zu nehmen. In dieser Arbeit werden also Perowskit-Nanokristalle mit Farbstoffmolekülen kombiniert. Die photophysikalischen Eigenschaften von reinem Perowskit beziehungsweise reinem Farbstoff werden dann mit den Eigenschaften des kombinierten Perowskit-Farbstoff-Paares verglichen. Es wird gezeigt, dass sich Änderungen in einer Vielzahl an Eigenschaften, angefangen bei der Photolumineszenzintensität, über die Photonenstatistik bis hin zu auftretenden Dunkelzuständen ergeben [60].

Im siebten Kapitel schließlich werden temperaturabhängige Messungen an den Energietransferproben aus Nanokristallen und Farbstoffen diskutiert. Wie bereits erwähnt, gilt als relevanter Energietransferprozess in derartigen Systemen FRET, was als Resonanzbedingung den Überlapp des Emissionsspektrums des Donators mit dem Absorptionsspektrum des Akzeptors erfordert. Im Falle des

Energietransfers zwischen CdSe und einem Farbstoffmolekül zeigten Becker et al., dass ein entsprechender Zusammenhang zwischen diesem Überlapp und der Transfereffizienz besteht [52], indem sie die Donatoremission über den Stark-Effekt um fast 10 nm verschoben. Derart große Stark-Verschiebungen sind in Perowskit-Nanokristallen bislang nicht realisiert worden [61]. Deshalb wird in dieser Arbeit ein alternativer Ansatz gewählt. Durch Abkühlen der Proben auf Temperaturen um 5 K ist eine Verringerung der spektralen Breite der Absorptions- und Emissionsspektren von Donator und Akzeptor zu erwarten [31]. Durch Änderung der Temperatur sollte sich also der Überlapp zwischen Emission des Donators und Absorption des Akzeptors manipulieren lassen. Die so gewonnenen Ergebnisse lassen sich im Hinblick auf den Mechanismus des Energietransfers interpretieren [62].

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

Grundlage der optischen Spektroskopie ist die Wechselwirkung von Materie mit Licht. Im folgenden Kapitel wird daher auf die Absorption, die Natur des angeregten Zustands und die Emission von Licht in kristallinen Halbleitern sowie in halbleitenden organischen Molekülen eingegangen. Des Weiteren werden die wichtigsten Wechselwirkungsprozesse von Anregungen dieser Systeme behandelt.

2.1 Halbleitende Quantenpunkte

2.1.1 Entstehung halbleitender Eigenschaften

In halbleitenden Materialien basiert die Wechselwirkung mit Licht, also Absorption und Emission von Photonen, auf der Zustandsänderung von Elektronen im Material. Der Übergang des Elektrons erfolgt hierbei zwischen energetisch erlaubten Bereichen, die als Bänder bezeichnet werden [63, 64]. In konventionellen Halbleitern basiert die Existenz dieser Bänder auf der Periodizität des Coulombpotentials der Atomrümpfe des Materials:

$$V(\boldsymbol{r}) = V(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{R}).$$

Hier bezeichnet $\boldsymbol{R}$ die Gitterperiodizität und $\boldsymbol{r}$ die Raumkoordinate. Die erlaubten Zustände Ψ eines einzelnen Elektrons lassen sich durch Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung

$$\big(-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(\boldsymbol{r})\big)\Psi(\boldsymbol{r}) = E\Psi(\boldsymbol{r})$$

bestimmen. Hier bezeichnet $\hbar$ das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum, m die Elektronenmasse, Δ den Laplace-Operator und E den Energieeigenwert zur Eigenfunktion $\Psi(\boldsymbol{r})$.

Nach dem Bloch-Theorem nimmt die Lösung eines einzelnen Elektrons im periodischen Potential die Form

$$\Psi_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = e^{i\boldsymbol{k}\boldsymbol{r}} u_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) \tag{2.1}$$

mit

$$u_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r}) = u_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{R})$$

an. Der Term $u_{n\boldsymbol{k}}(\boldsymbol{r})$ besitzt also dieselbe Periodizität wie das Potential $V(\boldsymbol{r})$ [65]. Für jeden Wellenvektor $\boldsymbol{k}$ existieren demnach mehrere Lösungen der Schrödingergleichung, die mit n indiziert und als Bänder bezeichnet werden. Jedes Band wird hierbei beschrieben durch seine Energiefunktion $E_n(\boldsymbol{k})$.

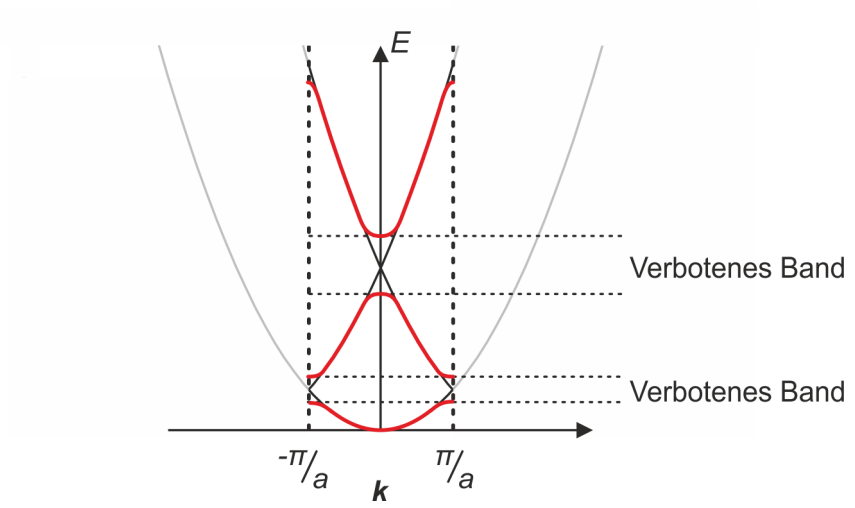


ABBILDUNG 2.1: Dispersionsrelation eines Elektrons im schwachen, periodischen Potential: Die parabolische Dispersion eines freien Elektrons ist als graue Kurve dargestellt. Durch die Periodizität der Wellenfunktion genügt es, die Darstellung auf die erste Brillouin-Zone (Bereich zwischen $\frac{-\pi}{a}$ und $\frac{\pi}{a}$) zu reduzieren. Hierzu werden Äste der Parabel außerhalb der Brillouin-Zone durch Verschieben um reziproke Gittervektoren in die erste Brillouin-Zone gebracht. Die reduzierte Darstellung ist schwarz dargestellt. Schließlich entsteht durch Coulombwechselwirkung an der Grenze der Brillouin-Zone eine Bandverbiegung und somit die Energielücke, in der keine besetzbaren Zustände existieren. Die resultierende Bandstruktur ist in Rot dargestellt.

Wie in Abbildung 2.1 dargestellt, folgt im Grenzfall eines freien Elektrons hingegen die Dispersionsrelation

$$E_{\boldsymbol{k}} = \frac{\hbar^2}{2m}\boldsymbol{k}^{\boldsymbol{2}}.$$

Es lässt sich zeigen, dass die Bloch-Funktionen 2.1 invariant unter Addition eines reziproken Gittervektors sind. Das heißt, sie besitzen die Periode $\frac{2\pi}{a}$, wobei a die Gitterkonstante im Realraum bezeichnet. Die Bandstruktur im Halbleiter wird also durch den Bereich $k = -\frac{\pi}{a}...\frac{\pi}{a}$, das heißt durch die erste Brillouin-Zone, vollständig beschrieben. An den Grenzen der Brillouin-Zone ergeben sich als Bloch-Lösungen die beiden propagierenden Wellen $\Psi_{\frac{\pi}{a}}$ und $\Psi_{\frac{-\pi}{a}}$. Diese lassen sich zu

zwei stehenden Wellen $\Psi^{+}_{\frac{\pi}{a}} = \Psi_{\frac{\pi}{a}} + \Psi_{\frac{-\pi}{a}}$ und $\Psi^{-}_{\frac{\pi}{a}} = \Psi_{\frac{\pi}{a}} - \Psi_{\frac{-\pi}{a}}$ superponieren. Eine dieser Superpositionen konzentriert die Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei den Atomrümpfen, während die andere ihr Maximum zwischen den Atomrümpfen besitzt. So entspricht eine der Lösungen durch Coulombwechselwirkung einer niedrigeren Energie, während die Energie der anderen Lösung höher liegt [66]. Der resultierende „verbotene“ Energiebereich wird als Bandlücke bezeichnet. Das höchste besetzte Band unterhalb der Bandlücke wird als Valenzband, das niedrigste unbesetzte Band oberhalb der Bandlücke als Leitungsband bezeichnet. Die Entstehung der Bandlücke ist am Beispiel der Bandstruktur des Elektrons im Grenzfall eines schwachen Potentials in Abbildung 2.1 skizziert.

Aufgrund der Tatsache, dass Elektronen der Fermi-Dirac-Statistik folgen, lassen sich die Bänder nur mit einer endlichen Anzahl an Elektronen füllen. Bei Raumtemperatur genügt die thermische Anregung nur, um wenige Elektronen vom Valenz- ins Leitungsband zu befördern, so dass das Valenzband fast vollständig besetzt und das Leitungsband fast gänzlich unbesetzt ist.

Unter Berücksichtigung der Bandstruktur lassen sich Halbleitermaterialien in zwei Klassen kategorisieren: Bei direkten Halbleitern befindet sich das Minimum des Leitungsbandes in der Bandstruktur am selben $\boldsymbol{k}$-Punkt wie das Maximum des Valenzbandes. Ein indirekter Halbleiter liegt vor, wenn diese Bedingung nicht erfüllt ist. Die Natur der Bandlücke hat herausragende Bedeutung für die Wechselwirkungseigenschaften des Halbleiters mit Licht, wie im folgenden Kapitel im Detail erläutert wird.

2.1.2 Optische Anregungen in Halbleitern

Trifft ein Photon ausreichender Energie auf einen Halbleiter, kann ein negativ geladenes Elektron unter Absorption des Photons vom Valenzband ins Leitungsband gehoben werden. Die im Valenzband zurückbleibende, unbesetzte Fehlstelle wird als Loch bezeichnet und besitzt positive Ladung. Das Leitungsbandelektron und das Valenzbandloch bleiben durch die Coulombwechselwirkung aneinander gebunden und bilden zusammen ein Exziton (siehe Abbildung 2.2a). Die Energie des Exzitons ist um seine Bindungsenergie niedriger als die eines isolierten Leitungsbandelektrons. Deshalb genügt schon ein Photon mit der Energie $h\nu = E_g - E_b$ der Anforderung ausreichender Energie, wobei ν der Frequenz des Photons, E_g der Höhe der Bandlücke und E_b der Bindungsenergie von Elektron und Loch entspricht. Des Weiteren muss beim Übergang der Energie von einem Photon in ein Exziton der Gesamtimpuls erhalten bleiben. Wegen des geringen Impulses eines Photons ist die Absorption des Photons also nur bei direkten Bandübergängen ohne Weiteres möglich.

Exzitonen lassen sich in zwei Klassen unterteilen: In Materialien mit geringer Dielektrizitätskonstante ist die Coulombwechselwirkung zwischen Elektron und Loch stark (im Bereich bis 1 eV) und ihr Abstand voneinander gering [67]. Auch

wenn das Exziton sich im Kristallgitter bewegen kann, lokalisieren beide Ladungsträger also stets am selben Atom. Solche Exzitonen werden Frenkel-Exzitonen genannt. Frenkel-Exzitonen können beispielsweise in Kohlenstoffnanoröhrchen auftreten und sind generell in organischen Halbleitern zu finden.

In Materialien mit größerer Dielektrizitätskonstante kann der Aufenthaltsort von Elektron und Loch wesentlich schwächer korreliert sein. Während sie immer noch aneinander gebunden bleiben, kann ihr Abstand hier einige Gitterkonstanten betragen und ihre Bindungsenergie liegt im Bereich von hundertstel Elektronenvolt (siehe Abbildung 2.2b). Diese Wannier-Mott Exzitonen dominieren in vielen Halbleitermaterialien, zum Beispiel in Galliumarsenid und Silizium [66]. Ihre Mobilität im Kristallgitter übersteigt üblicherweise diejenige von Frenkel-Exzitonen.

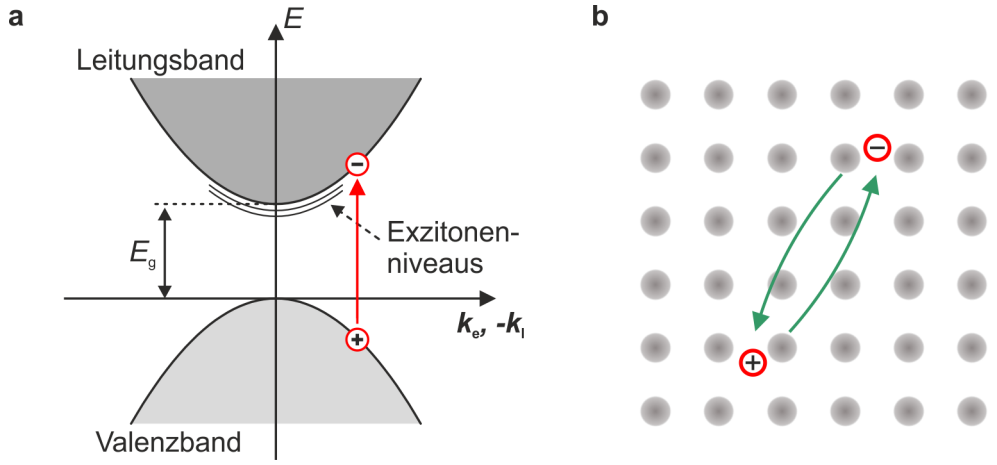


ABBILDUNG 2.2: (a) Darstellung eines Exzitons in der Bandstruktur. Das Valenzband und das Leitungsband sind in parabolischer Näherung dargestellt. Die Kanten beider Bänder sind durch die Bandlücke E_g voneinander getrennt. Unterhalb der Leitungsbandkante existieren Exzitonenniveaus, die gegenüber dem freien Elektron und Loch um deren Bindungsenergie zu niedrigerer Energie verschoben sind. Beim Absorptionsprozess wird ein Elektron vom Valenzband ins Leitungsband angehoben (roter Pfeil). Die Darstellung wurde der Referenz [63] nachempfunden. (b) Darstellung eines Wannier-Mott Exzitons im Realraum. Die grau gezeichneten Gitteratome bilden einen Ausschnitt eines unendlich ausgedehnten Kristallgitters. Elektron und Loch sind über mehrere Gitterkonstanten delokalisiert, bleiben jedoch über die Coulombwechselwirkung aneinander gebunden (grüne Pfeile).

Die Situation zweier Teilchen entgegengesetzter Ladung, die über die Coulombkraft miteinander wechselwirken, erinnert an das Wasserstoffatom. In Anlehnung an das Bohrsche Atommodell wird daher der mittlere Abstand zwischen Elektron und Loch, also die Größe des Exzitons, als Exziton-Bohrradius a_B bezeichnet. Die bisher besprochene Herleitung von Energiebändern und die resultierenden Eigenschaften von Anregungen beziehen sich auf den Grenzfall eines unendlich ausgedehnten Kristallgitters. Abweichungen der Eigenschaften ergeben sich, wenn die Ausdehnung des Kristallgitters nur die Größenordnung von a_B erreicht. In diese Abweichungen wird im nächsten Abschnitt eingeführt.

2.1.3 Quantenpunkte

Die elektronischen und optischen Eigenschaften von Halbleitern sind neben dem Material, aus dem sie aufgebaut sind, und der Kristallstruktur, das heißt der Form des Gitterpotentials $V(\boldsymbol{r})$, abhängig von der Dimensionalität des betrachteten Systems. Der Grenzfall eines unendlich ausgedehnten, dreidimensionalen Gitters wurde in 2.1.1 behandelt. Abweichungen von diesen Eigenschaften, insbesondere bezüglich der Höhe der Bandlücke und der Entwicklung von kontinuierlicher hin zu diskreter Absorption, werden relevant bei zunehmender Einschränkung der Bewegungsfreiheit von Exzitonen [41, 68]. Dieses Quantisierungsphänomen kann in einer, zwei, oder in allen drei Raumdimensionen erreicht werden. Bei Quantisierung in allen drei Dimensionen spricht man von nulldimensionalen Systemen oder von Quantenpunkten.

Die Größe eines Exzitons im Halbleiter wird definiert durch seinen Bohrschen Radius a_B. Die Stärke der Quantisierung entlang einer Dimension kann in verschiedene Regime eingeteilt werden [69]. Besitzt das System die Ausdehnung L, so spricht man im Fall $L < a_B$ von starker Einschränkung. Hier ersetzen diskrete Exziton-Energiezustände die im Volumenmaterial kontinuierlichen Bänder und E_g ist stark abhängig von L. Besitzt der Kristall mit dem Bohrschen Radius vergleichbare Ausdehnung, spricht man von intermediärer Einschränkung. Hier ist die Bandlücke abhängig von L, die Exzitonenlinien sind jedoch deutlich verbreitert [70]. Im Regime $L > a_B$, der schwachen Einschränkung, nähern sich die elektronischen Eigenschaften denen des Volumenkristalls an.

Die in dieser Arbeit verwendeten Quantenpunkte bewegen sich im Regime der intermediären Einschränkung [71], das bedeutet, die Höhe der Bandlücke ist bereits abhängig von der Größe der Nanokristalle, es besteht jedoch noch ein breites Absorptionsspektrum.

2.1.4 Perowskite

In der vorliegenden Arbeit werden halbleitende Perowskite untersucht. Deshalb wird im Folgenden in dieses Materialsystem eingeführt.

Namensgebend für die Materialklasse der Perowskite ist das Mineral $CaTiO_3$, das 1839 vom preußischen Mineralogen Gustav Rose erstmals beschrieben wurde [72]. Dieser benannte das im Ural entdeckte Mineral nach dem russischen Mineralogen Lew Alexejewitsch Perowski als Perowskit. Verallgemeinert ist der zu Grunde liegende kristallographische Strukturtyp ABX_3, wobei A ein großes Kation, B ein kleineres Kation und X ein Anion bezeichnet. Seit der Entdeckung durch Rose werden alle Minerale, die in dieser Struktur vorliegen, in die Klasse der Perowskite eingeordnet. Abbildung 2.3a zeigt ein ideales, kubisches Perowskit-Kristallgitter. Zur detaillierteren Betrachtung zeigt Abbildung 2.3b einen Ausschnitt. Das A-Kation (rot) ist jeweils umgeben von BX_6 Oktaedern. Hierbei ist das B-Kation grün und das X-Anion blau dargestellt.

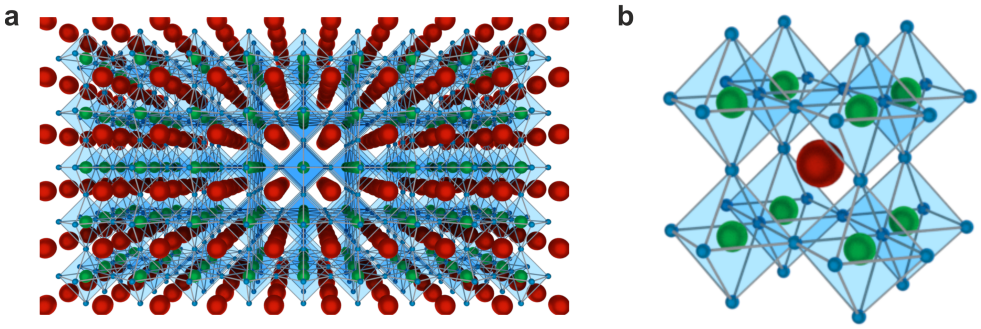


ABBILDUNG 2.3: (a) Darstellung der kristallographischen Struktur der Perowskit-Familie. (b) Vergrößerter Ausschnitt mit BX_6-Oktaedern, die um das A-Kation angeordnet sind. Das A-Kation ist in Rot, das kleinere B-Kation in Grün und das X-Anion in Blau dargestellt.

Zunächst beschränkte sich die Anwendung der Titan-Oxid Perowskite beispielsweise auf die Verwendung als Farbpigmente [73]. Erst mit der Entdeckung der Ferroelektrizität von $BaTiO_3$ Mitte der 1940er Jahre, über ein Jahrhundert nach Entdeckung des $CaTiO_3$, rückten die elektronischen Eigenschaften der Perowskite in den Fokus der Forschung [74].

Bereits zu diesem Zeitpunkt wuchs das Interesse an Blei-Halogenid-Perowskiten der Form $CsPbX_3$, wobei X eines der Halogene Chlor, Brom oder Iod bezeichnet. Diese konnten vollständig synthetisch in Lösung hergestellt werden [75] und fielen durch ihre intensiven Farben auf. Weitere bekannte Vertreter der Perowskit-Familie tragen als A-Kation Moleküle, beispielsweise MA[1] oder FA[2]. Sie sind heute unter den wichtigsten Vertretern der halbleitenden Perowskite [76].

Die enorme Vielfalt an unterschiedlich zusammengesetzten Perowskiten führt zu ebenso großer Flexibilität, was ihre elektronischen Eigenschaften angeht [77]. Die Zusammensetzung und die Eigenschaften des in dieser Arbeit verwendeten Perowskits werden in Abschnitt 3.5.3 näher behandelt.

2.2 Halbleitende Eigenschaften in Molekülen

Wie in Kapitel 2.1.1 ausgeführt, erlaubt das Auftreten eines periodischen Potentials in Kristallen die Ausbildung von halbleitenden Eigenschaften und somit die Manipulation von Elektronenzuständen durch Wechselwirkung mit Licht. Ähnliches kann auch in organischen Molekülen beobachtet werden [78]. Basis der organischen Chemie und für halbleitende Eigenschaften ihrer Erzeugnisse sind die Bindungseigenschaften von Kohlenstoffatomen. Im Folgenden wird die Bildung von Hybridorbitalen und deren Auswirkungen auf die Eigenschaften der Elektronen im Material genauer behandelt.

[1] Methylammonium
[2] Formamidinium

Ein isoliertes Kohlenstoffatom besitzt vier Valenzelektronen. Zwei dieser Elektronen befinden sich im 2*s*-Orbital, während die anderen beiden sich auf zwei der drei 2*p*-Orbitale verteilen. Die energetisch tiefer liegenden 1*s*-Elektronen sind nicht an den Bindungen beteiligt und tragen nicht zur halbleitenden Eigenschaft des Moleküls bei. Die Atomorbitale und deren Füllung sind in Abbildung 2.4 links dargestellt.

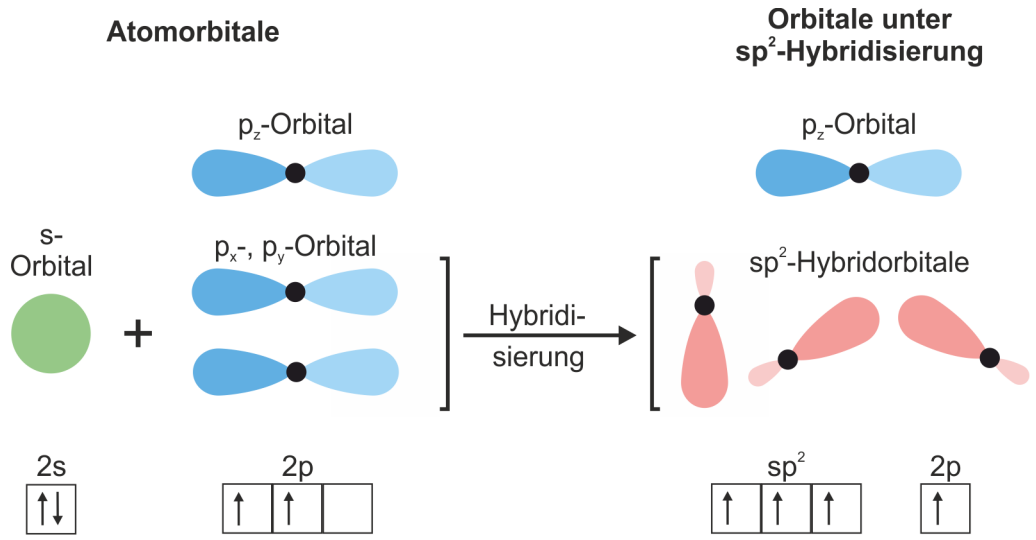


ABBILDUNG 2.4: Darstellung der Orbitalstruktur im Kohlenstoffatom ohne (links) und mit (rechts) Hybridisierung. Durch Hybridisierung mischen sich zwei der drei *p*-Orbitale (blau) mit dem *s*-Orbital und bilden drei sp^2-Hybridorbitale (rot). Es bleibt außerdem das p_z-Orbital, das an der Hybridisierung unbeteiligt ist. Unter den Orbitalen ist die jeweilige Besetzung durch einen Pfeil pro Elektron angedeutet.

Gehen Kohlenstoffatome Bindungen ein, so erfolgt die Bildung der kovalenten Bindung unter Überlagerung der ursprünglichen Atomorbitale zu sogenannten Hybridorbitalen. Abhängig von der Anzahl an beteiligten *p*-Orbitalen spricht man von *sp*-, sp^2- oder sp^3-Hybridisierung [79]. Bei der sp^2-Hybridisierung superponiert das 2*s*-Orbital mit zwei der drei *p*-Orbitalen. Da die Anzahl an Orbitalen durch Hybridisierung unverändert bleibt, besitzt das Atom dann drei sp^2-Hybridorbitale. Wie in Abbildung 2.5 oben dargestellt, liegen diese Orbitale in einer Ebene und bilden untereinander einen Winkel von 120°. Da die Gesamtenergie der Elektronen im hybridisierten Zustand höher ist als in den reinen Atomorbitalen, findet Hybridisierung nur unter Ausbildung einer Bindung statt, wenn also frei werdende Bindungsenergie zur Verfügung steht [38]. Jedes Atom trägt zu jeder dieser drei σ-Bindungen ein Elektron bei. Es bleibt also pro Kohlenstoffatom ein Valenzelektron, das das nicht an der Hybridisierung beteiligte p_z-Orbital besetzt. Die Struktur der Orbitale im sp^2-hybridisierten Atom sowie deren Besetzung ist in Abbildung 2.4 rechts dargestellt.

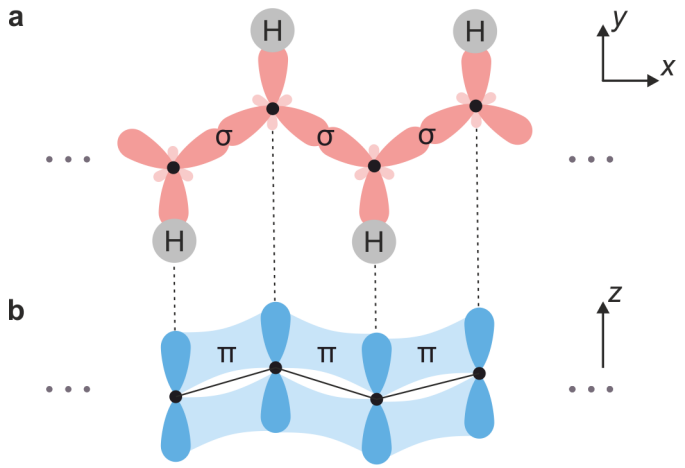


ABBILDUNG 2.5: Darstellung der Bindungsgeometrie einer sp^2-hybridisierten Kohlenstoffkette. Kohlenstoffatome sind als schwarze Punkte dargestellt. (a) Die Hybridorbitale (rot) liegen in einer Ebene und binden benachbarte Kohlenstoffatome und Wasserstoffatome (grau) aneinander. (b) Senkrecht zur Ebene der Hybridorbitale stehen die p_z-Orbitale (blau), die ihrerseits π-Bindungen eingehen. Die π-Elektronen sind für die photophysikalischen Eigenschaften der Moleküle verantwortlich. Sie sind vollständig oberhalb und unterhalb der Ebene der Kohlenstoffatome lokalisiert und ihre Aufenthaltswahrscheinlichkeit in der Ebene der Kohlenstoffatome verschwindet [38].

Dieses verbleibende p_z-Orbital steht senkrecht auf der Ebene der Hybridorbitale [80] (siehe Abbildung 2.5, unten). So können die beiden p_z-Orbitale benachbarter Kohlenstoffatome miteinander überlappen und ihrerseits eine Bindung eingehen. Hier spricht man von einer π-Bindung. Da die übrigen Valenzelektronen der beiden Atome in diesem bindenden Orbital Platz finden, spricht man vom HOMO[3]. Die Bindungsbildung der p_z-Orbitale führt zur energetischen Aufspaltung, es bildet sich also neben dem von den p_z-Elektronen beider Atome besetzten π-Orbital ein energetisch höher liegendes, unbesetztes π^*-Orbital. Hier spricht man vom LUMO[4].

In einer Kette an Kohlenstoffatomen liegen also alternierend Einfachbindungen (σ-Bindungen) und Doppelbindungen (σ- und π-Bindungen) vor. Ein derartiges System wird als π-konjugiert bezeichnet. Da die Position von Doppel- und Einfachbindungen nicht durch die atomare Struktur vorgegeben ist, sind die π-Elektronen über die gesamte Kette delokalisiert. Ein konjugierter Bereich eines Moleküls, der optisch angeregt werden kann, wird als Chromophor bezeichnet.

2.2.1 Elektronische und vibronische Übergänge im Molekül

In Abschnitt 2.2 wurde behandelt, wie sich in organischen Molekülen elektronische Energieniveaus in Form des vollständig besetzten HOMO und des unbesetzten LUMO ausbilden können. Zwischen HOMO und LUMO besteht eine Energielücke.

[3] engl.: **h**ighest **o**ccupied **m**olecular **o**rbital, höchstes besetztes Molekülorbital
[4] engl.: **l**owest **u**noccupied **m**olecular **o**rbital, niedrigstes unbesetztes Molekülorbital

Diese Situation erinnert stark an die in Abschnitt 2.1.1 diskutierten Bänder in konventionellen Halbleitern. Analog zu diesen kann auch in organischen Halbleitern Wechselwirkung mit Licht stattfinden. Mit Absorption eines Photons wird ein Elektron vom HOMO ins LUMO angehoben. Es resultiert ein gebundenes Elektron-Loch-Paar. Aufgrund der in den meisten Organika gegenüber konventionellen Halbleitern deutlich niedrigeren Dielektrizitätskonstante und der daraus resultierend höheren Coulomb-Wechselwirkung [81] ist diese Anregung weitaus stärker gebunden als im konventionellen Halbleiter und bildet ein Frenkel-Exziton [67]. Als inverser Prozess zur Absorption kann der Zerfall des angeregten Zustandes strahlend erfolgen, hier spricht man von Fluoreszenz.

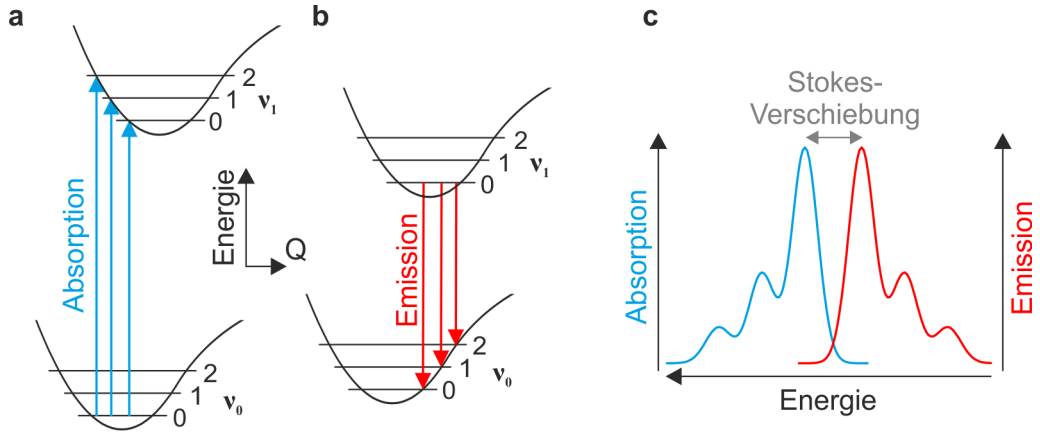


ABBILDUNG 2.6: Franck-Condon-Prinzip. (a) Gezeigt sind die Potentialkurven der Molekülschwingung für den Grundzustand (unten) und den ersten angeregten elektronischen Zustand (oben). Die relative Verschiebung der Kurven entlang der generalisierten Koordinate Q zeigt, dass sich die umgebenden Atomkerne nach der mit dem Übergang assoziierten Veränderung der Elektronendichte nicht im Schwingungs-Grundzustand befinden. Die Schwingungsniveaus sind jeweils mit ν bezeichnet. (b) Die Relaxation der Molekülstruktur nach Anregung führt zur Absenkung der Energie. Deshalb verringert sich der Energieabstand beider elektronischer Niveaus in der Emission, was als Stokes-Verschiebung bezeichnet wird. (c) Darstellung des aus (a) und (b) resultierenden Absorptions- und Emissionsspektrums.

Abbildung 2.6 veranschaulicht den Absorptions- und Emissionsprozess im organischen Halbleiter. Übergänge eines Elektrons zwischen elektronischen Zuständen vollziehen sich auf der Zeitskala unterhalb 10^{-15} s. Die Anpassung der Position der benachbarten Atomkerne an die veränderten Potentialbedingungen erfolgt aufgrund der im Vergleich zur Elektronenmasse erheblich höheren Kernmasse etwa um den Faktor 100 langsamer [82]. Daher kann die Kernposition während der Anregung als konstant angenommen werden, was als Born-Oppenheimer-Näherung bekannt ist. Der Übergang eines Elektrons in den angeregten Zustand kann also in Abbildung 2.6a durch einen senkrechten Pfeil dargestellt werden. Da der Abstand zwischen den Kernen nach der Anregung

nicht mehr dem Gleichgewichtsabstand entspricht, kann sich das System in einem angeregten Vibrationszustand $\nu_1 = 1, 2, ...$ wiederfinden. Dies wird durch eine relative Verschiebung zwischen den Potentialkurven der Vibrationszustände des elektronischen Grund- und angeregten Zustandes entlang der generalisierten Koordinate Q dargestellt. Die Übergangswahrscheinlichkeit in die einzelnen Vibrationszustände hängt vom Überlapp der Anfangs- und Endwellenfunktion ab und wird durch das Franck-Condon-Prinzip berechnet. So ergibt sich als Absorptionsspektrum eine Abfolge an Absorptionslinien, deren Stärke durch den Grad an Kopplung der jeweiligen Vibrationsniveaus gegeben ist. Da beim Übergang elektronische Levels sowie Vibrationslevels beteiligt sind, spricht man von einem vibronischen Übergang. In Folge der Anregung benötigt das System nach Kasha's Regel etwa 10^{-12} s, um nichtstrahlend in den Vibrationsgrundzustand $\nu_1 = 0$ des elektronisch angeregten Zustands zu gelangen [82].

Bei der Emission eines Photons vollzieht sich der Vorgang umgekehrt. Wie in Abbildung 2.6b gezeigt, befindet sich das System im vibronischen Grundzustand des angeregten elektronischen Zustands und geht in einen der Vibrationszustände $\nu_0 = 0, 1, ...$ des elektronischen Grundzustandes über [83]. Auf diese Weise ergibt sich eine Abfolge von Emissionslinien, deren Gestalt auf der Energieachse spiegelsymmetrisch zum Absorptionsspektrum ist.

Durch die Relaxation der Molekülstruktur im angeregten elektronischen Zustand ergibt sich eine energetische Rotverschiebung der Emissionslinien gegenüber den Absorptionslinien, die als Stokes-Verschiebung bezeichnet wird. In Abbildung 2.6b führt dies zu einer Verringerung der Energielücke zwischen den Potentialkurven gegenüber Abbildung 2.6a. In 2.6c schließlich werden die resultierenden, zueinander spiegelsymmetrischen Absorptions- und Emissionsspektren gezeigt.

Bei dem in Photolumineszenz beobachteten Übergang zwischen Singulett-Grundzustand und erstem angeregten Singulett-Zustand ist das Übergangsdipolmoment in Absorption und Emission entlang des Chromophors orientiert [84, 85]. Entlang des Chromophors bedeutet hier entlang des lokalen π-konjugierten Polymerrückgrates. Entsprechend muss zur optischen Anregung des Systems auch die Laserpolarisation entlang des Polymerrückgrates orientiert sein.

Ein wichtiger Parameter der Fluoreszenz ist die Lebensdauer des angeregten Zustandes, also die Fluoreszenzlebensdauer. Sie gibt die charakteristische Zeit an, in der sich das Molekül im angeregten Zustand befindet, bevor es zerfällt. Bezeichnet k_r die Rate, mit der das Molekül strahlend in den Grundzustand übergeht, und k_nr die Summe der Raten, die den angeregten Zustand nichtstrahlend depopulieren, ergibt sich für dessen Lebensdauer:

$$\tau_\mathrm{PL} = \frac{1}{k_\mathrm{r} + k_\mathrm{nr}} \tag{2.2}$$

Der Anteil aller Anregungen, die strahlend, also unter Aussendung eines Photons zerfallen, wird als Fluoreszenzquantenausbeute Φ_{PL} bezeichnet. Diese steht in einfachem Zusammenhang zur Lebensdauer τ_{PL}:

$$\Phi_{\mathrm{PL}} = \frac{k_{\mathrm{r}}}{k_{\mathrm{r}} + k_{\mathrm{nr}}} = k_{\mathrm{r}} \cdot \tau_{\mathrm{PL}} \tag{2.3}$$

Wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, treten die π-Elektronen im Grundzustand gepaart auf, das heißt, sie tragen entgegengesetzten Spin. Folglich ist der Grundzustand ein Singulett-Zustand. Aufgrund der Spin-Auswahlregel erfolgt durch einen Dipolübergang keine Änderung der Multiplizität [86], das heißt, nach Anregung durch ein Photon findet sich das Molekül in einem angeregten Singulett-Zustand S_n wieder. Die auftretenden elektronischen Zustände und mögliche Übergänge zwischen den Zuständen werden üblicherweise, wie in Abbildung 2.7 gezeigt, in einem Jablonski-Diagramm dargestellt. Nach der Absorption eines Photons findet Vibrationsrelaxation statt. In der Folge kann die Anregungsenergie neben der bereits erwähnten strahlenden Relaxation in den S_0-Zustand auch dissipiert werden, das Molekül geht also durch interne Konversion und Vibrationsrelaxation nichtstrahlend in den Grundzustand über. Hier wird die Anregungsenergie durch Phononen an die Umgebung abgegeben.

Abweichend von der idealisierten Darstellung in Abbildung 2.7 besitzt das Molekül keine reinen Singulett- und Triplett-Zustände, sondern die Multiplizitäten werden durch Spin-Bahn-Kopplung miteinander „vermischt“ [86]. Daher kann das System durch Interkombination vom Singulett- in den angeregten Triplett-Zustand (T_1) übergehen. Erfolgt der Zerfall dieses Triplett-Zustandes strahlend, spricht man von Phosphoreszenz. Die hiermit assoziierte Zerfallsrate ist aufgrund des Spinverbots um Größenordnungen geringer als der Zerfall des Singulett-Zustandes [82]. Das Auftreten eines Triplett-Zustandes macht sich in der Photolumineszenz eines einzelnen Moleküls also durch Dunkelzustände, das heißt Perioden, in denen keine Emission stattfindet, bemerkbar. Dieses Verhalten wird als Blinken bezeichnet.

Neben Phosphoreszenz kann der Triplett durch nichtstrahlende Prozesse gelöscht werden. Die Rückkehr in die Singulett-Mannigfaltigkeit kann dabei über mehrere Routen realisiert sein. Beispielsweise kann Interkombination in den Singulett-Grundzustand stattfinden [83]. Hier wird die Anregungsenergie über vibronische Zustände des Singulett-Grundzustandes dissipiert.

Das T_1-Niveau befindet sich energetisch meist unterhalb des S_1. Die direkte Rückführung des Moleküls von T_1 nach S_1 erfordert also thermische Anregung, was nur bei T_1-S_1-Aufspaltung weit unterhalb derjenigen von typischen Farbstoffmolekülen beobachtbar ist [87]. Dieser Prozess wird als TADF[5] bezeichnet [88]. Als weiterer Prozess zur Depopulation der Triplett-Mannigfaltigkeit ist

[5] engl.: **T**hermally **a**ctivated **d**elayed **f**luorescence, Thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz

die Triplett-Triplett-Annihilation zu nennen [38]. Hier geht beim Aufeinandertreffen zweier Triplett-Anregungen durch Elektronentransfer eine Anregung in den Singulett-Grundzustand über, während die zweite zunächst einen höheren Singulett-Zustand besetzt und schließlich durch interne Konversion in den S_1-Zustand übergeht. Da für effektiven Elektronentransfer zwischen den beiden Dunkelzuständen geringe Abstände erforderlich sind, tritt dieser Prozess vorrangig innerhalb konjugierter Polymerketten und im Kontext von aktiven Schichten, beispielsweise in organischen Leuchtdioden, auf [89–92].

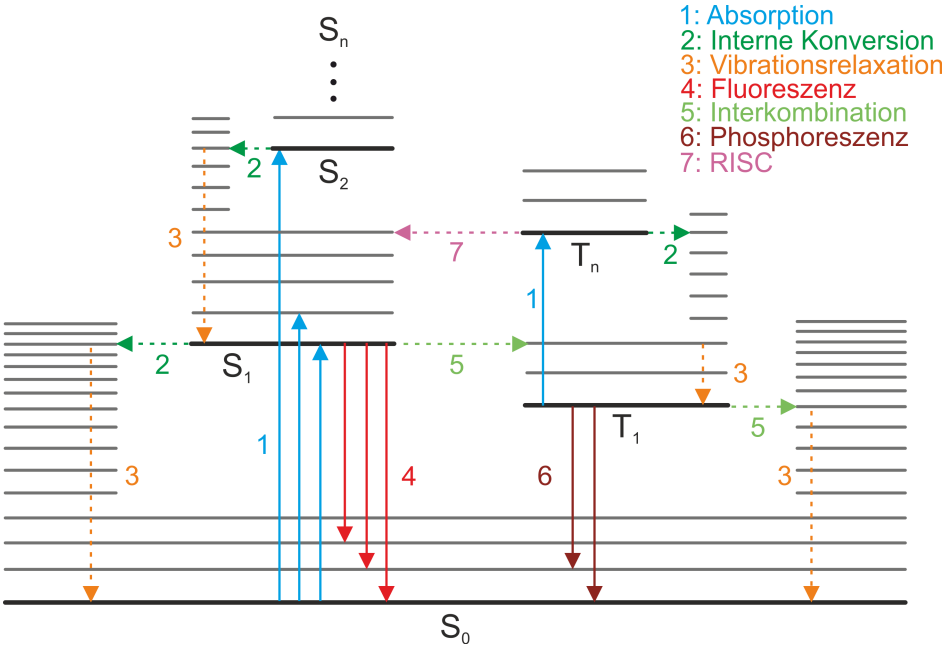


ABBILDUNG 2.7: Im Jablonski-Diagramm werden alle relevanten Übergänge zwischen den vibronischen Zuständen (Singulett- und Triplett-Zustände und deren Vibrationszustände) des Moleküls dargestellt. Zunächst gelangt das System durch Absorption (blau) in einen angeregten Singulett-Zustand. Interne Konversion (dunkelgrün) und Vibrationsrelaxation (orange) überführen das System in den vibronischen Grundzustand des S_1-Zustandes. Von hier aus kann strahlende Relaxation in den Grundzustand (Fluoreszenz, rot) oder nichtstrahlende Relaxation durch interne Konversion erfolgen. Außerdem möglich ist der Übergang in einen Triplett-Zustand durch Interkombination (hellgrün), gefolgt von strahlender Relaxation (Phosphoreszenz, braun) oder nichtstrahlender Relaxation durch abermalige Interkombination. Schließlich kann der Triplett nach weiterer Anregung nach T_n in einen Singulett-Zustand überführt werden (RISC, lila).

Ein weiterer wichtiger Prozess zur Relaxation von Triplett-Zuständen ist die Fluoreszenzlöschung durch molekularen Sauerstoff. Der Grundzustand von O_2 ist paramagnetisch. Dies bedeutet, das Molekül besitzt zwei ungepaarte Elektronen in zwei entarteten π^*-Orbitalen. Neben diesem Triplett-Zustand können zwei Elektronen in diesen Orbitalen auch zwei unterschiedliche Singulett-Zustände bilden. Die Energie des Singuletts, bei dem sich beide Elektronen im selben Orbital befinden, liegt nur etwa 1 eV über dem Triplett-Grundzustand [93]. Liegen

die beiden Elektronen in unterschiedlichen Orbitalen, folgen etwa 1,6 eV. Diese Energie ist im Bereich der Anregungsenergien vieler organischer Farbstoffmoleküle. Deshalb kann molekularer Sauerstoff durch Transfer einer Anregung von einem Farbstoffmolekül in einen angeregten Zustand gehoben werden. Da sich die Multiplizität von Triplett-Grundzustand und angeregtem Singulett-Zustand im Sauerstoff unterscheidet, ist zur Erhaltung des Gesamtspins auch im Farbstoff ein solcher Wechsel der Multiplizität notwendig. Dieser Prozess kann durch Elektronenaustausch zwischen Chromophor und Sauerstoffmolekül stattfinden und so die Lebensdauer eines Triplett-Exzitons im Farbstoffmolekül deutlich reduzieren.

Schließlich besteht mit RISC[6] ein weiterer Depopulationsprozess. Dieser wurde zuerst von Keller et al. beschrieben [94, 95]. Hier wird das Molekül zunächst optisch vom energetisch niedrigsten Triplett T_1 in einen höheren Triplett T_n mit $n > 1$ angeregt. Die Rate der internen Konversion fällt mit steigendem Energieabstand der involvierten Energieniveaus [96]. Deshalb kann bei ausreichendem Energieabstand zwischen T_n und T_1 die Interkombinationsrate von T_n zurück in einen S_m-Zustand die Rate der internen Konversion zurück in den T_1 -Zustand übersteigen [97]. Die Interkombination in die Singulett-Mannigfaltigkeit ist dabei hoch, wenn T_n und S_m vergleichbare Energie besitzen [97]. Außerdem gilt als Voraussetzung für effiziente Deaktivierung des Dunkelzustandes ausreichende $T_1 \rightarrow T_n$-Anregung. Dieser Relaxationsprozess wurde mittels konsekutiver Laseranregung[7] des Singuletts und des Tripletts in einer Reihe von Materialien nachgewiesen [98–104].

2.2.2 Wechselwirkungsprozesse in multichromophoren Systemen

Farbstoffmoleküle besitzen üblicherweise ein einzelnes Chromophor. Größere Moleküle wie beispielsweise π-konjugierte Polymere neigen dazu, durch chemische Defekte in der Polymerkette oder durch Knicke und Verdrehungen, Unterbrechungen in ihrer π-Konjugation auszubilden und bestehen daher aus einer Vielzahl an Chromophoren [85, 105]. Analog zum Teilchen im Potentialkasten hängt der energetische Abstand zwischen Grundzustand und angeregtem Zustand eines solchen Chromophors in erster Näherung von seiner Ausdehnung ab [82]. Wegen der unterschiedlichen Länge der Chromophore besteht also Heterogenität in den photophysikalischen Eigenschaften der Chromophore eines konjugierten Polymers [106]. Gleichzeitig spielt die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Chromophoren eine wichtige Rolle für die Emissionseigenschaften des gesamten Polymers. Im Folgenden wird auf derartige Wechselwirkungsprozesse zwischen den Chromophoren eingegangen.

[6] **R**everse **i**nter**s**ystem **c**rossing, deutsch: umgekehrte Interkombination. Ein Teil der Literatur fasst alle nichtstrahlenden T→S-Übergänge unter dem Begriff RISC zusammen. In dieser Arbeit wird mit RISC stets auf den höhere Triplett-Zustände involvierenden Prozess verwiesen.

[7] TSLIF, **T**wo **s**tep **l**aser **i**nduced **f**luorescence

Förster-Resonanzenergietransfer

Förster-Resonanzenergietransfer (FRET) beschreibt einen Energietransferprozess, bei dem Anregungsenergie nichtstrahlend durch Dipol-Dipol-Kopplung zwischen zwei Chromophoren ausgetauscht wird [107]. Vor dem Transferprozess befindet sich die Anregung auf dem so genannten Donatorchromophor. Das Zielchromophor des Transfers wird als Akzeptor bezeichnet. Nach dem Energietransferprozess befindet sich der Donator in seinem Grundzustand und der Akzeptor im angeregten Zustand (siehe Abbildung 2.8a). Die Rate k_{FRET}, mit der dieser Prozess stattfindet, wird durch

$$k_{\mathrm{FRET}} = \frac{1}{\tau_{\mathrm{d}}}(\frac{R_0}{r})^6 \tag{2.4}$$

angegeben. Hier bezeichnet τ_{d} die Fluoreszenzlebensdauer des isolierten Donators und R_0 den FRET-Radius. Dieser ist definiert als der Abstand, bei dem die Effizienz des FRET-Prozesses 50 % beträgt und bewegt sich üblicherweise im Bereich einiger Nanometer [82]. Der FRET-Radius wiederum ist abhängig von der relativen Orientierung der Übergangsdipole von Donator und Akzeptor und vom spektralen Überlapp zwischen dem Emissionsspektrum des Donators und dem Absorptionsspektrum des Akzeptors. Es gilt $R_0^6 \propto J \cdot \kappa^2$, wobei J das Überlappintegral zwischen Donatoremission und Akzeptorabsorption bezeichnet und κ als Orientierungsfaktor die relative Orientierung der Übergangsdipole beschreibt. κ^2 kann Werte zwischen 0 und 4 annehmen, wobei orthogonale, aufeinanderliegende Dipole durch $\kappa^2 = 0$, parallel nebeneinander liegende Dipole durch $\kappa^2 = 1$ und kollinear liegende Dipole durch $\kappa^2 = 4$ beschrieben werden [82]. Die Effizienz des Energietransfers ist also hoch, wenn der spektrale Überlapp groß wird und wenn die Dipole mehr parallel als senkrecht zueinander ausgerichtet sind [82]. Für in drei Dimensionen willkürlich orientierte Dipole ergibt sich ein Durchschnittswert von $\kappa^2 = \frac{2}{3}$ [108]. Die Förster-Theorie basiert jedoch auf der vereinfachten Annahme von Punktdipolen. Diese Voraussetzung muss nicht in allen Systemen erfüllt sein. Wong et al. zeigten, dass die Förster-Theorie für Dipole, deren Ausdehnung im Bereich des Abstands zwischen Donator und Akzeptor liegt, bei kleinen Abständen falsche Werte liefert. Hier beträgt die Abstandsabhängigkeit anstatt $(\frac{1}{r})^6$ lediglich $(\frac{1}{r})^2$ [109]. Trotzdem wird die FRET-Theorie häufig angewendet und liefert richtige Ergebnisse beispielsweise in der Biologie. Die starke Abstandsabhängigkeit der Transfereffizienz wird hier genutzt, um Entfernungen in biologischen Systemen auf molekularer Ebene zu messen [40].

Auch in multichromophoren Systemen wie konjugierten Polymeren kann FRET eine große Rolle für die photophysikalischen Eigenschaften spielen. Beispielsweise ermöglicht ein effizienter FRET die Migration von Exzitonen im Polymer hin zu niedrigenergetischen Chromophoren [39].

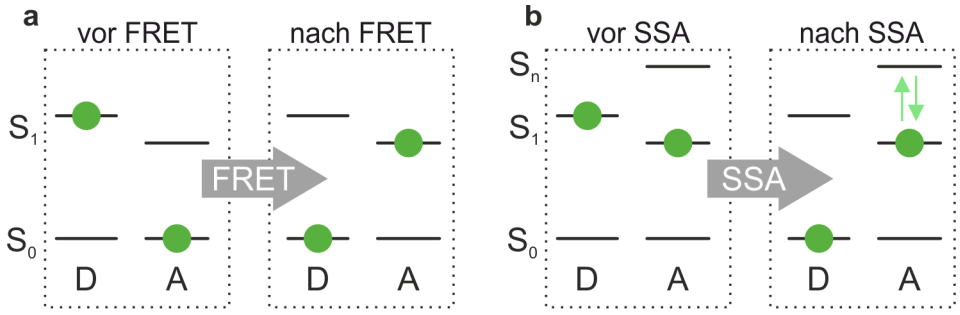


ABBILDUNG 2.8: Darstellung der Prozesse (a) FRET und (b) SSA. D und A bezeichnen den Donator und den Akzeptor. Links ist jeweils die anfängliche Situation, rechts die Situation nach dem jeweiligen Prozess dargestellt. Der besetzte Zustand ist jeweils mit einem grünen Punkt markiert. Für den höheren Singulett-Zustand in (b) gilt n>1.

Singulett-Singulett-Annihilation

Im Grenzfall schwacher Anregung befindet sich in einem multichromophoren System wie einer Polymerkette nach einem Puls der Laseranregung meistens kein oder ein einzelnes Exziton. Gelegentlich können sich jedoch durch Absorption durch mehrere Chromophore auch zwei oder mehr Exzitonen im System befinden. Ist FRET möglich, migrieren diese Exzitonen. Treffen zwei Exzitonen aufeinander, das heißt, es findet Energietransfer eines Exzitons auf ein Chromophor statt, das bereits eine Anregung beherbergt, spricht man von Singulett-Singulett-Annihilation (SSA, siehe Abbildung 2.8b) [38]. Das Akzeptorchromophor wird dann in einen höheren Singulettzustand befördert und geht durch interne Konversion schnell nichtstrahlend in seinen ersten angeregten Zustand zurück (siehe Abschnitt 2.2.1). Der Donator befindet sich nun im Grundzustand, eine der Anregungen wurde also dissipiert. Ist der Energietransfer im Vergleich zur Zerfallsrate einzelner Exzitonen schnell, werden so im Extremfall alle bis auf eine letzte Anregung annihiliert.

Ein äquivalenter Prozess ist möglich, wenn sich das Akzeptorchromophor im angeregten Triplett-Zustand befindet. Dann wird die vom Donator übertragene Energie vom Akzeptor durch den Übergang von T_1 nach T_n (mit $n > 1$) absorbiert und durch Rückkehr nach T_1 dissipiert. Dieser Prozess wird als Singulett-Triplett-Annihilation bezeichnet. Nach Ablauf dieses Prozesses liegt also der Donator im Grundzustand und der Akzeptor im T_1-Zustand vor [110].

Fluoreszenzlöschung durch Polaronen

Analog zu konventionellen Halbleitern können auch organische Halbleiter neben Exzitonen einzelne Ladungen enthalten. Wird ein solcher geladener Radikalzustand durch ein fehlendes Elektron nahe dem HOMO gebildet, spricht man von einem Loch bzw. einem Lochpolaron [111, 112]. Das verbleibende Elektron kann analog zum neutralen Zustand durch Anregung in ein höheres Orbital angehoben werden [113]. Die Absorption dieses Radikalzustandes ist dabei in organischen

Polymeren gegenüber dem neutralen Exziton meist rotverschoben [113–116]. Befindet sich ein Exziton auf einem Chromophor nahe eines derartigen Polarons, kann es also durch FRET das Polaron anregen. Anschließend kann die Anregung durch schnelle, nichtstrahlende Relaxation des Polarons dissipiert werden. Obwohl dieser Prozess in einer Vielzahl an Systemen beobachtbar ist [110, 114, 117, 118], ist der genaue Mechanismus der Dissipation noch nicht eindeutig geklärt. Eine mögliche Erklärung umfasst die schnellere interne Konversion des angeregten Polarons aufgrund der im Vergleich zum Exziton geringeren Energie [114]. Der Anfangs- und Endzustand von Donator und Akzeptor für diesen Prozess ist in Abbildung 2.9 dargestellt.

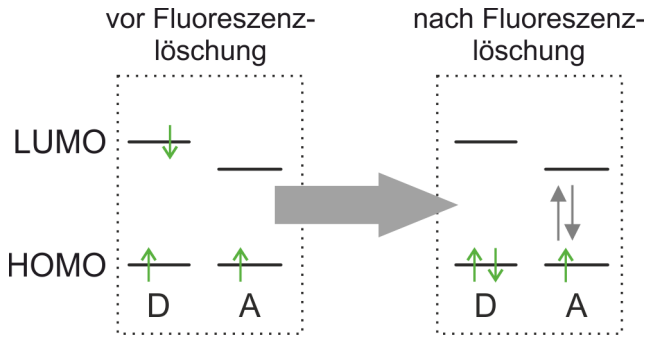


ABBILDUNG 2.9: Ein Donator (D) und ein Akzeptor (A) vor und nach der Fluoreszenzlöschung durch ein Loch. Die dunkelgrünen Pfeile repräsentieren Elektronen mit einer möglichen Spinkonfiguration. Während vor dem Prozess ein Singulett-Exziton und ein Loch vorliegt, befindet sich das Donatorchromophor nach dem Prozess im Grundzustand und der Akzeptor trägt weiterhin ein Loch.

Dexter-Energietransfer

Neben FRET existiert mit Dexter-Transfer ein weiterer Transfermechanismus [119]. Hier geschieht Energietransfer durch Elektronenaustausch zwischen Donator und Akzeptor. Die Transferrate wird angegeben durch

$$k_{\text{Dexter}} \propto J \cdot \exp\left(\frac{-2r}{L}\right), \tag{2.5}$$

wobei J wiederum das Überlappintegral zwischen Donatoremission und Akzeptorabsorption bezeichnet. L ist die Summe der Van-der-Waals-Radien von Donator und Akzeptor und r deren Abstand voneinander. Der Van-der-Waals-Radius kann hier als die Ausdehnung der Wellenfunktion des Elektrons um Donator bzw. Akzeptor interpretiert werden. Die Effizienz des Dexter-Transfers hängt also vom Überlapp der betreffenden Elektronenorbitale ab. Seine Reichweite ist daher deutlich geringer als bei FRET ($< 0,5\,\text{nm}$) [120].

Kapitel 3

Material und Methoden zur Messung von Photolumineszenz (PL)

3.1 Ensemblemessung von Absorption und Emission

Die Messung von Absorptions- und Emissionsspektren im Ensemble, das heißt einer Vielzahl an Nanopartikeln gleichzeitig, findet in Lösung statt. Hierzu werden geringe Mengen an Farbstoffmolekülen bzw. Nanokristallen in Toluol gelöst und in kommerziellen Spektroskopiesystemen[1,2] untersucht. Diese Messungen dienen dazu, die grundlegenden spektralen Eigenschaften der PL zu bestimmen. So lassen sich später Spektren einzelner Partikel einem Emittermaterial zuordnen sowie von eventuell auftretenden Verunreinigungen unterscheiden.

3.2 Probenherstellung

3.2.1 Herstellung von Proben immobilisierter Einzelpartikel

Um individuelle, emittierende Moleküle oder andere Nanopartikel in der Einzelmolekülspektroskopie auf Zeitskalen von Sekunden beobachtbar zu machen, müssen diese immobilisiert werden, das heißt, sie dürfen das Beobachtungsvolumen nicht verlassen. Dies geschieht, indem sie in eine dünne, transparente Plastikschicht eingebettet auf Glas aufgebracht werden. Die hierzu nötigen Schritte werden im Folgenden erläutert.

Als Substrat werden für Messungen bei Raumtemperatur Mikroskopiedeckgläser aus Borosilikatglas verwendet. Durch Verunreinigungen auf der Probe ausgelöste Hintergrundfluoreszenz kann die Messung empfindlich stören. Um sie zu reduzieren, müssen die Substratgläser daher gereinigt werden. Zur Entfernung grober Verunreinigungen werden die Gläser zunächst in eine zweiprozentige

[1] Absorption: Lambda 650 S, PerkinElmer
[2] Emission: FluoroMax-4, Horiba Scientific

Lösung aus Glasreiniger[3] in hochreinem Wasser[4] gegeben und zwanzig Minuten ultraschallgereinigt. Anschließend werden die Gläser mit hochreinem Wasser gespült und mit einem Stickstoffstrahl getrocknet. Im letzten Schritt werden die Gläser für dreißig Minuten in einem Ozonator[5] behandelt, wo durch intensive Ultraviolettstrahlung und Ozonatmosphäre organische Verbindungen aufgebrochen werden.

Schließlich werden die fluoreszierenden Nanopartikel durch Rotationsbeschichtung auf die gesäuberten Substratgläser aufgebracht. Hierzu werden die Nanopartikel in eine Lösung von PMMA[6] in Toluol gegeben. Bei der Rotationsbeschichtung wird das Substrat zunächst auf 2000 Umdrehungen pro Minute beschleunigt. Dann wird ein einzelner Tropfen der Probenlösung auf das rotierende Substrat getropft. Dieses Vorgehen hinterlässt auf dem Glas eine Schicht PMMA mit eingebetteten Nanopartikeln. Die Dicke dieser Schicht hängt dabei von der Konzentration des im Toluol gelösten PMMA ab und lässt sich zwischen einigen zehn und einigen hundert Nanometern variieren [121]. Durch Anpassen der Konzentration der Nanopartikel in der PMMA/Toluol Lösung kann außerdem der durchschnittliche Abstand zweier Nanopartikel im PMMA-Film gesteuert werden.

Abweichend von Raumtemperaturmessungen wird für Messung bei tiefen Temperaturen als Substrat Saphir mit einer Dicke von $\sim$1 mm verwendet. Motivation für die Verwendung von Saphir ist dessen bei tiefen Temperaturen hervorragende Wärmeleitfähigkeit [122].

Um optimalen Wärmetransfer zwischen Kaltfinger und der Probe zu gewährleisten, wird der Saphirkristall mit seiner Rückseite mittels Silberlack auf den Kaltfinger aufgeklebt. Da sowohl die Oberfläche des Kaltfingers als auch der Silberlack unter Laseranregung starken Signalhintergrund in der Messung erzeugen, muss das Substrat auf seiner Rückseite mit einer etwa 300 nm dicken Schicht Aluminium verspiegelt werden.

3.2.2 Lösungsmitteldampfbehandlung (SVA)

Die Herstellung von dünnen Polymerschichten erfolgt hier, wie auch in vielen industriellen Anwendungen – als Beispiel ist die Photolithographie zu nennen – durch Rotationsbeschichtung. Dies ist deren reproduzierbarer Erzeugung uniformer, glatter Schichten geschuldet. Rotationsbeschichtung ist ein hochdynamischer Prozess [123]. Dies bedeutet, die Morphologie des resultierenden Filmes, das heißt, die Geometrie der einzelnen Polymermoleküle, wird weitgehend bestimmt durch die von der Rotation erzeugten mechanischen Kräfte. Durch Parameter wie den

[3] Hellmanex III, Hellma Analytics
[4] MilliQ, Merck Millipore
[5] PSD Pro Series Digital UV Ozonator System, Novascan
[6] Poly(methylmethacrylat), Sigma Aldrich

Dampfdruck des verwendeten Lösungsmittels lässt sich zwar beispielsweise die Schichtdicke beeinflussen. Anziehende und abstoßende Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Probenbestandteilen in der Lösung – beispielsweise durch sich voneinander unterscheidende Polarität der PMMA-Moleküle und der emittierenden Moleküle – spielen während des Trocknungsprozesses jedoch eine untergeordnete Rolle [123]. Es kann aber wünschenswert sein, durch Nachbehandlung der Probe ein Gleichgewicht dieser Wechselwirkungen herzustellen [121]. Um dies zu erreichen, steht die Lösungsmitteldampfbehandlung (SVA[7]) zur Verfügung. Hier wird die Probe in eine geschlossene Kammer gegeben, in die lösungsmittelgesättigter Stickstoff eingeleitet wird. Das Lösungsmittel dringt in den PMMA-Film ein und schwellt ihn in einen gelartigen Zustand auf. Dies erlaubt den Matrixpolymeren bzw. den in die Matrix eingebetteten Molekülen zu diffundieren und in ein thermodynamisches Gleichgewicht zu finden. Anschließend wird die Probe durch Einleiten von reinem Stickstoff in die Kammer getrocknet. SVA wird beispielsweise eingesetzt, um die Funktion von organischen Solarzellen zu verbessern [124].

3.2.3 Schichtstrukturen zur Injektion von Polaronen

Zur gezielten Injektion von Lochpolaronen in einzelne Moleküle werden Schichtstrukturen verwendet. Als Substrat dient wiederum Borosilikatglas. Um die Probenmoleküle optisch adressierbar zu machen, wird als Elektrode auf dem Glas transparentes ITO[8] verwendet. Zur Vermeidung von Stromfluss durch die Probe wird auf den Großteil des ITO zunächst durch PECVD[9] eine etwa 100 nm dicke Schicht Siliziumdioxid aufgebracht. Der unbeschichtete Teil des ITO kann später elektrisch kontaktiert werden. Es folgt eine 100 nm dicke Schicht reines PMMA und eine weitere, nur etwa 25 nm dicke Schicht PMMA, die Probenmoleküle in Einzelmolekülkonzentration enthält. Das zweistufige Rotationsbeschichten erhöht die Wahrscheinlichkeit, dass Moleküle sich nahe der oberen Grenzfläche befinden, an der die Elektrode aufgebracht wird. Zur Kontaktierung der Moleküle werden zwei lochleitende Materialien eingesetzt, und zwar zunächst eine 200 nm dicke Schicht des organischen Moleküls CBP[10], gefolgt von 25 nm TPD[11]. Zum Anbinden dieser organischen Schichten an die Spannungsquelle folgen etwa 100 nm Gold. Diese drei Schichten werden im Hochvakuum durch thermisches Verdampfen aufgebracht. Gold wird wegen seiner hohen Austrittsarbeit ($\approx$5 eV) gewählt. Um den Potentialsprung zu CBP (HOMO bei $\approx$6 eV) zu reduzieren, wird als Zwischenstufe TPD (HOMO bei $\approx$5,6 eV) eingefügt [125]. Alle Arbeitsschritte ab dem Aufbringen der Probenmoleküle durch Rotationsbeschichtung werden in einer Handschuhbox

[7] engl.: **S**olvent **v**apor **a**nnealing

[8] **I**ndium **t**in **o**xide, deutsch: Indiumzinnoxid, beschafft bei der Firma Evaporated Coatings, Inc.

[9] **P**lasma-**e**nhanced **c**hemical **v**apor **d**eposition, deutsch: Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung

[10] 4,4'-Bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl, Sigma Aldrich

[11] N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidine, Sigma Aldrich

unter Stickstoffatmosphäre vorgenommen, in der die Probe schließlich verkapselt wird. Abbildung 3.1 zeigt ein Schema der resultierenden Struktur.

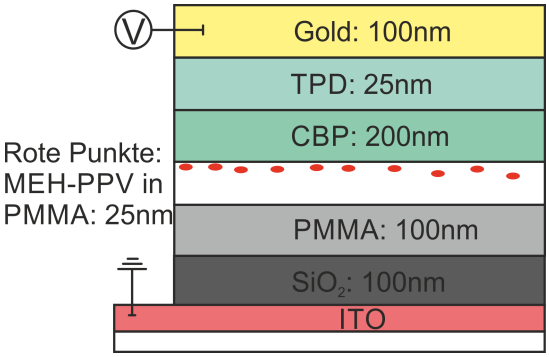


ABBILDUNG 3.1: Schematische Darstellung der zur Lochinjektion verwendeten Schichtstruktur. Durch Anlegen einer positiven Spannung an der Goldelektrode werden Löcher durch die organischen Schichten CBP und TPD zu den MEH-PPV Molekülen (rote Punkte) transportiert. Optische Anregung und Detektion der Fluoreszenz wird durch die transparente Elektrode ITO realisiert [125, 126].

3.3 Einzelpartikelmessung bei Raumtemperatur

Zur spektroskopischen Untersuchung einzelner, immobilisierter Nanopartikel findet ein inverses Mikroskop Verwendung. Der Messaufbau lässt sich grob in zwei Einheiten gliedern: der **Anregungsstrahlengang** erfüllt die Aufgabe, das Laserlicht, das zur Anregung des Nanopartikels verwendet wird, zur Probe zu leiten. Er enthält Komponenten, durch die sich die Eigenschaften des Anregungsstrahls beeinflussen lassen. Hierzu zählen die Farbe, die Intensität und die Polarisation.

Als zweite Einheit kann der **Detektionsstrahlengang** verstanden werden. Dieser umfasst die Messelektronik, sowie alle Komponenten, die dazu dienen, entstehendes Fluoreszenzlicht unter Ausschluss von störender Hintergrundfluoreszenz zu den verschiedenen Detektoren zu bringen. Im Folgenden werden alle Komponenten des Aufbaus sowie die Methoden zur Datenanalyse detailliert beschrieben.

3.3.1 Mikroskopieaufbau zur Messung bei Raumtemperatur

Zur konfokalen Anregung der Nanopartikel bei verschiedenen Anregungswellenlängen stehen unterschiedliche Laser zur Verfügung. Bei 405 nm findet ein gepulster Diodenlaser[12] Verwendung. Grüne Anregung bei 530 nm wird durch einen, ebenfalls gepulsten, Weißlichtlaser[13] realisiert. Die Pulsrate beider Laser ist variabel und lässt sich so an die Anforderung des Versuchs anpassen.

[12] LDH-D-C-485, PicoQuant
[13] SuperKExtreme EXW-12, NKT Photonics

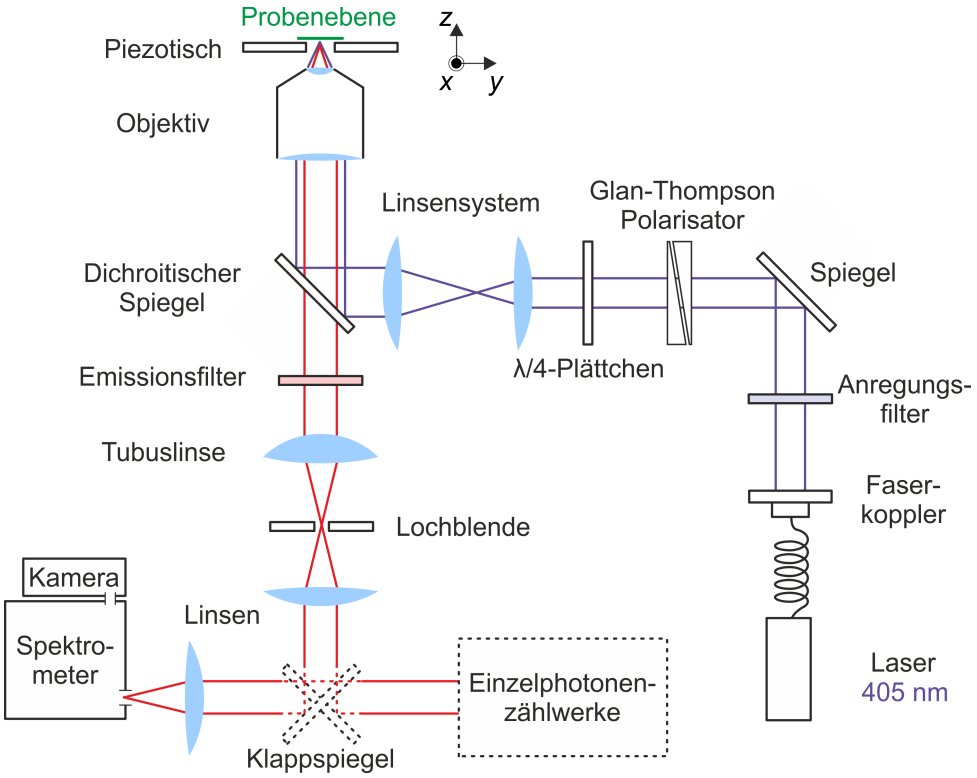


ABBILDUNG 3.2: Konfokaler Mikroskopieaufbau für Raumtemperaturmessungen. Dargestellt sind alle relevanten Komponenten zur Manipulation des Anregungsstrahls (violett) und zum Einsammeln des Emissionslichtes (rot). Eine ausführliche Behandlung der Detektion mittels Einzelphotonenzählwerken folgt in Abbildungen 3.4 und 3.7.

Der konfokale Aufbau ist in Abbildung 3.2 skizziert. Um isotrope Anregung aller Richtungen in der Probenebene zu erreichen, wird das Laserlicht zirkular polarisiert. Hierfür wird zunächst durch einen Glan-Thompson-Polarisator[14] rein lineare Polarisation erzeugt. Anschließend wird die lineare Polarisation durch ein $\frac{\lambda}{4}$-Plättchen in zirkulare Polarisation überführt. Die Intensität des Strahls wird durch ein Filterrad mit variabler Neutraldichte kontrolliert.

Um vollständige Ausleuchtung des Objektivs zu erreichen und den Strahl vor Einkoppeln in das Mikroskop zu kollimieren, findet ein Teleskop Verwendung. Im Mikroskop reflektiert ein dichroitischer Spiegel, dessen Reflexionskante knapp über der jeweiligen Laserwellenlänge liegt, das Laserlicht in Richtung Objektiv[15]. Vom Objektiv schließlich wird der Anregungsstrahl auf einen beugungsbegrenzten Punkt in der Probenebene fokussiert. Das Objektiv besitzt eine 60-fache Vergrößerung und ist durch Immersionsöl[16] an die Probe gekoppelt. Das Immersionsöl erhöht durch seinen gegenüber Luft höheren Brechungsindex die numerische Apertur und minimiert durch Angleichen des Brechungsindex zwischen Objektiv und Probenglas die Effizienz beeinträchtigende Reflexionen.

Befindet sich ein emittierendes Nanopartikel im Anregungsfokus, so wird dessen Lumineszenz durch das selbe Objektiv, das auch die Anregung fokussiert, beobachtet. Durch die hohe numerische Apertur von 1,35 beträgt dessen Einsammelwinkel etwa 130°. Das durch die Stokes-Verschiebung rotverschobene Fluoreszenzlicht wird nun durch den Dichroiten transmittiert und von einer Tubuslinse auf eine Lochblende von 50 µm Durchmesser fokussiert. So wird das Beobachtungsvolumen eingeschränkt und störende Hintergrundfluoreszenz von PMMA und Substratglas reduziert. Nach der Lochblende wird das Licht mittels einer weiteren Linse parallelisiert und den einzelnen Detektoren zugeführt. Um isolierte Leuchtpunkte auf der Probe zu finden, kann die Probe mittels eines Piezotisches nanometergenau über dem Objektiv bewegt werden. So kann ein Bereich der Probe abgerastert werden, um ein zweidimensionales Bild der Probenlumineszenz aufzubauen.

Bei der Beobachtung einzelner Nanopartikel können die Signale sehr niedrig sein. Deshalb kommt der Unterdrückung störender Einflüsse eine hohe Bedeutung zu. Um zu verhindern, dass an der Probe reflektiertes Laserlicht in den Detektionsstrahlengang gelangt, wird eine auf die Laserwellenlänge abgestimmte Filterkombination verwendet. Zunächst werden rote Ausläufer der Laserlinie vor Einkoppeln in das Mikroskop durch einen Anregungsfilter in Form eines Kurzpasses, dessen Kante über der Laserwellenlänge, aber unterhalb der zu detektierenden Lumineszenz liegt, unterdrückt. Im Detektionsstrahl wird schließlich gestreutes

[14] GL10-A, Thorlabs
[15] UPlanSApo, Olympus
[16] IMMOIL-F30CC, Olympus

und reflektiertes Laserlicht durch einen Langpass-Emissionsfilter, dessen Reflexionskante wiederum über der des Kurzpasses liegt, herausgefiltert.

Das so präparierte Fluoreszenzlicht wird mit den im Folgenden diskutierten Methoden detektiert und analysiert.

3.3.2 Spektral aufgelöste Messungen

Zur Bestimmung der spektralen Charakteristika der Fluoreszenzstrahlung findet ein Gitterspektrometer[17] Verwendung. Das am Gitter gebeugte Licht wird von einer CCD-Kamera[18] registriert. Durch die Funktionsweise des Detektors und die geringen Lumineszenzsignale einzelner Nanopartikel bleibt die Zeitauflösung hier auf die Sekundenskala beschränkt.

3.3.3 Bestimmung der Fluoreszenzlebensdauer

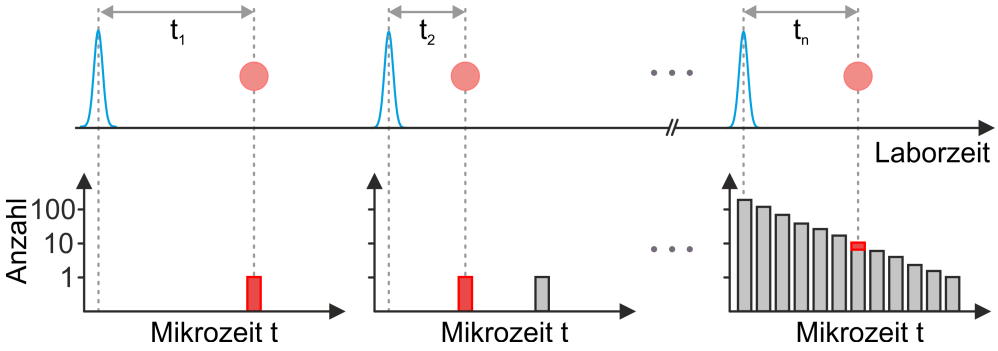


ABBILDUNG 3.3: Aufnahme einer Zerfallskurve in der Lebensdauermessung. Für jedes Fluoreszenzphoton (rote Punkte) wird der zeitliche Abstand t_n zum anregenden Laserpuls (blau), die so genannte Mikrozeit, berechnet und histogrammiert. Das Anpassen einer Kurve nach Gleichung 3.1 erlaubt die Bestimmung der Lebensdauer des angeregten Zustandes.

Die zeitlich aufgelöste Messung des Photonenstroms ermöglicht die Bestimmung der Lebensdauer des angeregten Zustandes und wird durch zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung[19] realisiert [127, 128]. Diese Analysemethode wird in Abbildung 3.3 veranschaulicht. Hier erzeugt der Laser Pulse mit dem zeitlichen Abstand Δt. Das erzeugte Fluoreszenzlicht wird auf die aktive Fläche einer APD[20] fokussiert. Mit jedem detektierten Photon erreicht ein in der APD erzeugter Spannungspuls die Messelektronik[21]. Außerdem wird vom Laser mit der Erzeugung

[17] Shamrock 303i, Andor
[18] iDus DU401A-BV, Andor
[19] TCSPC, **T**ime **c**orrelated **s**ingle **p**hoton **c**ounting
[20] **A**valanche **p**hoto**d**iode, τ-SPAD, PicoQuant
[21] HydraHarp 400, PicoQuant

jedes Laserpulses ein Spannungspuls als Referenz an die Messelektronik gesendet. Durch Vergleich der Ankunftszeiten des Referenzpulses mit dem durch das Emissionsphoton erzeugten Puls lässt sich der Zeitabstand zwischen Anregung und Zerfall des angeregten Zustands des Nanopartikels bestimmen. Dieser Zeitabstand wird als Mikrozeit des Photons bezeichnet. Ein Histogramm über viele dieser Mikrozeiten t_n ergibt die Zerfallskurve des angeregten Zustands. Sind die den angeregten Zustand depopulierenden Raten zeitlich konstant, resultiert als Zerfallskurve eine monoexponentielle Funktion von t:

$$I(t) \propto \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \tag{3.1}$$

Hier bezeichnet $I(t)$ die durchschnittliche Intensität des Fluoreszenzsignals zur Zeit t nach dem Laserpuls und τ die Fluoreszenzlebensdauer, das heißt die Zeit, bis $I(t)$ auf $\frac{1}{e}$ des initialen Wertes abgefallen ist.

Voraussetzung dieses Verfahrens ist, dass die Anregung zu einem definierten Zeitpunkt stattfindet, das heißt, dass die Pulsdauer des Anregungslasers klein gegenüber der Lebensdauer des angeregten Zustandes ist. Die verwendeten Laserdioden besitzen Pulslängen im Bereich von 70 ps, was diese Annahme rechtfertigt. Findet die Anregung eines Akzeptors über Energietransfer statt, ist der genaue Zeitpunkt der Anregung nicht mehr bekannt, sondern folgt der Zerfallskurve des Donators. Um bei einem Akzeptormolekül die Lebensdauer des angeregten Zustandes aus dessen Zerfallskurve zu extrahieren, muss also parallel die Zerfallskurve des Donators gemessen und dessen Lebensdauer bei der Kurvenanpassung an den Akzeptorzerfall berücksichtigt werden. Dies geschieht entsprechend folgender Gleichung:

$$I(t) \propto \frac{1}{\tau_\mathrm{d} - \tau_\mathrm{a}} \cdot \left(\exp\left(\frac{-t}{\tau_\mathrm{d}}\right) - \exp\left(\frac{-t}{\tau_\mathrm{a}}\right)\right) \tag{3.2}$$

Hier bezeichnet τ_d die Lebensdauer des Donators unter Akzeptoreinfluss und τ_a die Lebensdauer des Akzeptors. Die Herleitung von Gleichung 3.2 folgt in Anhang A.

3.3.4 Hanbury Brown-Twiss-Experiment

Eine weitere Eigenschaft des Photolumineszenzlichts, die Rückschlüsse auf die Beschaffenheit der emittierenden Einheit zulässt, ist dessen Photonenstatistik. Die zeitliche Verteilung voneinander unabhängiger, mit konstanter Rate erzeugter Photonen folgt der Poisson-Statistik. Diese Eigenschaft ist etwa bei Laserlicht zu beobachten. Eine Abweichung der Photonenstatistik von der Poisson-Statistik belegt Korrelationen der detektierten Photonen untereinander und enthält Information beispielsweise über die Anzahl an emittierenden Zuständen. Zur Bestimmung der Photonenstatistik dient das Hanbury Brown-Twiss-Experiment.

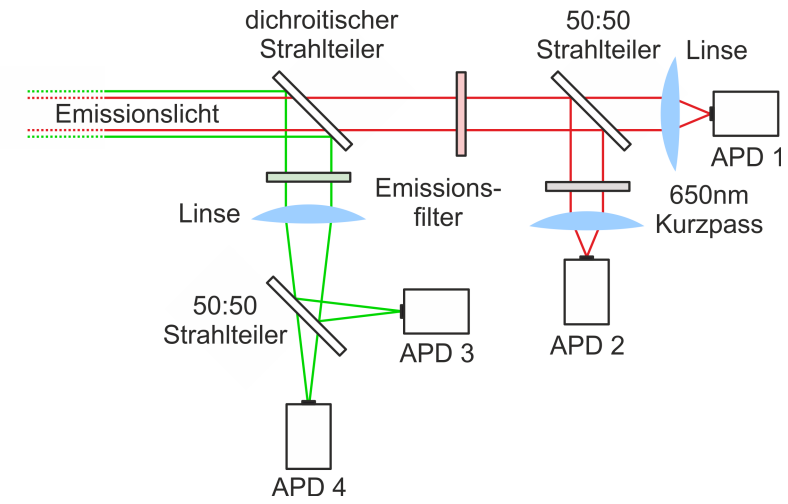


ABBILDUNG 3.4: Im Hanbury Brown-Twiss-Experiment wird der Photonenstrom durch einen 50:50 Strahlteiler auf zwei APDs aufgeteilt. Wird die Donatorfluoreszenz durch einen dichroitischen Strahlteiler und geeignete Filter von der Akzeptorfluoreszenz getrennt, können beide spektralen Bereiche parallel gemessen werden. Die Verwendung von einer (grüner Strahl) beziehungsweise zwei (roter Strahl) Linsen hat im vorliegenden Versuch keinen Einfluss auf das Ergebnis, im Falle zweier Linsen muss jedoch ein weiterer 650 nm Kurzpass zwischen den APDs platziert werden, um Nachglühen der APDs aus der Korrelation zu filtern.

Hier erfolgt die Anregung wiederum mit gepulstem Laserlicht. Der Abstand zwischen Laserpulsen Δt wird deutlich länger gewählt als die Lebensdauer des angeregten lumineszierenden Zustandes. Die erzeugte Emission wird in zwei Strahlen halber Intensität geteilt und mit einem Paar APDs detektiert (siehe Abbildung 3.4). Es folgt die Berechnung der Kreuzkorrelation zwischen den Signalen der beiden APDs. Für jedes Photon wird der zeitliche Abstand $\Delta\tau$ zu allen von der jeweils anderen APD registrierten Photonen berechnet. Zur Vereinfachung der Darstellung kann als Detektionszeit jedes Fluoreszenzphotons die Zeit des erzeugenden Laserpulses gesetzt werden, so dass sich für alle $\Delta\tau$ ganzzahlige Vielfache von Δt ergeben. Anschließend wird über alle Werte von $\Delta\tau$ histogrammiert [24]. Im einfachsten Fall besitzen die lateralen Balken, das heißt wenn gilt $\Delta\tau > 0$, die konstante Höhe N_L. N_C hingegen bezeichnet die Höhe des zentralen Balkens, also die Häufigkeit, mit der zwei Photonen nach demselben Laserpuls detektiert wurden. Das Verhältnis $\frac{N_C}{N_L}$ gibt nun Aufschluss über die Reinheit der Einzelphotonenemission:

Ist das angeregte System ein perfektes Zwei-Niveau-System, kann mit jedem Laserpuls nur eine Anregung und folglich maximal ein einzelnes Photon erzeugt werden. N_C ist dann null, während N_L einen endlichen Wert annimmt, und es gilt $\frac{N_C}{N_L} = 0$. Hier spricht man von perfektem Photonen Antibunching [24]. Dementsprechend wird die Methodik im Allgemeinen auch als „Antibunchingmessung“ bezeichnet.

Im Grenzfall einer unendlich großen Zahl an Emittern entspricht die Häufigkeit zentraler Koinzidenzen der Häufigkeit von lateralen Koinzidenzen, das

heißt $\frac{N_C}{N_L} = 1$. Wird die Emission zweier oder mehrerer Photonen nach demselben Laserpuls ermöglicht, entweder durch die Beobachtung von mehreren Zwei-Niveau-Systemen oder durch Multianregungen desselben Quantensystems, gilt $0 < N_C < N_L$, und $\frac{N_C}{N_L}$ nimmt Werte zwischen null und eins an.

Die Anzahl an unabhängigen Emittern lässt sich wie folgt quantifizieren [24]: Es wird ein System aus n unabhängigen, identischen Emittern im Grenzfall niedriger Anregungsintensität betrachtet. Dann gilt für die Wahrscheinlichkeit, dass das System nach einem bestimmten Laserpuls ein Photon emittiert $P_1 = P_e \cdot n$, wobei P_e der Wahrscheinlichkeit entspricht, dass ein einzelner Emitter zuerst absorbiert und dann ein Photon emittiert. Da jeder Emitter pro Laserpuls höchstens ein Photon emittieren kann gilt für die Wahrscheinlichkeit, dass nach demselben Laserpuls ein zweites Photon emittiert wird $P_2 = P_e \cdot (n-1)$. Die kombinierte Wahrscheinlichkeit für zwei Photonen nach demselben Laserpuls beträgt also $P_C = P_1 \cdot P_2 = P_e^2 \cdot (n^2 - n)$. Die Wahrscheinlichkeit für die Emission jeweils eines Photons nach aufeinanderfolgenden Laserpulsen beträgt hingegen $P_L = P_1^2 = P_e^2 \cdot n^2$. Das Antibunchingverhältnis ergibt sich durch das Verhältnis dieser Wahrscheinlichkeiten, also

$$\frac{N_C}{N_L} = \frac{P_C}{P_L} = \frac{n^2 - n}{n^2} = 1 - \frac{1}{n}. \tag{3.3}$$

Hanbury Brown-Twiss-Experiment mit Mikrozeitfilterung

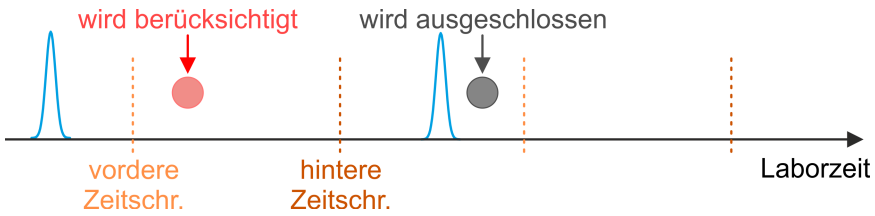


ABBILDUNG 3.5: Beim Antibunchingexperiment mit Mikrozeitfilterung werden Photonen (dargestellt als Punkte), die entweder vor der vorderen oder nach der hinteren Zeitschranke detektiert wurden, von der Analyse ausgeschlossen. Die Zeitschranken werden dabei relativ zum jeweiligen Laserpuls, hier in blau dargestellt, definiert.

Wie in Abschnitt 3.3.3 erläutert, speichert die Aufzeichnung des Photonenstroms für jedes Photon dessen Ankunftszeit relativ zum vorhergehenden Laserpuls (Mikrozeit). Im herkömmlichen Hanbury Brown-Twiss-Experiment findet diese Information der mikrozeitgenauen Ankunftszeit des einzelnen Photons keine Verwendung. Demgegenüber bietet die Methode der Mikrozeitfilterung die Möglichkeit, weitergehende Information über Dynamiken im Antibunching zu erhalten. Hier wird der Photonenstrom zunächst anhand von Kriterien für die Mikrozeit von Photonen gefiltert. Das Prinzip ist in Abbildung 3.5 veranschaulicht.

In der vorliegenden Arbeit werden bei Mikrozeitfilterung stets eine vordere Zeitschranke und eine hintere Zeitschranke definiert. Alle Photonen, deren Mikrozeit kleiner ist als die vordere Zeitschranke oder größer als die hintere Zeitschranke, werden aus dem Photonenstrom entfernt. Anschließend wird mit den verbleibenden Photonen analog zum klassischen Antibunchingexperiment verfahren, um aus einem Korrelationshistogramm N_C- und N_L-Werte zu extrahieren. Diese Methode wird auch als gated Antibunching bezeichnet [129].

Die Analyse eines Photonenstroms im Hinblick auf Antibunching erfolgt also durch Auswertung der Wahrscheinlichkeit für die Detektion eines Photons zum Zeitpunkt t unter der Voraussetzung, dass bereits zum Zeitpunkt $t - \Delta\tau$ ein Photon detektiert wurde. Mathematisch lässt sich diese Häufigkeit von Photonenkoinzidenzen durch die Korrelationsfunktion zweiter Ordnung ausdrücken:

$$g^{(2)}(\Delta\tau) = \frac{\langle I_1(t) \cdot I_2(t+\Delta\tau)\rangle}{\langle I_1(t)\rangle\langle I_2(t+\Delta\tau)\rangle} = \frac{\frac{1}{T}\int_0^T I_1(t) \cdot I_2(t+\Delta\tau)\mathrm{dt}}{\frac{1}{T^2}\int_0^T I_1(t)\mathrm{dt} \cdot \int_0^T I_2(t+\Delta\tau)\mathrm{dt}} \tag{3.4}$$

Hier entspricht $I_{1/2}(t)$ der detektierten Intensität auf Detektor 1 bzw. 2 zum Zeitpunkt t und T der Länge des Messzeitraums. Wie bereits erläutert, entsteht die Signatur von Antibunching beispielsweise beim Vorliegen einzelner Emitter, da hier während der Lebensdauer einer Anregung keine weitere Anregung erzeugt werden kann, was effektiv einer negativen Korrelation in der Photonenzahl bei kurzen Zeiten entspricht. Im nächsten Abschnitt wird erläutert, wie dieselbe Messmethode verwendet werden kann, um aus Korrelationen des Fluoreszenzsignals Aussagen über das Blinkverhalten auf allen Zeitskalen zu erhalten.

3.3.5 Bestimmung des Blinkverhaltens durch Korrelationsmessungen

Nach den bisher besprochenen Dynamiken der Emission eines Moleküls, die sich vorwiegend auf das Schicksal einer einzelnen Anregung bezogen, werden im Folgenden Charakteristika von Photolumineszenz auf längeren Zeitskalen betrachtet. Solche Erscheinungen können vielfältigen Ursprungs sein. Bei lösungsbasierten Messungen sorgt etwa die Bewegung von Molekülen durch den Detektionsfokus für zeitlich nur begrenzt wahrnehmbare Fluoreszenz [82]. Bei immobilisierten Molekülen kann das Auftreten von nicht-lumineszierenden Spezies, wie etwa Triplett-Zuständen, für Intervalle ohne Photolumineszenz verantwortlich sein [92]. Spielen sich derartige Übergänge auf Zeitskalen ab, die länger sind als diejenige, die von einem Datenpunkt auf der Zeitachse der Photolumineszenzspur abgedeckt wird, können sie direkt beobachtet werden. Kann die Zeitachse der Photolumineszenzspur jedoch – beispielsweise aufgrund zu geringer Photonenzahl – nicht mit genügender Zeitauflösung dargestellt werden, um derartige Dunkelzustände

direkt sichtbar zu machen, muss die Korrelationsanalyse zu Hilfe genommen werden.

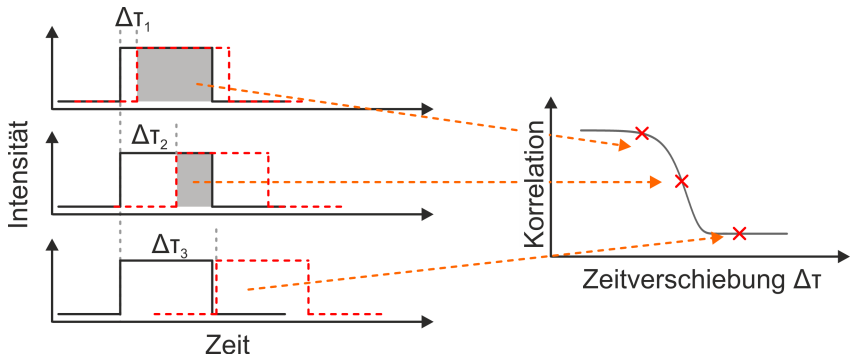


ABBILDUNG 3.6: Veranschaulichung des Prinzips der Korrelationsanalyse anhand einer zeitlich nichtkonstanten PL-Spur. Das PL-Signal (links, schwarze Kurve) wird kopiert (rote gestrichelte Linie) und die Kopie wird um $\Delta\tau$ verschoben. Mit steigendem $\Delta\tau$ verringert sich die Überlappung beider Kurven (graue Fläche). Mit abnehmender Überlappung verringert sich auch der Wert der in 3.4 gegebenen Korrelationsfunktion, die hier rechts dargestellt ist. Der konkrete Verlauf dieser Korrelationskurve gibt somit Auskunft über die Länge der Zeiten hoher und niedriger PL-Intensität.

Wie bereits erwähnt, basiert die Korrelationsanalyse auf der Berechnung der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung. Abbildung 3.6 veranschaulicht das Prinzip dieser Methode. Zugrunde liegt ein nichtkonstantes Signal (schwarze Kurve). Das Signal wird gemäß Gleichung 3.4 mit einer um $\Delta\tau$ verschobenen Kopie seiner selbst (rote gestrichelte Linie) multipliziert und integriert. Es ist intuitiv, dass diese Größe (symbolisiert durch eine graue Fläche) mit steigender Zeitverschiebung und somit fallender Überlappung beider Kurven abnimmt. Das Auftreten einer Amplitude in der Korrelationsfunktion weist also die Existenz eines Dunkelzustandes in der Molekülemission nach und wird als Bunching bezeichnet.

Folgt der Wechsel zwischen lumineszierendem Zustand und Dunkelzustand dabei konstanten Raten, zeigt der Abfall monoexponentielles Verhalten. Aus der Amplitude A und der Zerfallszeit τ_0 dieser Kurve lassen sich die Lebensdauern der beiden Zustände (lumineszierender Zustand: τ_{an}, Dunkelzustand: τ_{aus}) über folgende Gleichungen bestimmen:

$$A_{korr} = \left(\frac{S+B}{S}\right)^2 \cdot A \tag{3.5}$$

$$\tau_{an} = \tau_0 \cdot (1 + \frac{1}{A_{korr}}) \tag{3.6}$$

$$\tau_{aus} = \tau_0 \cdot (1 + A_{korr}) \tag{3.7}$$

Hier bezeichnet S die Höhe des Signals, B die Höhe des Hintergrundes und A_{korr} die hintergrundbereinigte Amplitude [82, 130]. Durch Kombination der Gleichungen 3.6 und 3.7 ergibt sich außerdem der Zusammenhang

$$A_{\text{korr}} = \frac{\tau_{\text{aus}}}{\tau_{\text{an}}}. \tag{3.8}$$

3.3.6 Emissionspolarisation bei Raumtemperatur

Für die Bestimmung der Polarisationseigenschaften einzelner Emissionspunkte findet die Detektionsgeometrie wie in Abbildung 3.7 dargestellt Verwendung. Das Signal wird von einem Strahlteiler in zwei zueinander senkrechte Polarisationskanäle getrennt und zwei Einzelphotonendetektoren zugeführt. Üblicherweise werden die Intensitäten beider Kanäle für isolierte Punkte direkt aus Scanbildern extrahiert.

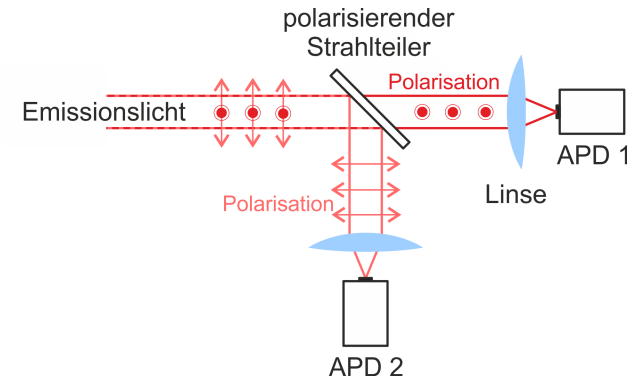


ABBILDUNG 3.7: Messung des linearen Dichroismus bei Raumtemperatur. Der Photonenstrom wird durch einen polarisierenden Strahlteiler in zwei orthogonale Kanäle getrennt und durch zwei APDs detektiert. Der lineare Dichroismus lässt sich dann mittels Gleichung 3.9 berechnen.

Die zur Quantifizierung des Polarisationsgrades verwendete Größe heißt linearer Dichroismus und ist definiert durch

$$LD = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}}, \tag{3.9}$$

wobei $I_{\parallel}$ und $I_{\perp}$ die Intensitäten auf den beiden orthogonalen Polarisationskanälen bezeichnen. Emittiert der Punkt unpolarisiertes Licht, so teilt der Strahlteiler die Emission gleichmäßig auf beide Kanäle auf. Der LD-Wert eines derartigen Punktes ist 0. Ist die Emission des Punktes linear polarisiert, so ergeben sich, abhängig von dessen Richtung, Werte zwischen -1 und 1. Unter der Annahme zufälliger

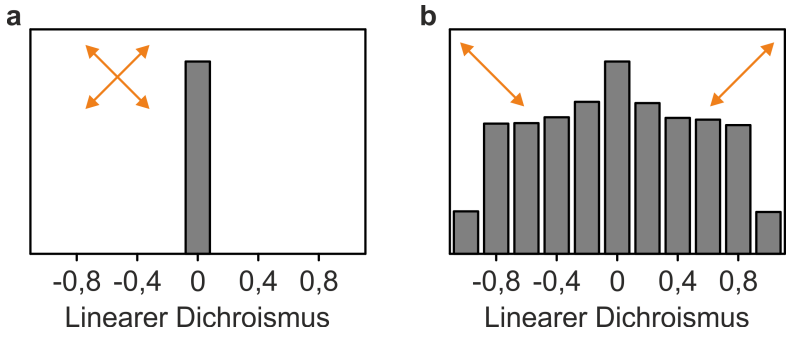


ABBILDUNG 3.8: Simulation der Verteilung von LD-Werten unter Messung mit einer numerischen Apertur von 1,35. (a) Für unpolarisierte Emission, (b) für linear polarisierte Emitter mit willkürlicher Orientierung in drei Dimensionen.

Orientierung der Emitter in drei Dimensionen lässt sich also die erwartete Verteilung an LD-Werten für unpolarisierte und linear polarisierte Emissionspunkte simulieren.

Abbildung 3.8a zeigt die erwartete Verteilung für unpolarisierte Emission, 3.8b für zufällig orientierte, lineare Emission unter Berücksichtigung der im Experiment verwendeten numerischen Apertur von 1,35[22]. Die Polarisationseigenschaften einer Spezies an Emittern lassen sich nun durch Histogrammieren des LD-Wertes und Vergleich mit den Ergebnissen der Simulation einschätzen.

Es existieren Methoden zur Bestimmung der Emissionspolarisation eines einzelnen Emitters. Für Messungen bei tiefen Temperaturen wird in Abschnitt 3.4.3 eine Methode vorgestellt, die auf der Drehung eines Lambdaplättchens vor einem Polarisator basiert. Diese Methode erfordert jedoch einen hinreichend stabilen Emitter sowie eine insgesamt ausreichende Anzahl an emittierten Photonen. Im Gegensatz zur Messung bei tiefen Temperaturen ist diese Voraussetzung bei Raumtemperatur nicht immer erfüllt. Deshalb wird bei Raumtemperatur der lineare Dichroismus einer großen Anzahl an Emittern bestimmt, von denen jeder nur einige 10 ms betrachtet wird.

3.3.7 Anregungsanisotropie

Die Anregungsanisotropie eines Moleküls gibt Aufschluss über dessen Absorptionsdipol, das heißt, in welchen Raumrichtungen der Probenebene das Anregungslicht polarisiert sein darf, damit die Absorption eines Photons erfolgen kann [85, 105]. Die Größe wird auch als Modulationstiefe M_{anr} bezeichnet, denn die beobachtete Observable ist die Modulation der PL-Intensität mit dem Drehwinkel der linearen Polarisation des Anregungslasers. Da der Absorptionsdipol beispielsweise bei konjugierten Systemen häufig entlang der Konjugationsrichtung liegt, lässt sich die Anregungsanisotropie im Hinblick auf die räumliche Struktur des Systems interpretieren: liegt ein lineares Molekül vor, erfolgt maximale Absorption entlang der Molekülachse und keine Absorption in senkrechter Richtung

[22] Die Simulation wurde von Dr. Sebastian Bange durchgeführt.

[131]. Entsprechend zeigt die PL-Intensität unter Drehung der Laserpolarisation eine Modulation. Bei isotropen Absorbern hingegen erfolgt unter Drehung der Laserpolarisation keine Modulation der PL-Intensität. Im Gegensatz zu den bisher gezeigten Messungen erfolgt die Bestimmung der Anregungsanisotropie durch eine Weitfeldmessung. Hier wird der Laser nicht auf ein einzelnes Nanopartikel fokussiert, sondern die Probe durch ein paralleles Strahlbündel beleuchtet. Dies hat zum Vorteil, dass einerseits viele Nanopartikel gleichzeitig betrachtet werden können und andererseits das Anregungslicht nur Polarisationskomponenten in der Probenebene besitzt. Dementsprechend wird lediglich die Polarisation des Übergangsdipols in der x-y-Ebene bestimmt, eine eventuelle Komponente in z-Richtung wird nicht betrachtet. Abbildung 3.9 zeigt die für Weitfeldmessungen notwendigen Anpassungen des in Abbildung 3.2 dargestellten Mikroskopieaufbaus.

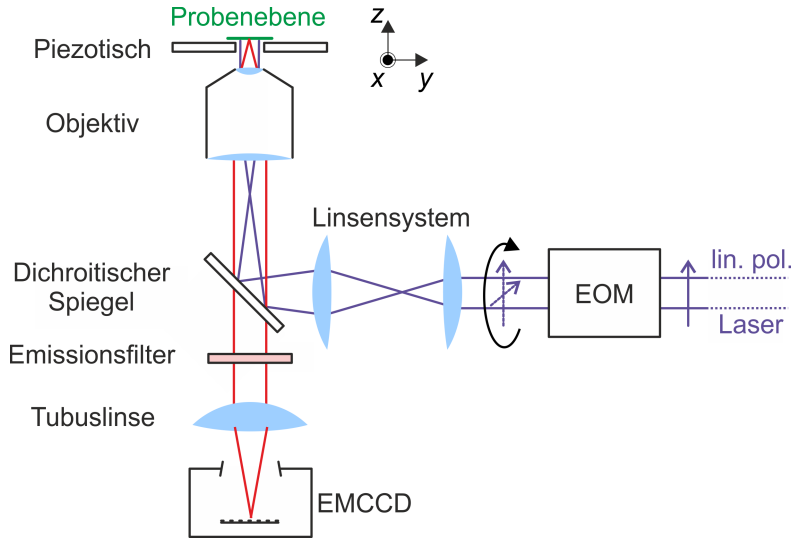


ABBILDUNG 3.9: Zur Messung der Modulationstiefe in Anregung modifizierter Aufbau 3.2. Die Polarisationsrichtung des linear polarisierten Lasers lässt sich über den EOM einstellen. Zur Anregung im Weitfeld wird der Laser auf die laserseitige Fokusebene des Objektivs fokussiert. Die PL der Moleküle eines etwa 80x80 µm^2 großen Probenabschnittes wird durch eine EMCCD-Kamera detektiert.

Der nach dem Glan-Thompson Polarisator linear polarisierte Strahl trifft auf einen elektrooptischen Modulator (EOM[23]). Unter Nutzung des Pockels-Effektes kann hier mit Anlegen geeigneter Spannung in Verbindung mit einem nachfolgenden $\frac{\lambda}{4}$-Plättchen die Laserpolarisation um einen beliebigen Winkel gedreht werden. Der so präparierte Laserstrahl wird aufgeweitet und auf die laserseitige Fokusebene des Objektivs fokussiert. Auf der Probenseite des Objektivs tritt demnach ein paralleler Strahl aus, der einen etwa 80x80 µm^2 großen Bereich der Probe ausleuchtet. Die Fluoreszenz der Nanopartikel wird durch dasselbe Objektiv

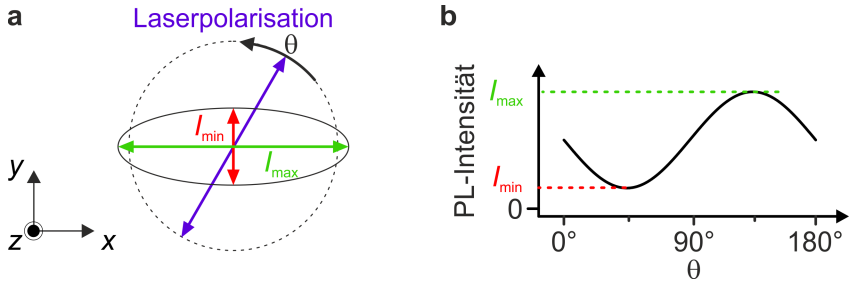


ABBILDUNG 3.10: Analyse der Anregungsanisotropie. (a) Der Laser propagiert in z-Richtung, also aus der Ebene der Zeichnung heraus und ist dementsprechend in der x-y-Ebene polarisiert. Diese Polarisation wird über die Zeit gedreht. Als schwarze durchgängige Linie ist die Polarisationsellipse des Moleküls gezeigt, wobei die Richtungen minimaler und maximaler Absorption in der Probenebene rot bzw. grün dargestellt sind. (b) PL-Intensität des Moleküls abhängig vom Winkel der Laserpolarisation.

aufgenommen, durch einen Dichroiten vom Anregungslicht getrennt und auf den Chip einer EMCCD-Kamera[24] fokussiert. Nun wird parallel zur Aufnahme von Weitfeldbildern die Laserpolarisation kontinuierlich gedreht (siehe Abbildung 3.10a). Durch die Mittelung gleicher Drehwinkel aus mehreren Zyklen dieser Drehung lässt sich die Signalqualität verbessern. Schließlich werden isolierte Punkte im Weitfeldbild durch einen Algorithmus identifiziert und ihre jeweilige Helligkeit in Abhängigkeit vom Winkel Θ der Laserpolarisation bestimmt (Abbildung 3.10b) [132]. Zur Bestimmung von M_{anr} wird die resultierende Kurve durch folgende Funktion angepasst:

$$I(\Theta) \propto 1 + M_{\text{anr}} \cos 2(\Theta - \Phi) \tag{3.10}$$

Hier entspricht Φ der Richtung höchster Intensität. $M_{\text{anr}} = 1$ tritt für Moleküle auf, deren Absorption in der x-y-Ebene perfekt linear polarisiert ist. $M_{\text{anr}} = 0$ repräsentiert ein Molekül, das in jeder Richtung derder x-y-Ebene gleich starke Absorption besitzt.

3.4 Einzelpartikelmessungen bei tiefen Temperaturen

Die Messung der Photolumineszenz bei tiefen Temperaturen erfordert den Einbau der Probe in einen Kryostaten. Der entsprechende Versuchsaufbau ist als Weitfeldaufbau ausgeführt. Dieser wird im Folgenden mit allen verwendeten Komponenten skizziert. Anschließend wird auf die relevanten Analysemethoden eingegangen.

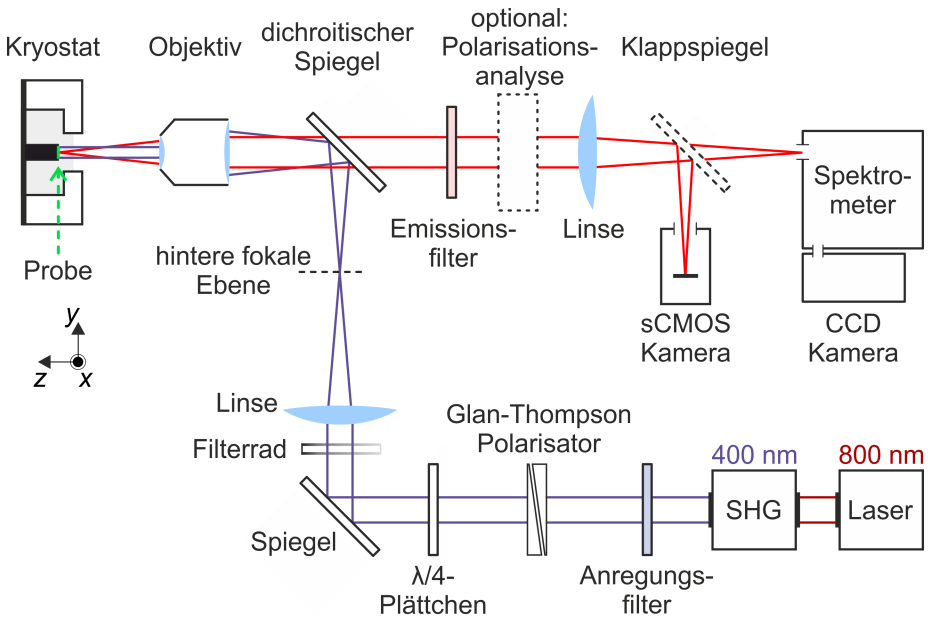


ABBILDUNG 3.11: Aufbau zur Messung von Photolumineszenz bei tiefen Temperaturen. Der Laserstrahl zur Anregung ist in violett dargestellt. Er wird auf die hintere fokale Ebene des Objektivs fokussiert, so dass nach dem Objektiv paralleles Laserlicht die Probe im Weitfeld anregt. Die Probe ist in einem Heliumkryostaten montiert. Entstehendes Fluoreszenzlicht (rot) wird vom selben Objektiv eingesammelt und verschiedenen Detektoren zugeführt. Optional können Komponenten zur Bestimmung der Emissionspolarisation eingefügt werden. Diese sind in Abbildung 3.12 detailliert dargestellt.

3.4.1 Mikroskopieaufbau für Messungen bei tiefen Temperaturen

Der Aufbau zur Detektion von Lumineszenz bei tiefen Temperaturen ist in Abbildung 3.11 schematisch dargestellt. Als Lichtquelle für die Anregung wird ein Titan-Saphir-Laser[25] mit einer Pulsrate von 80 MHz verwendet. Analog zum Raumtemperaturaufbau wird das Laserlicht durch eine geeignete Filterkombination in Anregung und Emission vor den Detektoren herausgefiltert. Durch Erzeugung der zweiten Harmonischen[26] wird, äquivalent zu den Raumtemperaturmessungen, eine Anregungswellenlänge von 400 nm bereitgestellt. Um isotrope Anregung zu gewährleisten, wird wiederum mittels eines Glan-Thompson Polarisators in Kombination mit einem geeignet orientierten $\frac{\lambda}{4}$-Plättchens zirkulare Polarisation hergestellt. Im Anregungsstrahlengang wird das Laserlicht von einer Linse auf die hintere, laserseitige Fokusebene des Objektivs[27] fokussiert. Anschließend reflektiert ein dichroitischer Spiegel das Laserlicht in das Objektiv. Hieraus resultiert nach Passieren des Objektivs ein paralleler Anregungsstrahl, der etwa $70 \times 70\ \mu m^2$ der Probe ausleuchtet. Das Objektiv besitzt 40-fache Vergrößerung und überträgt

[23] Series 3090 Low Voltage Modulator, FastPulse Technology, Inc.
[24] **E**lectron-**m**ultiplying **c**harge-**c**oupled **d**evice, iXon3 897, Andor
[25] Chameleon Ultra II, Coherent
[26] Harmonixx SHG, APE
[27] LUCPLFLN40X, Olympus

nicht nur das Anregungslicht zur Probe, sondern sammelt auch die entstehende Fluoreszenz ein.

Die Probe ist in einem Kryostaten[28] montiert. Messungen finden unter Vakuum bei höchstens 10^{-6} mbar statt. Des Weiteren ist die Temperatur des Kaltfingers variabel zwischen Raumtemperatur und 3,2 K einstellbar. Zur Positionierung der Probe in der Fokusebene des Objektivs ist der Kryostat auf einem dreidimensionalen Verschiebetisch befestigt. Die Probe kann so bis auf 100 nm genau in jeder Richtung positioniert werden. Da sich die Probe im Vakuum hinter einem Glasfenster befindet, ist der Arbeitsabstand des Objektivs mit 3 mm erheblich höher als bei Raumtemperaturmessungen. Hierdurch verringert sich der Einsammelwinkel und folglich die Detektionseffizienz im Vergleich zum in Abschnitt 3.3 beschriebenen Aufbau. Die numerische Apertur des Objektivs beträgt 0,6.

Das stokesverschobene Fluoreszenzlicht wird durch das Objektiv kollimiert, anschließend vom dichroitischen Spiegel transmittiert und so den Detektoren zugeführt. Die verschiedenen Analysemethoden werden im Folgenden näher behandelt.

3.4.2 Aufnahme von Weitfeldbildern

Für die Beobachtung der spektral integrierten Intensität wird die Fluoreszenz von einer weiteren Linse auf eine sCMOS-Kamera[29] abgebildet. So werden alle emittierenden Punkte im angeregten Probenbereich in einem zweidimensionalen Bild sichtbar. Derart lässt sich beispielsweise die Anzahl an Emittern pro Fläche und deren Helligkeit bestimmen. Dies geschieht mittels eines automatisierten Algorithmus, der in Anhang B beschrieben ist. Durch Wahl geeigneter Emissionsfilter lässt sich zudem der betrachtete Spektralbereich eingrenzen.

3.4.3 Emissionspolarisation bei tiefen Temperaturen

Neben ihrer Intensität und ihrer spektralen Verteilung lässt sich die Emission durch den Grad und die Richtung ihrer Polarisation charakterisieren. Der Weitfeldaufbau erlaubt die Messung der Emissionspolarisation individueller fluoreszierender Punkte bei tiefen Temperaturen. Ein Schema des Messaufbaus ist in Abbildung 3.12 gezeigt. Es enthält den Detektionspfad in vereinfachter Form und zeigt die in Abbildung 3.11 als optional markierten Polarisationskomponenten in größerem Detail.

Das Emissionslicht passiert zunächst ein $\frac{\lambda}{2}$-Plättchen. Anschließend teilt ein Wollaston-Prisma die Emission in zwei orthogonal polarisierte Teilstrahlen [82]. Diese werden wiederum auf die aktive Fläche der Kamera abgebildet. Hierbei wird die Linse so positioniert, dass die beiden unterschiedlich polarisierten Bilder der Probe auf dem Kamerabild räumlich vollständig getrennt erscheinen, die Emission

[28] ST-500, Janis
[29] ORCA-Flash 4.0 C11440, Hamamatsu

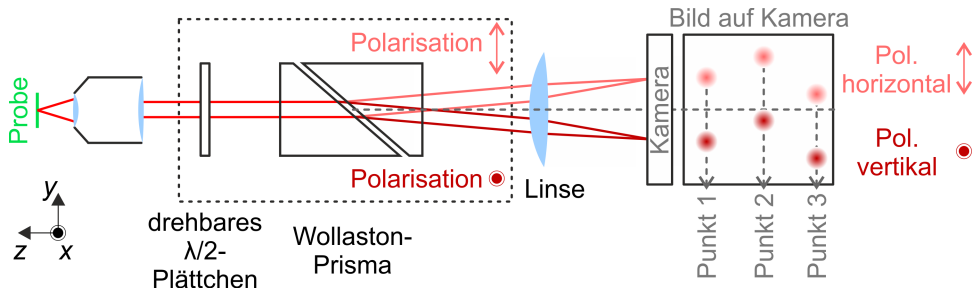


ABBILDUNG 3.12: Hier wird die Darstellung des gesamten Aufbaus (siehe Abbildung 3.11) um den Anregungsstrahlengang reduziert und um die für die Polarisationsanalyse relevanten Komponenten erweitert. Das kollimierte Fluoreszenzlicht trifft zunächst auf ein drehbares $\frac{\lambda}{2}$-Plättchen und wird anschließend von einem Wollaston-Prisma in zueinander senkrechte Polarisationskomponenten (Darstellung dunkelrot für horizontale, hellrot für vertikale Komponente) zerlegt. So ergeben sich auf der aktiven Fläche der Kamera getrennte Bilder für beide Polarisationskomponenten.

wird also in einen vertikal polarisierten und einen horizontal polarisierten Kanal geteilt. So kann durch Zuordnung zusammengehöriger Punktepaare beider Kanäle die Emission jedes emittierenden Punkts auf der Probe in die Polarisationsachsen des Prismas zerlegt betrachtet werden. Hierbei ist anzumerken, dass die Polarisation nur in Komponenten der Probenebene, also die x-y-Ebene (vgl. Abbildung 3.12) zerlegt wird. Informationen über eine Drehung des Emissionsdipols aus der Probenebene können so nicht gewonnen werden.

Zeigt ein Emitter unpolarisierte Emission, ist der Anteil beider Kanäle an der Emission fünfzig Prozent. Diese Aufteilung ist vollkommen unabhängig vom Drehwinkel des $\frac{\lambda}{2}$-Plättchens.

Ist die Emission des Emitters jedoch linear polarisiert, so ist die Polarisationsachse des Signals nach Passieren des $\frac{\lambda}{2}$-Plättchens abhängig von dessen Drehwinkel α. Somit ist auch die Aufteilung des Signals auf beide Polarisationskanäle des Prismas abhängig von α. Abbildung 3.13 zeigt diese Abhängigkeit der Intensität beider Polarisationskanäle vom Drehwinkel des $\frac{\lambda}{2}$-Plättchens sowohl für den Fall eines unpolarisierten Emitters (a), als auch am Beispiel eines linear polarisierten Emitters (b). Zur Quantifizierung der Stärke der Polarisation eines Punkts wird die Intensität eines der Polarisationskanäle durch die Gesamtintensität geteilt und abermals gegen den Drehwinkel des $\frac{\lambda}{2}$-Plättchens aufgetragen. Diese Größe ist in Abbildung 3.13 (c) und (d) für die Intensitätsverläufe aus (a) und (b) aufgetragen. Die resultierende Kurve aus (c) und (d) kann mit folgender Funktion angenähert werden [133]:

$$\frac{I_{\text{horizontal}}}{I_{\text{gesamt}}} = A \cdot (1 + M_{\text{em}} \cos(4(\alpha - \alpha_0)) \tag{3.11}$$

Hier bezeichnet A die Amplitude, α_0 die Phase und M_{em} die Modulationstiefe. Für perfekt linear polarisierte Emission gilt $M_{\text{em}} = 1$. Vollkommen unpolarisierte Emission ergibt $M_{\text{em}} = 0$. Für teilweise polarisierte Emission nimmt M_{em} Werte

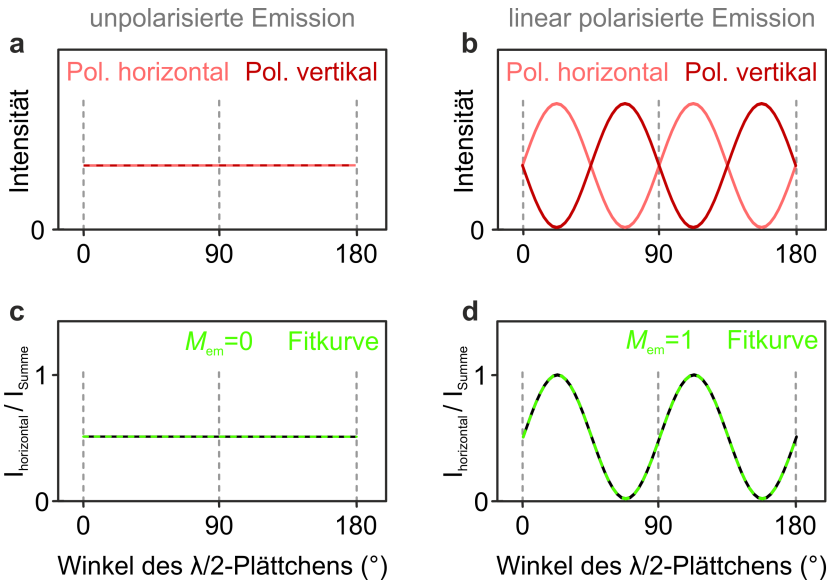


ABBILDUNG 3.13: Analyse der Emissionspolarisation. Die Intensitäten der entsprechend Abbildung 3.12 erzeugten Polarisationskanäle sind in hellrot (horizontale Polarisation) und dunkelrot (vertikale Polarisation) in Abhängigkeit vom Winkel des $\frac{\lambda}{2}$-Plättchens dargestellt. Die Abbildung veranschaulicht den erwarteten Intensitätsverlauf (a) für einen unpolarisierten und (b) für einen perfekt linear polarisierten Emissionspunkt. In (c) und (d) ist jeweils der horizontal polarisierte Anteil am Gesamtsignal gezeigt (schwarze Kurve). Durch Anpassen einer Kurve nach Gleichung 3.11 (grüne gestrichelte Linie) lässt sich der M_{em}-Wert extrahieren, der den Grad an linearer Polarisation quantifiziert.

zwischen diesen Extrema an. Die Phase α_0 gibt Auskunft über die Richtung der Polarisation des Emitters. Da sich die Polarisation der Emission bei Drehung des $\frac{\lambda}{2}$-Plättchens um einen Winkel $\Delta\alpha$ um $2 \cdot \Delta\alpha$ dreht und das Wollaston-Prisma Lichtwellen, deren Polarisation sich um 180° unterscheidet, identisch zerteilt, genügt für α_0 der Bereich zwischen 0° und 90°. In diesem Winkelbereich sollte α_0 gleichverteilt sein, wenn die Emissionsdipole zufällig in der Probenebene orientiert sind. Die Verteilung dieser Phase ist ein wichtiges Indiz für die Qualität der Messung: Tritt ein Phasenwinkel deutlich häufiger auf als andere Phasenwinkel, rühren hohe M_{em}-Werte möglicherweise nicht von stark polarisierter PL, sondern von polarisierenden Eigenschaften des Messaufbaus selbst her.

3.4.4 Spektral aufgelöste Messungen

Wie in Abschnitt 3.4.2 erwähnt, lässt sich Information über die Emissionsenergie im Weitfeld durch Einsetzen geeigneter optischer Filter gewinnen. Zur detaillierteren Betrachtung der spektralen Verteilung einzelner Emissionspunkte steht ein Gitterspektrometer[30] bereit. Die Emission eines isolierten Punktes wird von der Linse auf den Eingangsspalt des Spektrometers fokussiert. Anschließend zerlegt

[30] Acton SP2300, Princeton Instruments

ein Gitter mit 600 Linien pro Millimeter die Emission in ihre spektralen Anteile. Das so entstehende Spektrum wird von einer CCD-Kamera[31] detektiert. Die Kombination aus einer fokalen Länge des Spektrometers von 300 mm, einer Breite des Eingangsspaltes von 70 µm, der Pixelgröße des Detektors von 20 µm und der Linienzahl des Gitters führt zu einem Auflösungsvermögen von etwa 0,4 nm im relevanten Spektralbereich.

3.5 Untersuchte Materialsysteme

3.5.1 Ringmoleküle

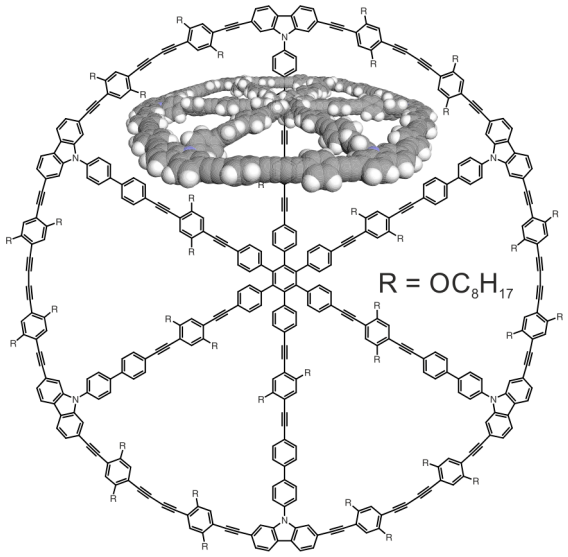


ABBILDUNG 3.14: Chemische Struktur des verwendeten Ringmoleküls. Das dreidimensionale Modell oben veranschaulicht, dass das Molekül keine Ausdehnung und damit keinen Übergangsdipol entlang der Rotationsachse besitzt. Abgeändert aus [30].

Das in dieser Arbeit verwendete Ringmolekül wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. Höger in Bonn synthetisiert und in der Gruppe von Prof. Lupton auf seine grundlegenden photophysikalischen Eigenschaften hin untersucht [134]. Die chemische Struktur ist in Abbildung 3.14 dargestellt. Es besitzt eine kreisförmige Gestalt mit sechs Speichen. Der Durchmesser beträgt etwa 6 nm. Die Ring ist vollständig π-konjugiert und bildet die chromophore Einheit. Bei Anregung mit 405 nm wechselwirken die Speichen nicht mit dem Anregungslicht. Durch seine kreisförmige Symmetrie kann der Ring jedoch in seiner Ebene in jeder Richtung angeregt werden. Die Absorption entlang seiner Rotationsachse ist im Vergleich sehr gering [134]. Er besitzt eine Quantenausbeute von etwa 70 % in Lösung und emittiert um 460 nm. Die hohe Quantenausbeute macht ihn hervorragend geeignet für Einzelmolekülmessungen. Wie Aggarwal et al. zeigen konnten, ist die Photolumineszenz des Moleküls gekennzeichnet von starkem Antibunching [134].

[31] PIXIS 100BR, Princeton Instruments

3.5.2 Das Polymer MEH-PPV

MEH-PPV[32] ist ein organisches Polymer, das aufgrund der Delokalisation von π-Orbitalen halbleitende Eigenschaften besitzt (siehe Abschnitt 2.2). Die chemische Struktur der monomeren Einheit ist in Abbildung 3.15 dargestellt. Bereits 1990 wurde gezeigt, dass PPVs Elektrolumineszenz zeigen und sich daher als Emittermaterial in organischen Leuchtdioden eignen [135]. Es existieren also emittierende Zustände. Diese können auch durch optische Anregung adressiert werden. Die resultierende PL trägt Information über die intrinsische Struktur des Moleküls, wie beispielsweise den Grad an Energietransfer, der zwischen den Chromophoren stattfindet.

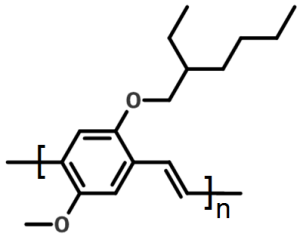


ABBILDUNG 3.15: Chemische Struktur des Polymers MEH-PPV. Die PPV-Grundstruktur wird durch über zwei Kohlenstoffatome miteinander verbundene Benzolringe gebildet.

In der vorliegenden Arbeit wird MEH-PPV der Firma PolymerSource verwendet. Das Molekulargewicht beträgt 900 kDa bei einer Polydispersität von 2,2. Dem durchschnittlichen Molekulargewicht zufolge besteht eine Polymerkette aus etwa 1700 Monomeren. Legt man eine durchschnittliche Länge eines Chromophors von 15 Monomeren zugrunde, folgt als Anzahl an Chromophoren pro Polymerkette etwa 100 [136]. Die Konformation der Polymerkette, das heißt die räumliche Gestalt, in der sie vorliegt, wird maßgeblich bestimmt durch ihre Umgebung [137, 138]. In PMMA nimmt MEH-PPV aufgrund der schlechten Löslichkeit eine zusammengefaltete Konformation an. Die einzelnen Chromophore befinden sich also in großer Nähe zueinander, wie es auch im Volumenmaterial der Fall ist. Da das Auftreten von FRET durch geringen Abstand zwischen Chromophoren begünstigt wird, treten hier Energietransfer und Annihilationsprozesse auf [111, 139]. Entsprechend kann in MEH-PPV Einzelphotonenemission beobachtet werden [140].

3.5.3 Perowskit-Nanokristalle (NCs) aus $FAPbBr_3$

Bei Formamidinium-Blei-Bromid Perowskiten nimmt das organische Molekül Formamidinium ($CH(NH_2)_2^+$) den Platz des A-Kations ein. Im Gegensatz zu beispielsweise Cs-basierten, rein anorganischen Perowskiten, handelt es sich bei

[32] Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene]

$FAPbBr_3$ also um ein organisch-anorganisches oder hybrides Perowskit [77]. Die Bandlücke von $FAPbBr_3$ ist direkt. Für die halbleitenden Eigenschaften verantwortlich sind bei $FAPbBr_3$ die anorganischen BX_6 Oktaeder [141]. Im Einzelnen tragen zum Valenzband- und zum Leitungsband hauptsächlich die Orbitale des Halogens und des Bleis bei [142]. Die Orbitale des in den Räumen zwischen den BX_6-Bausteinen sitzenden A-Kations tragen nur gering zur elektronischen Struktur nahe der Bandkante bei. Sein Zweck ist primär, im Zusammenspiel mit den Pb^{2+}- und den Br^--Ionen Ladungsneutralität herzustellen sowie zur Formstabilität des Kristallgitters zu unterstützen [143, 144]. Gleichwohl trägt das A-Kation beispielsweise über die Beeinflussung der Bindungslängen zu den elektronischen Eigenschaften wie der Bandlücke des Perowskits bei [77].

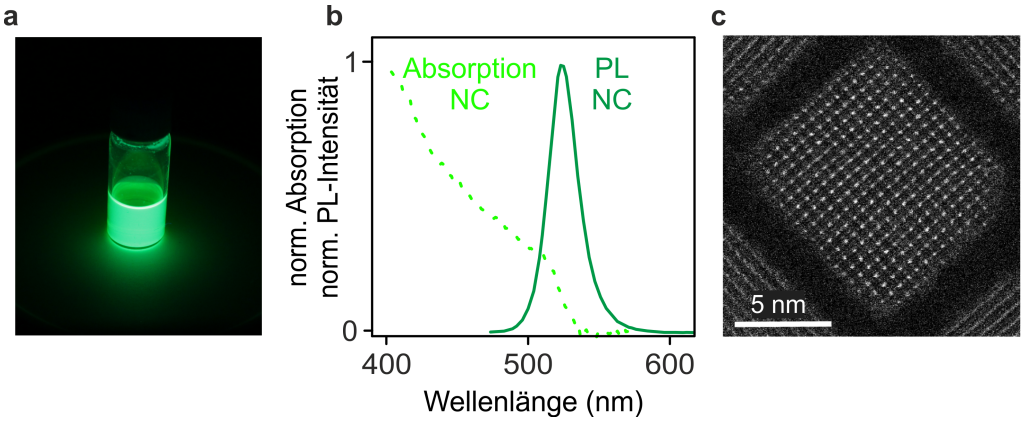


ABBILDUNG 3.16: Probe an $FAPbBr_3$-Nanokristallen. (a) Photolumineszenz von Nanokristallen in Toluol, ausgelöst durch eine UV-Lampe bei 365 nm. (b) Absorptions- und PL-Spektrum von $FAPbBr_3$-Nanokristallen in Toluollösung. (c) HRTEM-Bild eines einzelnen Nanokristalls.

Die hier untersuchte Probe an $FAPbBr_3$-Perowskiten wurde in der Gruppe von Prof. Kovalenko an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich synthetisiert [53]. Sie liegt in Form von Nanowürfeln mit einer Größe von etwa 10x10x10 nm^3, gelöst in Toluol, vor (siehe Abbildung 3.16a). Ein in Lösung aufgenommenes Ensemblespektrum der Absorption und der Emission der Nanopartikel ist in Abbildung 3.16b gezeigt. Während sich die Absorption über einen weiten Bereich erstreckt, ist die PL auf eine Linie bei 520 nm konzentriert. Ein HRTEM[33]-Bild eines einzelnen Nanokristalls ist in Abbildung 3.16c gezeigt[34].

3.5.4 Organische Farbstoffmoleküle Cy3 und Cy5

Die in dieser Arbeit verwendeten Akzeptor-Farbstoffe stammen aus der Familie der Cyanine. Die Cyanine finden seit über 100 Jahren [145] Anwendung als photosensitives Material in der Photographie [146], wo sie helfen, die Sensitivität von

[33] **H**igh **r**esolution **t**ransmission **e**lectron **m**icroscopy, deutsch: hochaufgelöste Transmissionselektronenmikroskopie

[34] Die Aufnahme wurde in der Gruppe von Prof. Kovalenko erstellt.

Filmen auf das gesamte sichtbare Spektrum zu erweitern. In jüngerer Vergangenheit finden sie unter anderem Anwendung als Markermoleküle in biologischen Studien [147].

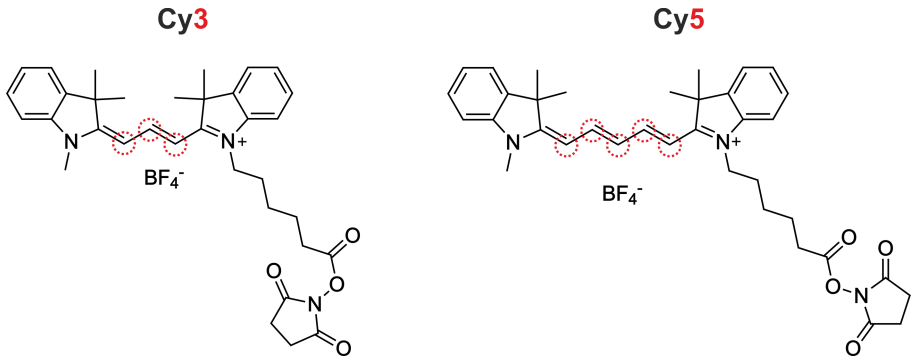


ABBILDUNG 3.17: Chemische Struktur der Farbstoffmoleküle Cy3 und Cy5. Die Methingruppen, deren Anzahl in die Bezeichnung des jeweiligen Moleküls einfließt, sind mit roten Kreisen markiert.

Farbstoffe der Cyanin-Familie zeichnen sich dadurch aus, dass ihre Absorption durch leichte Modifikation der molekularen Struktur verändert werden kann [148]. Um die Abhängigkeit des Energietransfers vom Absorptionsspektrum des Akzeptors zu untersuchen, wurden zwei unterschiedliche Farbstoffmoleküle, Cy3[35] und Cy5[36], verwendet. Die Grundstruktur jedes Cyanin-Farbstoffs sind zwei Stickstoffatome, die durch eine Kette aus Kohlenstoffatomen verbunden sind [148]. Die Nomenklatur des Moleküls gibt hierbei die Anzahl an Methingruppen zwischen den Stickstoffen an. Bei Cy3 und Cy5 befindet sich also eine Kette von drei beziehungsweise fünf Methingruppen zwischen den Stickstoffen. Diese Polymethinkette ist π-konjugiert und dient als photophysikalische Einheit [146]. Die Struktur beider Farbstoffe ist in Abbildung 3.17 dargestellt.

Als einfache Näherung für die Übergangsenergien in konjugierten Systemen lässt sich das Modell des Teilchens im Potentialkasten heranziehen [149]. Auch wenn die Lösung für den niedrigsten energetischen Übergang eines Potentialkastens mit einer Ausdehnung von etwa 900 pm – entsprechend des π-Systems von Cy3 – gegenüber der experimentell ermittelten Absorptionslinie einen Fehler von etwa 100% aufweist, lässt sich eine wichtige qualitative Aussage ableiten: Durch Vergrößerung des Potentialkastens beziehungsweise Verlängerung der Polymethinkette schieben die elektronischen Übergänge im Molekül zu niedrigeren Energien. In Ensemblemessungen gewonnene Absorptions- und Emissionsspektren für beide Farbstoffe sind in Abbildung 3.18 dargestellt. Als Quantenausbeute der Fluoreszenz in Toluollösung werden vom Hersteller für Cy3 30 % und für Cy5 20 % angegeben.

[35] Cyanin 3 NHS-Ester, Firma Lumiprobe, Artikelnummer: 21020
[36] Cyanin 5 NHS-Ester, Firma Lumiprobe, Artikelnummer: 23020

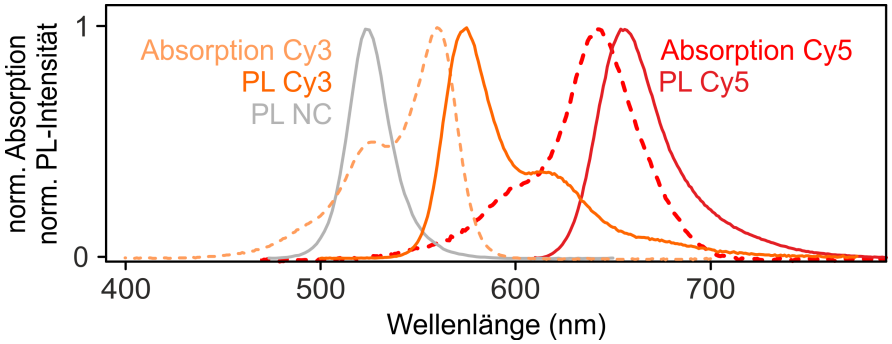


ABBILDUNG 3.18: Absorptions- und PL-Spektren der beiden Farbstoffe Cy3 und Cy5. Zum Vergleich ist das PL-Spektrum des Perowskits aus 3.16b in grau dargestellt.

Kapitel 4

Manipulation der Photophysik von Ringmolekülen durch die Probenmorphologie

Wie in der Einleitung bereits diskutiert, ist die Orientierung von lumineszierenden Molekülen ein wichtiger Parameter in Bauteilen wie organischen Leuchtdioden sowie in Einzelmolekülmessungen. Außerdem wurde bereits besprochen, dass bei den betrachteten Übergängen die Orientierung des Übergangsdipiolmoments der Orientierung der Molekülachse entspricht. Die Orientierung des Übergangsdipols kann also eng verknüpft sein mit der resultierenden Photophysik der betreffenden Quantensysteme und der Effizienz von aus ihnen aufgebauten Bauteilen. Als Messgröße zur Bestimmung der Morphologie der Probe in Bezug auf die Orientierung der Moleküle kann die Orientierung des Übergangsdipols verwendet werden. Die Herstellung des Zusammenhangs zwischen Morphologie und Photophysik verspricht die Möglichkeit, die Morphologie und somit die Photophysik vorteilhaft zu manipulieren.

Die Orientierung des Emissionsdipols kann durch eine Reihe von Methoden bestimmt werden [150, 151]. Beispielsweise erzeugt das Defokussieren der Abbildung der molekularen PL nicht-kreissymmetrische Abbildungen in der Bildebene. Diese Bilder beinhalten Information über die dreidimensionale Orientierung des Emissionsdipols, die durch Vergleich mit Simulationen extrahiert werden kann [151]. Derartige Methoden erfordern häufig starke Modifikationen am Versuchsaufbau, eine sehr große Anzahl an für die Analyse zur Verfügung stehenden Photonen oder schränken die Möglichkeiten zur parallelen Messung anderer Observablen ein. Des Weiteren kann die Evolution einer Anregung – beispielsweise durch die deterministische Lokalisation immer an derselben Stelle im Molekül – die Emissionspolarisation von der Gestalt des Moleküls entkoppeln. Deshalb wird hier zur Bestimmung der dreidimensionalen Orientierung des Moleküls Anregungspolarisationsspektroskopie herangezogen (siehe 3.3.7). Konventionelle Anregungspolarisationsmessungen erlauben lediglich die Bestimmung der Orientierung der Projektion des Absorptionsdipols auf die Probenebene. Die z-Komponente

dieses Dipols geht im Allgemeinen verloren. Die Erweiterung der zweidimensionalen Quantifizierung der Absorptionsanisotropie auf die dreidimensionale Orientierung des Moleküls gelingt durch die Berücksichtigung der einzigartigen Geometrie des hier verwendeten Moleküls: es besitzt eine kreisrunde, flache Form. Wie in Abschnitt 3.5.1 besprochen, liegen die Übergangsdipole entlang des Randes des Rings und es existiert lediglich eine vernachlässigbare Komponente in Richtung von dessen Rotationsachse. Dies führt dazu, dass die Verkippung des Ringes aus der Probenebene in direktem Zusammenhang mit der Anisotropie in Absorption steht. Dies ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Liegt der Ring flach (a), resultieren immer niedrige M_{anr}-Werte. Je stärker die Verkippung aus der Ebene ist, desto höhere Anisotropiewerte entstehen (b).

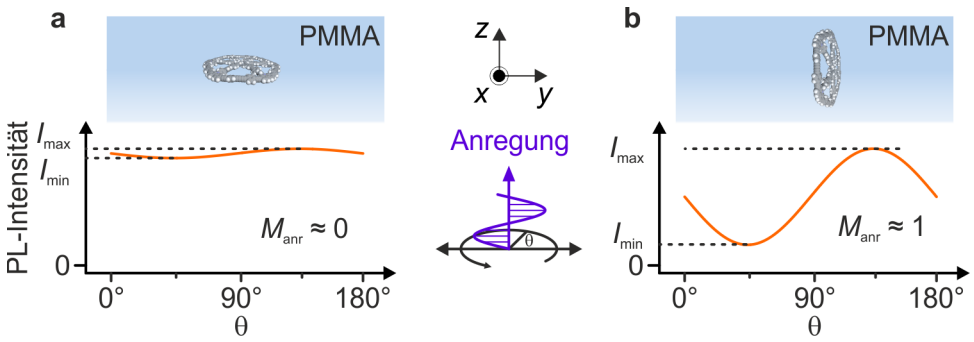


ABBILDUNG 4.1: Messung der Anregungsanisotropie bei ringförmigen Molekülen. Der Laser propagiert in z-Richtung, während seine Polarisation in der x-y-Ebene gedreht wird. (a) Für flach liegende Moleküle ergibt sich dann ein niedriger M_{anr}-Wert. (b) Steht das Molekül senkrecht im Film, resultiert ein hoher M_{anr}-Wert.

Neben der Bestimmung der Orientierung des Moleküls wird in diesem Kapitel gezeigt, dass die PL-Intensität in der Lage ist, Information über dessen z-Position im Polymerfilm, das heißt den Abstand zum Substratglas bzw. zur Oberfläche der PMMA-Schicht, zu liefern.

Es stellt sich also die Frage, wie sich die Orientierung bzw. die z-Position von Molekülen durch Mittel der Probenherstellung manipulieren lassen. Hierfür finden zwei Prozessschritte Verwendung. Die offensichtlichste Eigenschaft eines Polymerfilms mit eingebetteten Einzelmolekülen ist dessen Dicke. Dementsprechend wird untersucht, welchen Effekt die Dicke dieses Films auf PL-Intensität und Anregungsanisotropie bzw. auf die Position der Moleküle und ihre Orientierung, hat. Die Erzeugung des Polymerfilms erfolgt durch Rotationsbeschichtung. Das Trocknen des Polymerfilms vollzieht sich hier, bevor der Film ins Gleichgewicht der zwischenmolekularen Wechselwirkung kommt, der dominierende, die Morphologie bestimmende Faktor sind also auftretende Kräfte durch die Rotation und nicht Phasenseparation unterschiedlicher Spezies [123]. Deshalb wird als

zweiter Prozess zur Manipulation SVA gewählt. Dieser Prozess erlaubt dem Film, ein Gleichgewicht anzunehmen. Die in diesem Kapitel präsentierten Ergebnisse wurden in Referenz [30] veröffentlicht.

4.1 Absorptionsanisotropie von Ringmolekülen

Die Modulationstiefe der Anregung (M_{anr}) wurde mittels der in Abbildung 3.3.7 beschriebenen Methode bestimmt. Hier erfolgte die Anregung im Weitfeld bei 405 nm und mit einer Anregungsleistung von 1 $\frac{\text{W}}{\text{cm}^2}$. Sofern nicht anders vermerkt, wurden die Messungen an Raumluft vorgenommen.

Zunächst wurde die erwartete Verteilung der M_{anr}-Werte einer Population von isolierten Ringmolekülen durch eine Monte-Carlo-Simulation bestimmt[1]. Diese Verteilung ist in Abbildung 4.2a durch schwarze Punkte dargestellt und besitzt ihr Maximum bei Werten nahe 1, dies entspricht einer hohen Anisotropie des Absorptionsdipolmoments. Hin zu niedrigen Anisotropiewerten fällt die Verteilung schnell ab und nähert sich einem annähernd konstanten Wert an.

In einer ersten Probe wird die Verteilung einzelner Ringmoleküle in einer PMMA-Schicht von 250 nm Dicke betrachtet. Jedes Bild der Weitfeldmessung enthält etwa 50 Moleküle. In Abbildung 4.2a ist der M_{anr}-Wert für 15 Messungen entsprechend 750 Molekülen histogrammiert. Die Verteilung zeigt ihr Maximum entgegen der Erwartung bei etwa 0,1. Auch wenn die Ringprobe im Bereich höherer M_{anr}-Werte bis 1,0 eine nichtverschwindende Population aufweist, ist diese gegenüber der simulierten Erwartung deutlich reduziert. Die Anregung findet also isotroper statt, als für die Ringmoleküle bei zufälliger Ausrichtung zu erwarten wäre.

Im Folgenden wird versucht die Morphologie der Probe und damit die Anisotropie der Absorption zu beeinflussen. Als erster Parameter zur Manipulation wurde die Schichtdicke der Polymermatrix auf 50 nm reduziert. Die entsprechenden M_{anr}-Werte sind in Abbildung 4.2b für 227 Moleküle gezeigt. Ähnlich wie im Fall einer dicken Matrixschicht besitzt die Verteilung am meisten Werte im Bereich von 0,1. Beim dünnen Film fällt jedoch auf, dass die Population höherer M_{anr}-Werte im Bereich über 0,4 noch stärker reduziert ist, als im dicken Film. Im Fall einer dünnen Schicht weicht die Verteilung der M_{anr}-Werte also noch stärker von der Erwartung ab.

Die zweite Methode zur Beeinflussung der Probenmorphologie ist die Lösungsmitteldampfbehandlung. Als Lösungsmittel wurde hier Toluol verwendet, da sowohl die Ringe also auch PMMA in Toluol löslich sind. Hier werden wieder Proben mit höherer Schichtdicke von 250 nm verwendet, da bei dünneren Schichten PMMA durch das Anlösen zu getrennten Inseln agglomerieren kann. Bei Schichtdicken von 250 nm hingegen resultiert nach dem auf die Dampfbehandlung folgenden Trocknen der Schicht abermals eine homogene, das gesamte

[1] Die Simulation wurde von Dr. Sebastian Bange durchgeführt.

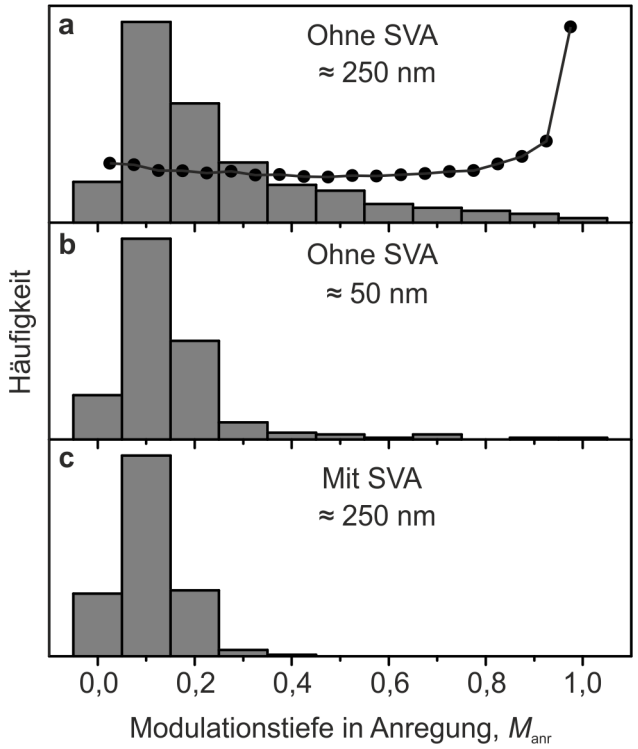


ABBILDUNG 4.2: Anregungsanisotropie an Ringproben. (a) Schwarze Punkte zeigen die simulierte Verteilung der Modulationstiefe von in drei Dimensionen isotrop orientierten Ringmolekülen. Die grauen Balken zeigen die gemessenen M_{anr}-Werte von 750 einzelnen Molekülen in einem 250 nm dicken PMMA-Film. (b) M_{anr}-Wert-Verteilung von 227 Molekülen einer Probe, die lediglich 50 nm Dicke besitzt. (c) Verteilung der M_{anr}-Werte einer Probe wie in (a) nach fünf Minuten SVA. Die Statistik umfasst 425 Moleküle.

Substrat bedeckende Schicht [121]. Im vorliegenden Experiment wurde eine derartige Schicht für fünf Minuten durch toluolgesättigten Stickstoff behandelt. Derart kurze Dampfbehandlung reduziert die Wahrscheinlichkeit, dass sich einzelne Moleküle treffen und gegebenenfalls Aggregate bilden. Entsprechend war die Dichte an Punkten vor und nach der Dampfbehandlung annähernd identisch. Abbildung 4.2c zeigt die M_{anr}-Werte für 425 Moleküle nach diesem zusätzlichen Präparationsschritt. Die Verteilung besitzt abermals ein Maximum bei 0,1, aber keinerlei Werte größer als 0,4. Sie zeigt also im Vergleich zu allen anderen Proben die stärkste Abweichung von der simulierten M_{anr}-Verteilung.

Eine wichtige Eigenschaft der Ringprobe ist deren hohe Monodispersität. Dies ist im Allgemeinen bei ungeordneteren Systemen wie konjugierten Polymeren nicht der Fall. Diese Monodispersität in Bezug auf die Größe der Ringe erlaubt im vorliegenden Experiment eine wichtige Vorhersage: die Absorption, und daher bei sonst gleichen Eigenschaften die Emissionsintensität aller Ringe, sollte sehr ähnlich sein. Trotzdem zeigen im vorliegenden Experiment nicht alle Ringe die gleiche PL-Intensität. In Abbildung 4.3 wird der Parameter PL-Intensität mit der Modulationstiefe korreliert. Hier ist der M_{anr}-Wert der hellsten (4.3a) beziehungsweise dunkelsten (4.3b) 50 % der Moleküle aus Abbildung 4.2a histogrammiert. Ein deutlicher Unterschied zwischen beiden Populationen zeigt sich durch im Durchschnitt höhere M_{anr}-Werte der dunklen Ringe im Vergleich zu den hellen. Um die Ursache dieses Unterschiedes näher zu untersuchen, wird im folgenden Kapitel die Herkunft unterschiedlicher Helligkeiten in der monodispersen Ringprobe behandelt.

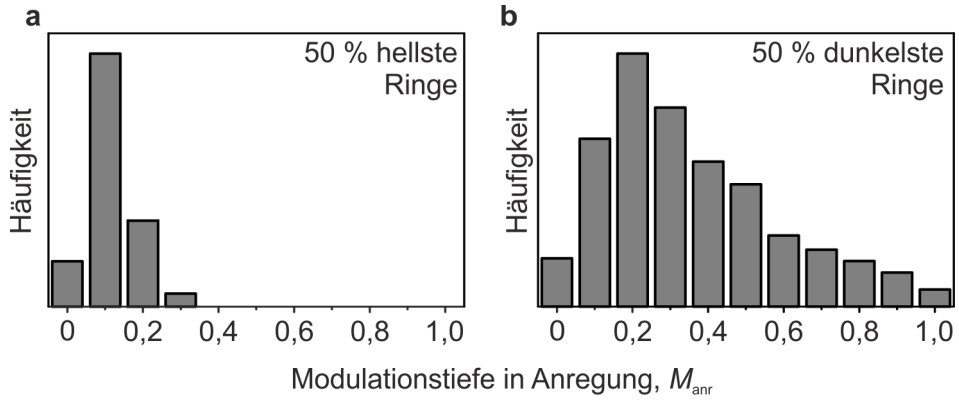


ABBILDUNG 4.3: Anregungsanisotropie abhängig von der PL-Intensität. (a) Histogramm der M_{anr}-Werte der 50 % hellsten Moleküle der dicken PMMA-Schicht ohne SVA (siehe 4.2a). (b) M_{anr}-Werte der 50 % dunkelsten Moleküle.

4.2 Emissionsintensität von Ringmolekülen

Abbildung 4.4a zeigt ein aus konfokalen Scanbildern (siehe 4.4b) aufgebautes Histogramm der PL-Intensitäten von 764 Ringmolekülen in einer 250 nm dicken PMMA-Schicht. Diese Messung wurde im konfokalen Modus durchgeführt, da hier alle Moleküle – im Gegensatz zur inhomogenen Ausleuchtung der Probe im Weitfeld – mit derselben Laserleistung angeregt werden. So ergeben sich verlässlichere Werte der PL-Intensität. Es ist klar zu erkennen, dass sich die Population aus zwei unterschiedlichen Intensitätsniveaus zusammensetzt. Dies gilt, obwohl in einer Negativprobe, bei deren Herstellung dem PMMA keine Ringmoleküle hinzugefügt wurden, keine Punkte sichtbar sind. Die dunklen sowie die hellen Punkte werden also von Ringmolekülen verursacht. Die durchschnittliche PL-Intensität der dunklen Population misst etwa 1 w. E. (willkürliche Einheiten, 486 Moleküle), die der hellen Population (278 Moleküle) etwa 5 w. E.

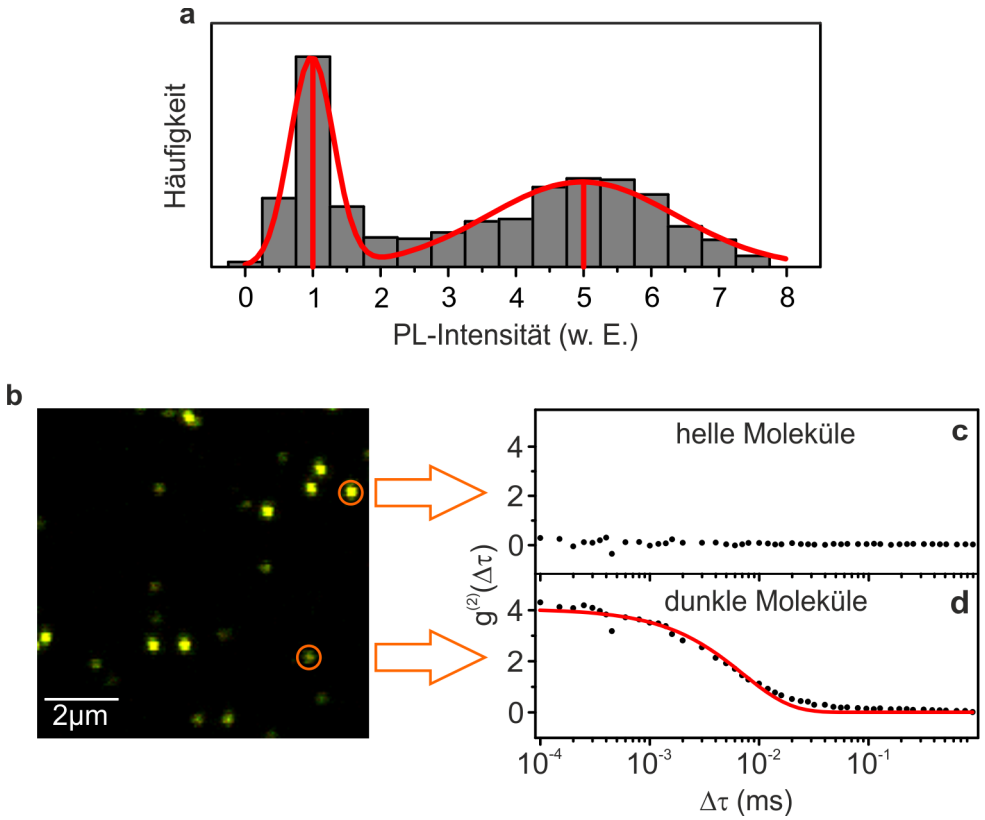


ABBILDUNG 4.4: (a) Verteilung der PL-Intensität von 764 isolierten Ringmolekülen aus konfokalen Messungen. Es ist eine Population bei 1 w. E. und eine nahezu getrennte Population bei 5 w. E. sichtbar, beide markiert durch eine rote Linie. (b) Photolumineszenzbild eines 10x10 µm^2 großen Probenausschnittes. Auch hier sind zwei Helligkeitsstufen erkennbar. (c) Mittlere Korrelationsfunktion von 39 der hellen Ringmoleküle. (d) Mittlere Korrelationsfunktion von 245 der dunklen Moleküle. Diese zeigen im Vergleich zu den hellen Molekülen eine Amplitude, die durch eine monoexponentielle Funktion angepasst werden kann (rote Linie).

Geht man davon aus, dass alle Ringmoleküle im Grundzustand dieselbe Absorption besitzen, kann der Unterschied in der PL-Intensität beider Populationen

durch zwei Effekte erklärt werden: Einerseits könnte der Messaufbau für eine der beiden Populationen höhere Einsammeleffizienz besitzen. Beispielsweise zeigten Ruckstuhl et al., dass die Emission von Molekülen innerhalb eines Plastikfilms bevorzugt in den Film hinein abgestrahlt wird, wenn sie sich nahe an dessen Oberfläche befinden [152]. Diese Hypothese ist schwer direkt nachzuweisen. Als zweite Möglichkeit könnte die unterschiedliche PL-Intensität durch Dynamik im angeregten Zustand verursacht werden. Solche Dynamik kann häufig durch Messung der Korrelationsfunktion zweiter Ordnung aufgelöst werden. Abbildung 4.4c zeigt die mittlere Korrelationsfunktion für 39 helle Ringmoleküle. Auf einer Zeitskala von 10^{-4} ms bis 10^{-1} ms besitzt die Korrelation einen Wert von 0 und damit keine Amplitude. In Abbildung 4.4d wurde die Intensität von 254 dunklen Ringmolekülen korreliert. Hier zeigt sich eine deutliche Amplitude im Bereich zwischen 10^{-3} ms und 10^{-2} ms. Dunkle Moleküle besitzen also einen wiederholt auftretenden Aus-Zustand. Der Abfall der Kurve lässt sich durch eine monoexponentielle Funktion anpassen (rote Kurve). Unter Zuhilfenahme der Gleichungen 3.5-3.7 lässt sich so die durchschnittliche An-Zeit zu $\tau_{an} = 8,5 \pm 1,2\,\mu s$ und die Aus-Zeit zu $\tau_{aus} = 40 \pm 6\,\mu s$ bestimmen.

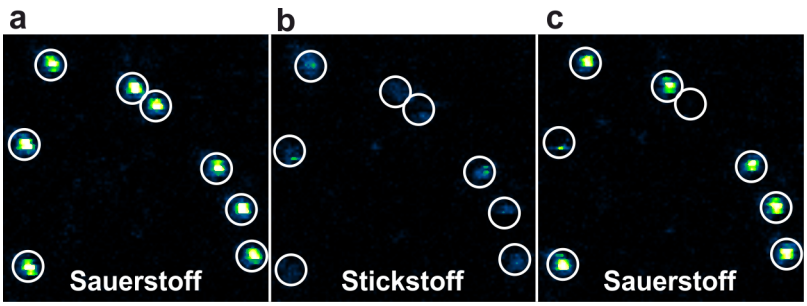


ABBILDUNG 4.5: PL-Intensität von Ringmolekülen desselben Probenbereichs bei unterschiedlichen Umgebungsbedingungen. (a) Bei Messung unter reinem Sauerstoff sind alle Moleküle hell. (b) Bei Stickstoffatmosphäre zeigen die Moleküle deutlich schwächere PL. (c) Wird wieder Sauerstoffatmosphäre geschaffen, kehren 6 von 8 Molekülen zu stärkerer PL zurück. Zwei scheinen permanent geblichen.

Bei organischen Molekülen wie beispielsweise Farbstoffen kommt als Ursache eines derartigen Aus-Zustandes der Wechsel in die Triplett-Multiplizität in Frage [153]. Molekularer Sauerstoff ist bekannt dafür, Triplett-Zustände effizient zu löschen (siehe 2.2.1). Um die Hypothese zu testen, dass der auftretende Aus-Zustand ein Triplett-Zustand ist, wurden daher Messungen in Stickstoffatmosphäre und in reiner Sauerstoffatmosphäre durchgeführt. Abbildung 4.5 zeigt dreimal denselben Ausschnitt einer Ringprobe. Die erste Messung (4.5a) wurde unter Sauerstoffatmosphäre durchgeführt und zeigt 8 helle Moleküle. Nach dem Wechsel zu Stickstoffatmosphäre in 4.5b ist die PL-Intensität aller 8 Moleküle deutlich reduziert, die Moleküle besitzen nun also einen Aus-Zustand. Nach der

Rückkehr zu Sauerstoff (4.5c) nehmen die Moleküle – mit der Ausnahme von zwei, wahrscheinlich permanent geblichenen Molekülen – ihren helleren PL-Zustand wieder an.

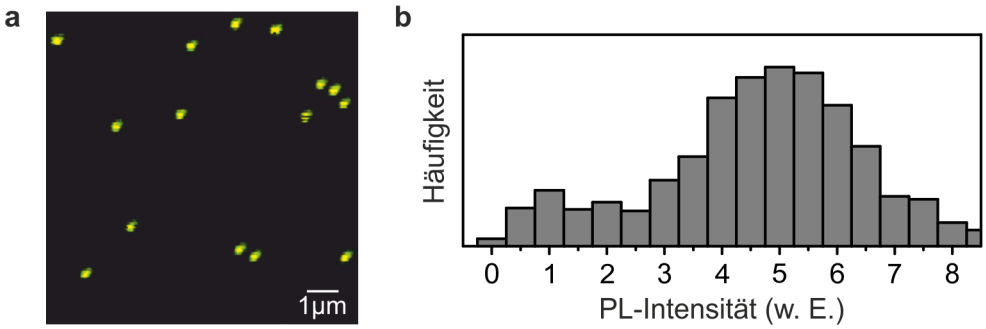


ABBILDUNG 4.6: PL-Intensität von Ringen in einer 50 nm dicken Schicht. (a) Das Scanbild zeigt im Gegensatz zur dicken PMMA-Schicht nur helle Punkte (siehe Abb. 4.4b). (b) Die Verteilung von 981 Molekülen bestätigt, dass fast alle Moleküle der hellen Population angehören.

Analog zur Anregungspolarisation wird auch hier versucht, die Observable PL-Intensität durch die Morphologie der Probe zu beeinflussen. Die bisherigen Ergebnisse legen nahe, dass die Verfügbarkeit von Sauerstoff hier von Bedeutung ist. Abhängig von der Eindringtiefe des Sauerstoffs in den Polymerfilm scheint also die Filmdicke als Parameter interessant. Entsprechend wurden wiederum Proben mit Schichtdicken von 50 nm hergestellt. Die Daten zeigen im Gegensatz zu dickeren Schichten nur Punkte der helleren Ringpopulation (siehe 4.6a). Auch das zugehörige Histogramm aus 981 Molekülen bestätigt, dass hier fast alle Ringe (871 Moleküle) der hellen Population angehören (4.6b).

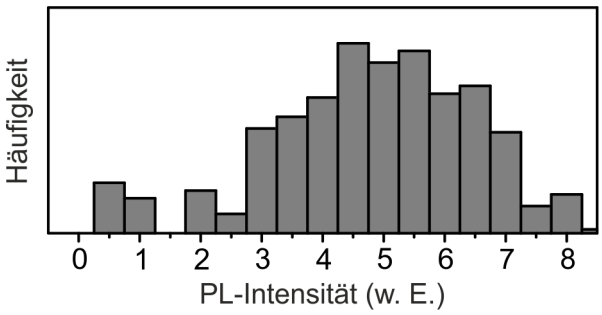


ABBILDUNG 4.7: Verteilung der molekularen Intensität einer 250 nm dicken Schicht PMMA nach 600 s SVA. 385 von 403 Molekülen gehören nun der hellen Population an.

Schließlich wurde untersucht, wie sich die Überführung des Polymerfilms in einen Gleichgewichtszustand durch SVA auf die Intensität auswirkt. Abbildung

4.7 zeigt die Intensitätsverteilung von 403 Molekülen einer 250 nm dicken Probe nach 600 s SVA. Auch hier besteht ein deutlicher Unterschied in der Verteilung zum unbehandelten Film (vgl. Abbildung 4.4a). 385 der 403 Moleküle gehören nun der hellen Population an. Auch hier gilt, dass durch SVA keine deutliche Änderung der Punktdichte verursacht wurde.

In einer weiteren Messreihe wurde der zeitliche Verlauf der Veränderung in beiden Helligkeitspopulationen betrachtet. Hier wurden sechs 250 nm dicke Filme mit Ringmolekülen aus derselben Lösung hergestellt. Dann wurden die Proben unterschiedlich lange mittels SVA behandelt und anschließend für jeweils einige hundert Moleküle die Helligkeitsverteilung bestimmt. Die resultierenden Histogramme sind in Abbildung 4.8 gezeigt.

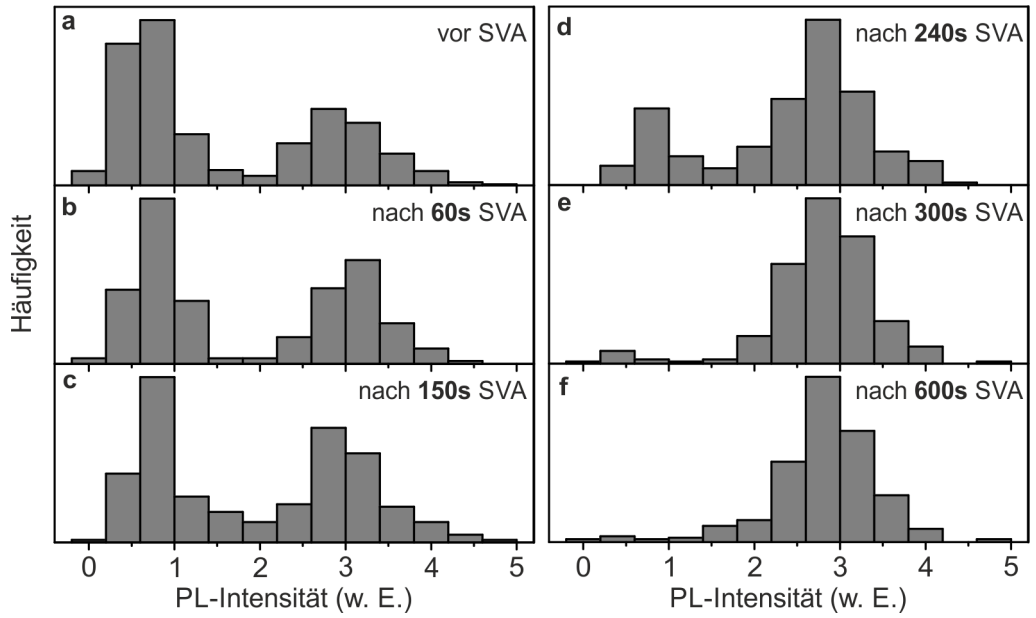


ABBILDUNG 4.8: Verteilung der PL-Intensität von Ringmolekülen für unterschiedliche Dauern der SVA-Behandlung. In (a) ist eine unbehandelte Probe zu sehen, von (b) bis (f) steigt die Dauer der Behandlung von 60 s auf 600 s an.

4.3 Diskussion

Wie bereits diskutiert, lässt sich im Falle der Ringmoleküle die zweidimensional gemessene Anregungsanisotropie mit der dreidimensionalen Orientierung des Moleküls in Verbindung bringen. Dies ist der besonderen kreissymmetrischen Form des Moleküls zu verdanken.

Zunächst wurde die erwartete Verteilung der M_{anr}-Werte für isotrope Orientierung der Ringe durch eine Simulation bestimmt. Das Auftreten des Maximums

der Verteilung bei hohen M_{anr}-Werten lässt sich anschaulich erklären. Hohe Anisotropiewerte treten bei Molekülen auf, die senkrecht zur Oberfläche im Film stehen, niedrige Werte für Moleküle mit Ausrichtung parallel zum Film. Im ersteren Fall verringert sich der M_{anr}-Wert des betrachteten Moleküls nur bei Drehung um die Achse, die in der Molekülebene und parallel zum Substrat liegt. Beide anderen Freiheitsgrade (Drehung um die Symmetrieachse des Moleküls und Drehung um eine Achse senkrecht zum Film) lassen den M_{anr}-Wert unverändert. Umgekehrt gilt für flach liegende Ringe, dass sich ihr Anisotropiewert bei Rotation um zwei von drei Freiheitsgraden erhöht und lediglich bei einem Freiheitsgrad der niedrige M_{anr}-Wert erhalten bleibt. Die isotrope Verteilung der Ringorientierung ist in Abbildung 4.9a veranschaulicht.

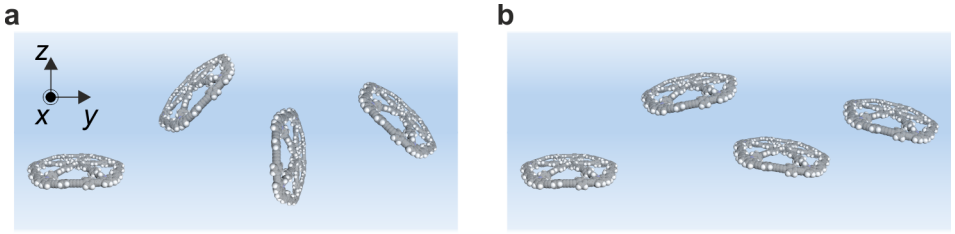


ABBILDUNG 4.9: Schematische Zeichnung der Orientierung von Ringmolekülen. (a) Annahme isotroper Orientierung der Ringe, es existieren sowohl flach liegende als auch aufrecht stehende Moleküle im Film. Für eine derartige Verteilung wurde das M_{anr}-Histogramm simuliert (4.2a, schwarze Punkte). (b) Die in ihrem Betrag deutlich niedrigeren gemessenen M_{anr}-Werte deuten auf die hier dargestellte, flachere Orientierung der Ringmoleküle hin.

Im Vergleich zur Simulation zeigt ein 250 nm dicker Film vorwiegend niedrige Werte. Das bedeutet, die Moleküle sind überzufällig häufig in flacher Orientierung in den Film eingebettet. Eine Probe derartiger Gestalt ist in Abbildung 4.9b dargestellt. Für dieses Ergebnis sind mehrere Ursachen denkbar. Einerseits beeinflusst möglicherweise die Konformation der PMMA-Matrix die Orientierung der Moleküle. Liegen die PMMA-Ketten bevorzugt parallel zum Substrat, wäre zu erwarten, dass sich die Ringmoleküle dieser Vorzugsrichtung anpassen. Die mittlere Länge einer PMMA-Kette des verwendeten Molekulargewichtes liegt im Bereich von 200 nm. Der Gyrationsradius[2] einer solchen Kette muss also deutlich unter der Dicke des Filmes von 250 nm liegen. Es wurde gezeigt, dass deutliche Abweichung der Konformation der Polymerketten in der Matrix von isotroper, dem Volumenmaterial ähnlicher Gestalt erst zu erwarten ist, wenn sich der Gyrationsradius der Schichtdicke annähert [154]. Daher ist der Einfluss der umgebenden Matrix auf die Orientierung der Ringe als untergeordnet zu bewerten. Als zweiter Faktor ist die

[2]Der Gyrationsradius dient als Maß für die räumliche Ausdehnung einer Polymerkette. Er ist definiert als die Wurzel des über alle Monomereinheiten gemittelten quadratischen Abstandes der Monomere vom Schwerpunkt der Polymerkette.

Dynamik während der Rotationsbeschichtung zu beachten. Während des Prozesses bewegt sich das Lösungsmittel – angetrieben durch die Rotation des Substrats – von innen nach außen, in Richtung des Probenrandes. Die Flussgeschwindigkeit des Lösungsmittels ist hier abhängig von der Entfernung zum Substrat. Während die radiale Geschwindigkeit des Lösungsmittels direkt am Substrat verschwindet, steigt sie mit abnehmendem Abstand zur Substratoberfläche an [155]. Ein nicht flach liegender Ring erfährt während der Rotationsbeschichtung also eine größere radiale Kraft auf den Teil, der sich weiter vom Substrat entfernt befindet, was zu einer Rotation des Moleküls führt. Diese Scherkraft verschwindet, sobald er flach zum Substrat ausgerichtet ist [155]. Die Entstehung dieser Drehkraft wird in Abbildung 4.10 veranschaulicht.

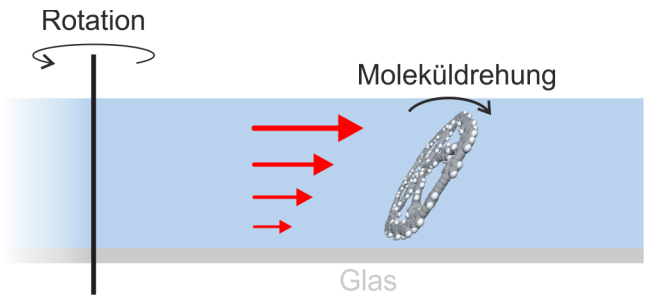


ABBILDUNG 4.10: Veranschaulichung der während der Rotationsbeschichtung wirkenden Drehkraft auf ein Molekül. Das Lösungsmittel fließt von der Drehachse des Rotationsbeschichters weg nach außen. Die Flussgeschwindigkeit nimmt hier vom Subatrat zur Oberfläche des PMMA hin zu (rote Pfeile). Hierdurch entsteht eine Drehkraft auf das Ringmolekül, die anhält, bis der Ring flach im Film liegt. Abgeändert aus [155].

Interessanterweise führt schon die Reduzierung der Schichtdicke auf 50 nm zu einer Veränderung der M_{anr}-Wert Verteilung, die Moleküle liegen noch flacher als im dickeren Film. Beide vorgeschlagenen Prozesse kommen hierfür als Begründung in Frage: einerseits könnte der Gradient der radialen Flussgeschwindigkeit bei dünnen Schichten höher sein. Andererseits befindet sich eine Schicht mit 50 nm Dicke näher am Gyrationsradius von PMMA, so dass eine bevorzugte Ausrichtung der Ketten in der Probenebene nicht auszuschließen ist.

Durch die Behandlung des 250 nm dicken, durch Rotationsbeschichtung aufgetragenen Filmes mittels SVA vollzieht sich dieselbe Änderung im M_{anr}-Wert wie bei Verringerung der Schichtdicke. Nach SVA sind keinerlei Werte größer als $M_{\text{anr}} = 0,4$ mehr zu beobachten. Bei SVA treten jedoch keinerlei Scherkräfte auf. Dieses Ergebnis ist also inkonsistent mit der Annahme, dass die Dynamik während der Rotationsbeschichtung allein für die Orientierung der Ringe verantwortlich ist.

Als weiteres, unerwartetes Ergebnis kommt hinzu, dass der Grad an flacher Orientierung der Ringe offenbar von der molekularen PL-Intensität abhängt. Abbildung 4.3 zeigt die Verteilung der M_{anr}-Werte der hellsten (a) und der dunkelsten (b) Ringe einer unbehandelten, 250 nm dicken Schicht. Werden nur die hellen Ringe betrachtet, gleicht die Verteilung stark der SVA-behandelten Probe bzw. der Probe mit 50 nm Schichtdicke. Die Betrachtung der dunkelsten Ringe zeigt nach wie vor niedrigere Werte als die Simulation erwarten lässt, jedoch deutlich mehr hohe Werte als die übrigen Datensätze. Deshalb wird im Folgenden auf die Herkunft unterschiedlich heller Ringe und auf den Zusammenhang zwischen Orientierung und Helligkeit eingegangen.

Abbildung 4.4a zeigt die Intensitätsverteilung von Ringmolekülen in einer 250 nm dicken PMMA-Schicht. Trotz der Monodispersität der Ringprobe ist eine breite Verteilung der Intensitäten zwischen etwa 0,5 w. E. und 7,5 w. E. sichtbar. Noch erstaunlicher ist, dass die Verteilung zwei unabhängige Maxima hat, also aus zwei Untergruppen an Molekülen zu bestehen scheint.

Diese Verteilung wurde aus konfokalen Scanbildern erzeugt, wie eines in 4.4b dargestellt ist. Auch hier lassen sich die beiden Subpopulationen beobachten. Wie bereits erwähnt, kann die Abstrahlcharakteristik eines Dipols durch dessen Nähe zu einer Grenzfläche mit Brechungsindexsprung verändert werden. Im Falle eines Moleküls, das innerhalb eines Mediums mit Brechungsindex n_1 nahe einer Grenzfläche zu einem Medium mit n_2 lokalisiert ist gilt, dass seine Photolumineszenz bevorzugt in das Medium mit n_1 abgestrahlt wird, sofern gilt $n_1 > n_2$ [152]. Einige der Moleküle in der vorliegenden Probe sind an einer derartigen Grenzfläche lokalisiert. Selbst wenn durch diesen Effekt Moleküle nahe der PMMA-Luft-Grenzfläche ihre gesamte Photolumineszenz in Richtung Objektiv emittieren würden – im Vergleich zu den dunkleren Molekülen mit gleich starker Emission in Richtung Objektiv und vom Objektiv weg könnte sich so maximal eine Verdopplung der Intensität ergeben.

Deshalb wurde die Intensitätskorrelation der Moleküle näher betrachtet. Die Korrelationsanalyse zeigt, dass die Moleküle reduzierter PL-Intensität einen Dunkelzustand aufweisen. Dieser Dunkelzustand ist nur in der Korrelation nachweisbar, weil das Molekül ein Quantenemitter ist. Würden mehrere Chromophore unabhängig voneinander emittieren, würde sich ein Dunkelzustand in der PL herausmitteln. Der Vergleich zwischen Messungen unter Stickstoffatmosphäre und Sauerstoffatmosphäre zeigt, dass die Existenz des Dunkelzustandes von der Abwesenheit von Sauerstoff abhängt (siehe 4.5). Derartiges Verhalten deutet auf einen Triplett-Zustand als Ursache für das periodische Ausbleiben von PL hin. Die durchschnittliche An-Zeit beträgt $\tau_{\mathrm{An}} = 8,5 \pm 1,2\,\mu\mathrm{s}$, die Aus-Zeit $\tau_{\mathrm{Aus}} = 40 \pm 6\,\mu\mathrm{s}$. Der Anteil der Gesamtzeit, in dem das dunkle Molekül sich im fluoreszierenden

Zustand befindet, beträgt

$$f_{\text{An, dunkel}} = \frac{\tau_{\text{An}}}{\tau_{\text{An}} + \tau_{\text{Aus}}} = 0,175 \tag{4.1}$$

also etwa ein Fünftel. Die erwartete Intensität ergibt sich dann zu $f_{\text{An, dunkel}} \cdot I_{\text{max}}$, wobei I_{max} der PL-Intensität im An-Zustand entspricht. $f_{\text{An, dunkel}}$ bildet also gut das Verhältnis der Intensitäten zwischen der dunklen Spezies und der hellen Spezies, für die $f_{\text{An,hell}} \approx 1$ gilt, ab. Dieses Verhältnis beläuft sich mit 1 w. E. für die dunklen bzw. 5 w. E. für die hellen Moleküle ebenfalls auf etwa 20 %. Der Unterschied in den PL-Intensitäten beider Populationen lässt sich also vollständig durch das Auftreten eines Triplett-Zustandes erklären. Abbildung 4.8 zeigt die Intensitätsverteilung für verschiedene Dauern der SVA-Behandlung. Es zeigt sich, dass der Übergang von einer Verteilung mit zwei Maxima hin zur reinen Population heller Moleküle nicht plötzlich eintritt. Über die ersten 240 s zeigt sich ein gradueller Rückgang der dunklen Population, während die helle Population ansteigt. Erst nach etwa 300 s ist die dunkle Population fast vollständig verschwunden und weiteres SVA führt zu keiner weiteren Änderung der Verteilung.

Die Ergebnisse sind also im Hinblick auf die Probenmorphologie folgendermaßen zu interpretieren: Abbildung 4.11 zeigt das Schema einer dicken Matrixschicht in (a), einer dünnen Schicht in (b) und einer dicken Schicht nach SVA in (c). Es scheint klar, dass die hellen Moleküle, ähnlich wie Seerosen auf einem Teich, an oder nahe der Oberfläche der PMMA-Schicht liegen. Die Verfügbarkeit von Sauerstoff sorgt für effiziente Löschung des dunklen Triplett-Zustandes, was zu hoher PL-Intensität führt. Durch die flache Orientierung der PMMA-Oberfläche erklärt sich so außerdem die durchweg ebenso flache Orientierung der hellen Moleküle. Die dunklen Moleküle liegen innerhalb der Schicht, wodurch die Diffusion von Sauerstoff verlangsamt und die Lebensdauer des Dunkelzustandes verlängert wird. Sie zeigen weniger stark ausgeprägte Vorzugsorientierung parallel zum Substrat, da der treibende Prozess kein Oberflächeneffekt ist, sondern lediglich Scherkräfte während der Rotationsbeschichtung wirken.

Wie die anfängliche Verteilung der PL-Intensitäten in Abbildung 4.4a zeigt, befindet sich schon nach der Rotationsbeschichtung etwa die Hälfte der Moleküle an der Oberfläche des Filmes. Die Löslichkeit des Ringmoleküls in der polaren PMMA-Matrix scheint also geringer zu sein als im unpolaren Lösemittel Toluol, so dass Ringe während des Verdampfens des Toluols bevorzugt an der Kontaktfläche zwischen trocknendem PMMA und Luft verbleiben. Es ist zu erwarten, dass dieser Effekt bei dünnerem PMMA-Film, wo die maximale Distanz jedes Ringes zur Oberfläche während des Trocknens des Films geringer ist als beim dicken Film, noch verstärkt auftritt. Ähnliches gilt für die Behandlung mittels SVA. Sind die Ringe in PMMA schlecht löslich, gelangen sie – nach zufälligem Diffusionsweg

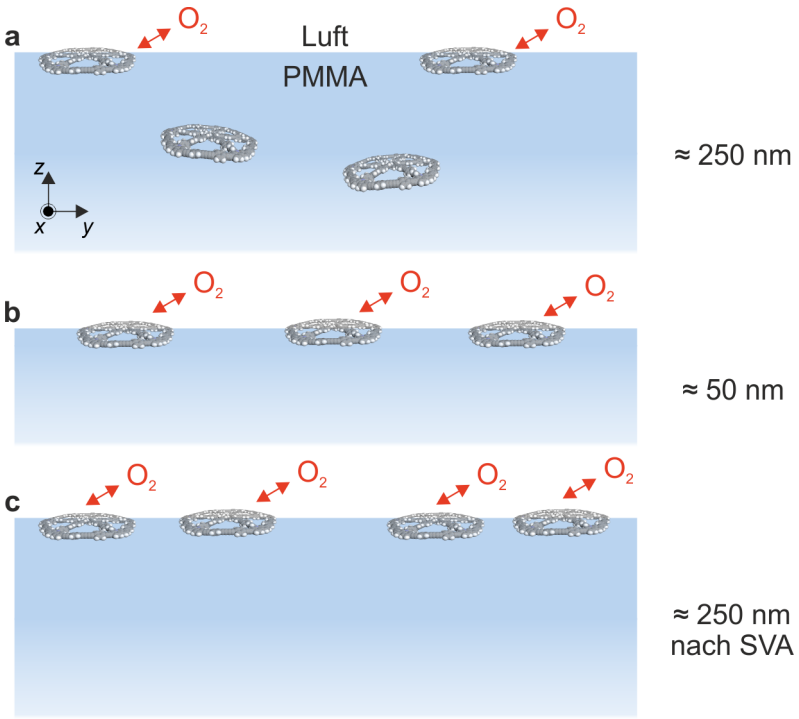


ABBILDUNG 4.11: Schematische Zeichnung der Orientierung und Position von Ringmolekülen abhängig von der Probenvorbereitung. (a) Im dicken, unbehandelten Film befinden sich sowohl Moleküle im Film als auch an der Oberfläche. Insgesamt ist eine flache Orientierung vorherrschend, wobei die Moleküle an der Oberfläche flacher liegen als die im Film. Moleküle an der Oberfläche zeigen höhere PL, da ihr Aus-Zustand durch Sauerstoff gelöscht wird. (b) Im dünneren Film befinden sich fast alle Moleküle an der Oberfläche. (c) SVA, angewendet auf einen dicken Film, sorgt ebenfalls dafür, dass die Moleküle an der PMMA-Oberfläche lokalisieren.

und auf einer Zeitskala von einigen Minuten – zur Oberfläche und verbleiben dort, ohne wieder in den Film zurück zu diffundieren. Sowohl im Falle des dünneren Filmes als auch durch SVA erhalten die Ringe ihre flache Orientierung also durch die Vorzugsrichtung der Oberfläche und die gesteigerte PL-Intensität durch die verstärkte Wechselwirkung mit Sauerstoff.

Durch geeignete Mittel der Probenherstellung lässt sich also die Struktur der Probe auf molekularer Ebene beeinflussen. Dieser Einfluss bringt ebenso die Manipulation der photophysikalischen Eigenschaften des Moleküls mit sich. Hierzu zählen die PL-Intensität und die Dynamik des angeregten Zustandes. Die Auflösung dieser Dynamik, das heißt die Bestimmung der Lebensdauer des Triplettzustandes, wird erst möglich durch die Verwendung eines Einzelphotonenemitters – bei Vorliegen einer Vielzahl an emittierenden Zuständen würden Korrelationen im Mittel verlorengehen. Zur Auswertung der Orientierung der Moleküle wurde die Anregungspolarisation zusammen mit der besonderen Symmetrie der Moleküle verwendet. Die Orientierung – und damit die Polarisation des Übergangsdipolmoments – kann ebenfalls durch SVA und die Schichtdicke manipuliert werden, wenngleich gezeigt wurde, dass dieser Parameter schon nach der Probenvorbereitung weitgehende Homogenität aufweist. Wie einleitend erwähnt, spielt die relative Orientierung zwischen emittierendem Dipol und der Oberfläche des Bauteils beispielsweise in organischen Leuchtdioden eine Rolle. Die Erkenntnis, dass vorteilhafte Ausrichtung schon nach der Rotationsbeschichtung vorliegen kann und dass Manipulation der Schichtdicke beziehungsweise Nachbehandlung mittels SVA diese Ausrichtung noch verstärkt, ist daher von Interesse beim Entwurf derartiger Bauteile.

Kapitel 5

Manipulation der PL von MEH-PPV durch Injektion von Lochpolaronen

Wie einleitend erwähnt, widmet sich dieses Kapitel der zeitlichen Dynamik der Photolumineszenz einzelner Ketten an MEH-PPV. Diese Dynamik offenbart sich beispielsweise durch starkes Blinken der Emissionsintensität zwischen mehreren diskreten Levels [136]. In Anbetracht der hohen Anzahl an Chromophoren, die ein derartiges Polymer zusammensetzen (siehe Abschnitt 3.5.2), ist diskretes Blinken ein unerwartetes Ergebnis. Zur Erklärung werden Domänen an Chromophoren herangezogen, innerhalb derer effizienter Energietransfer stattfindet und die daher als jeweils eigenständige Emitter betrachtet werden können [156]. Bolinger et al. zeigten 2011, dass die Injektion eines Loches mit der Verschiebung der beugungsbegrenzten Punktspreizfunktion der Molekülemission einhergeht, dass also mit jedem Zyklus der angelegten Spannung derselbe Teil des Moleküls gelöscht wird [125]. Als mögliche Erklärung für diese Wiederholbarkeit der Lokalisation wurde die energetische Heterogenität zwischen den besagten Domänen angeführt [125]. Durch Analyse der Observablen PL-Spektrum, Lebensdauer des angeregten Zustandes und der Photonenstatistik im geladenen und ungeladenen Zustand soll im Folgenden das Bild einer Polymerkette hin zu einer in ihrer Größe heterogenen Ansammlung dieser Domänen weiterentwickelt werden.

Hierzu wird zunächst ein deterministischer Ansatz zur Injektion von Lochpolaronen gewählt. Durch eine Abfolge organischer Schichten werden kontrolliert Löcher in das Polymer injiziert. Im zweiten Abschnitt werden zufällig stattfindende Änderungen der optischen Eigenschaften von MEH-PPV untersucht. Anschließend werden beide Ansätze vergleichend gegenübergestellt und diskutiert, wie sich die Ergebnisse auf der Ebene der molekularen Beschaffenheit einer Polymerkette erklären lassen.

Für alle Messungen wurde zur optischen Anregung der Probe ein mit 80 MHz gepulster Laser bei einer Wellenlänge von 485 nm verwendet. Die Anregungsleistung betrug 200 $\frac{\mathrm{W}}{\mathrm{cm}^2}$. Alle Messungen fanden unter Stickstoffatmosphäre statt. Die zu Grunde liegenden Ergebnisse wurden in [37] veröffentlicht.

5.1 Deterministische Injektion von Polaronen

Zur deterministischen, das heißt gesteuerten Injektion von Lochpolaronen in einzelne Ketten des Polymers MEH-PPV wurden die in Abschnitt 3.2.3 beschriebenen Schichtstrukturen verwendet [126]. Abbildung 5.1 zeigt die PL-Zeitspur einer MEH-PPV Kette in einer derartigen Probe (schwarze Kurve). Im oberen Bereich ist in grün die an der Goldelektrode angelegte Spannung auf derselben Zeitachse gezeigt. Zu Zeiten negativen Potentials von -3 V befindet sich das Polymer in einem hellen, lumineszierenden Zustand. Nach Erhöhung des Potentials auf 1 V fällt das PL-Signal[1] innerhalb von etwa 2 s auf die Hälfte der maximalen PL-Intensität. Mit Rückkehr zu negativem Potential erreicht die PL-Intensität instantan ihren ursprünglichen Maximalwert. Dieses Verhalten ist bis auf ein generelles, überlagertes Bleichen reproduzierbar über viele Zyklen positiver und negativer Spannung.

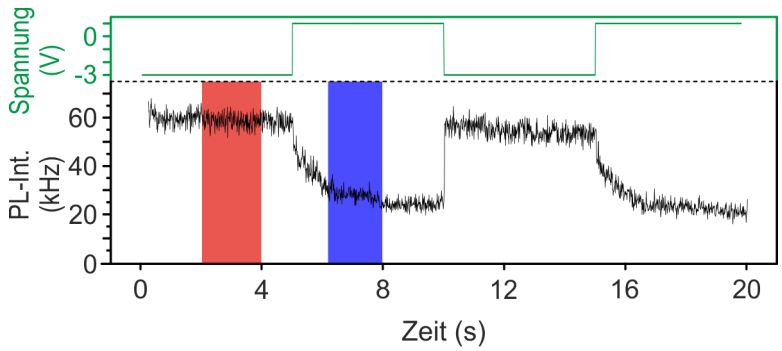


ABBILDUNG 5.1: Transient der Photolumineszenz eines einzelnen MEH-PPV Moleküls in einer Schichtstruktur. In schwarz ist die PL-Intensität über einen Zeitraum von 20 Sekunden dargestellt. Rot bzw. blau hinterlegte Bereiche markieren Zeitintervalle, während derer die PL für die Analyse weiterer Parameter der hohen bzw. niedrigen Intensität zugeordnet wird. Die grüne Kurve gibt das zum jeweiligen Zeitpunkt an der Goldelektrode angelegte Spannungsniveau gegenüber der ITO-Elektrode an.

Neben der direkt sichtbaren Schwankung der PL-Intensität enthält der Photonenstrom weitere Charakteristika, auf die im Folgenden eingegangen werden soll. Auch hier wird jeweils der Vergleich zwischen den Observablen bei negativem (-3 V) und positivem (1 V) Potential gezogen.

Durch hochauflösende Spektroskopie zeigten Bolinger et al., dass sich mit Schalten der angelegten Spannung von positiven zu negativen Werten und umgekehrt die Position des beugungsbegrenzten Intensitätszentroiden reproduzierbar um einige Nanometer verschieben kann, das injizierte Polaron scheint also stets an derselben Position im Polymer zu lokalisieren [125]. Ob diese Lokalisation durch energetische Inhomogenität zwischen den einzelnen Chromophoren erklärbar ist,

[1] Auch wenn eine Photonenzahl pro Zeiteinheit streng physikalisch keine Intensitätseinheit ist, hat sich diese Bezeichnung in der Literatur etabliert.

soll im Folgenden durch spektrale Messungen untersucht werden. Abbildung 5.2a zeigt PL-Spektren eines MEH-PPV Moleküls bei negativer (rot) und bei positiver (blau) Spannung (vgl. farbliche Kodierung in Abbildung 5.1). Im Vergleich zu negativer Spannung verschiebt sich das PL-Spektrum bei positiver Spannung um etwa 8 nm zu kürzeren Wellenlängen. Die spektrale Verschiebung ist in Abbildung 5.2b für 61 Moleküle dargestellt. Hier wird die Wellenlänge des PL-Maximums bei negativer Spannung bzw. hoher PL-Intensität auf der horizontalen Achse und die Wellenlänge bei positiver Spannung bzw. niedriger PL-Intensität auf der vertikalen Achse angetragen. Die rote gestrichelte Linie markiert den Bereich im Plot, bei dem keine Änderung der Wellenlänge eintritt. Fast 70 % der Moleküle zeigen beim Übergang zu positiver Spannung eine reproduzierbare Verschiebung der spektralen Position der PL ins Blaue. Die mittlere Verschiebung beträgt etwa 2,5 nm. Nur 15 % der Moleküle zeigt eine reproduzierbare Rotverschiebung, im Durchschnitt um 1,6 nm. Die übrigen 15 % der Moleküle zeigt entweder keine erkennbare Verschiebung oder eine Verschiebung, die nicht reproduzierbar ist.

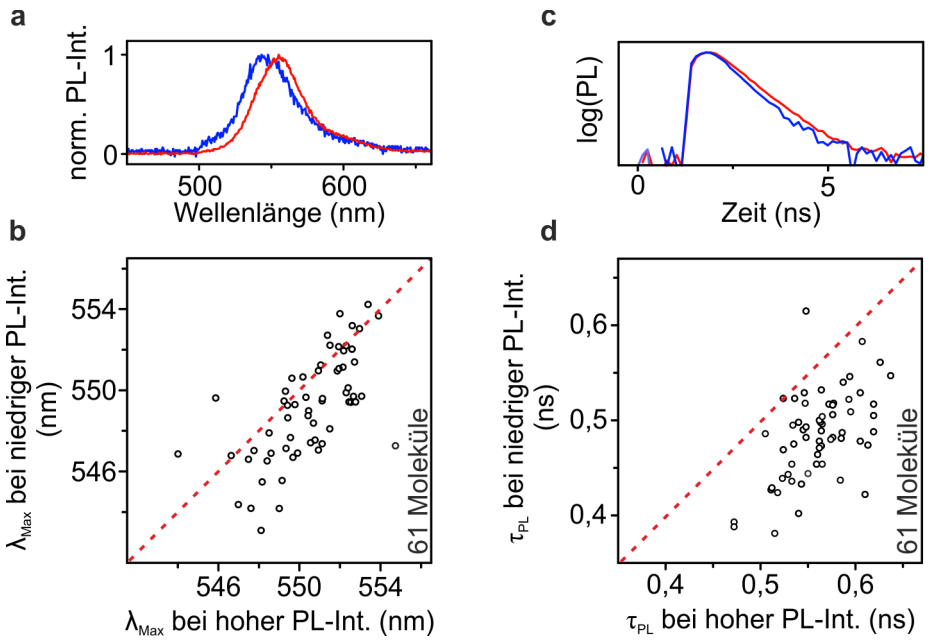


ABBILDUNG 5.2: Spektrale Position und Fluoreszenzlebensdauer einzelner MEH-PPV Moleküle abhängig vom angelegten Potential. (a) Spektren eines Moleküls bei negativer (rot) und positiver (blau) Spannung. Beim Übergang zu positiver Spannung verschiebt sich das Spektrum um etwa 8 nm ins Blaue. (b) Jeder der 61 Kreise repräsentiert ein isoliertes MEH-PPV Molekül. An der horizontalen bzw. vertikalen Achse ist die Position des spektralen Maximums im Zustand hoher bzw. niedriger Intensität abzulesen. 70 % der Moleküle befinden sich im Bereich unterhalb der roten gestrichelten Linie, gleichbedeutend einer Blauverschiebung beim Übergang zu positiver Spannung. (c) Zerfallskurve des angeregten Zustandes bei negativer (rot) und positiver (blau) Spannung. Durch monoexponentielle Kurvenanpassung lässt sich die Fluoreszenzlebensdauer bestimmen. (d) Statistik entsprechend (b) für die Lebensdauer. 95 % der Moleküle befinden sich unterhalb der roten gestrichelten Linie, also in dem Bereich, in dem sich die Lebensdauer beim Übergang zu positiver Spannung verringert.

Der deutliche Rückgang der PL-Intensität wirft die Frage auf, ob hier die Emission der emittierenden Chromophore schlicht gleichmäßig reduziert wird, oder ob das Anlegen einer positiven Spannung nur auf einen Teil der Polymerkette fluoreszenzlöschende Wirkung hat. Neben der PL-Intensität und der spektralen Position der Emission wurde als weiterer Parameter die Lebensdauer des angeregten Zustandes betrachtet. In Abbildung 5.2c ist die Zerfallskurve eines einzelnen Moleküls für negative (rot) und positive (blau) Spannung gezeigt. Durch Anpassen einer monoexponentiellen Kurve wurde jeweils die Lebensdauer bestimmt. Dieses Beispiel zeigt eine im geladenen gegenüber dem neutralen Zustand geringfügig reduzierte Fluoreszenzlebensdauer. Die Statistik für die Änderung der Lebensdauer ist in Abbildung 5.2d für dieselben 61 Moleküle, für die auch das Spektrum ausgewertet wurde, gezeigt. Der größte Teil der Moleküle (>95 %) zeigt eine Reduktion der Lebensdauer beim Übergang zu positiver Spannung. Diese durchschnittliche Lebensdauer beträgt bei negativer Spannung etwa 570 ps und reduziert sich bei positiver Spannung auf 480 ps.

Schließlich erlaubt die Analyse des Photonenstroms die Bestimmung der zu Grunde liegenden Photonenstatistik über das Hanbury Brown-Twiss Experiment. Hier wurden die Koinzidenzen von 21 einzelnen Molekülen akkumuliert. Die entsprechenden Koinzidenzhistogramme sind in Abbildung 5.3 dargestellt. Das Histogramm der Moleküle bei negativer Spannung zeigt mit einem Antibunchingverhältnis von etwa 80 % eine leichte Signatur nichtklassischer Photonenstatistik (5.3a). In Abbildung 5.3b wird die Photonenstatistik für dieselben Moleküle im geladenen Zustand gezeigt. Hier verschwindet die Signatur von nichtklassischer Photonenstatistik. Es ist jedoch anzumerken, dass der im Vergleich zu herkömmlichen Proben erhöhte Signalhintergrund die Analyse der Photonenkorrelation erschwert. Vor allem die Hintergrundfluoreszenz des CBP verursacht eine Veränderung hin zu klassischer Photonenstatistik. Dieser Einfluss des Hintergrundsignals ist im Zustand niedriger Intensität unter Lochinjektion stärker als im neutralen Zustand. Deshalb kommt hier dem Kontrollexperiment unter stochastischer Injektion besondere Bedeutung zu.

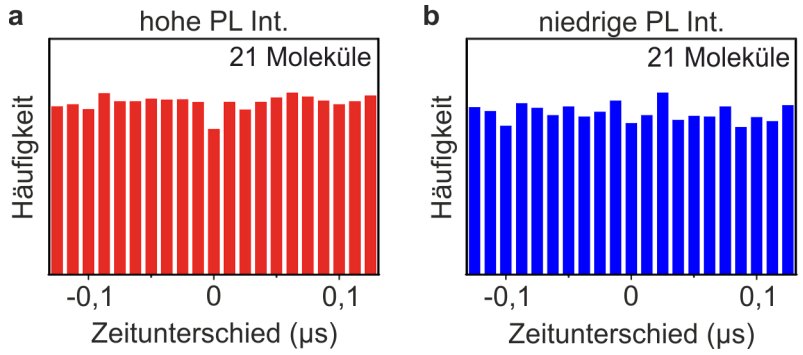


ABBILDUNG 5.3: Antibunchinghistogramme für MEH-PPV Moleküle in einer Schichtstruktur. (a) Summe der Histogramme von 21 isolierten Molekülen in ihrem Zustand hoher PL-Intensität (angelegte Spannung entspricht -3 V). (b) Summe der Histogramme derselben 21 isolierten Moleküle in ihrem Zustand niedriger PL-Intensität (angelegte Spannung entspricht 1 V).

5.2 Stochastische Injektion von Polaronen

Zunächst wird die Zeitspur der Photolumineszenz eines einzelnen Moleküls an MEH-PPV betrachtet (Abb. 5.4). Es fällt auf, dass die PL-Intensität zwischen mindestens drei Niveaus schwankt. Naheliegend ist, dass sich parallel zur Intensität weitere Parameter der Photolumineszenz ändern. Dieser Frage wird im Folgenden nachgegangen, indem die Lebensdauer und die Photonenstatistik jeweils im Zustand hoher Intensität (rote Markierung) und in einem Zustand, bei dem die Intensität weniger als die Hälfte der hohen Intensität beträgt (blaue Markierung), untersucht wird.

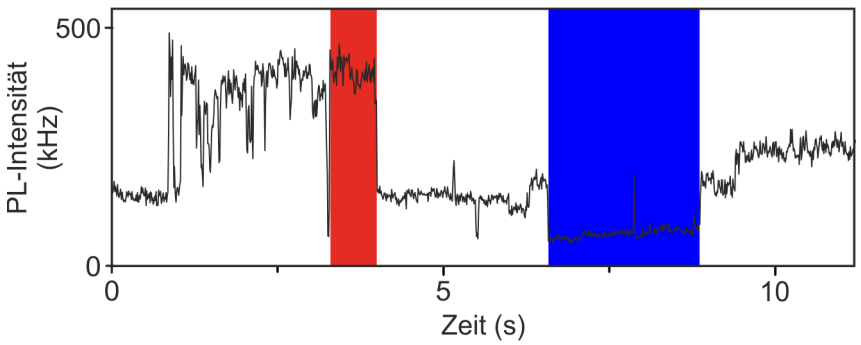


ABBILDUNG 5.4: Transient der PL-Intensität eines isolierten Moleküls MEH-PPV. Die Intensität schwankt im Verlauf von 12 s zwischen mehreren Niveaus. Zum Vergleich photophysikalischer Eigenschaften in verschiedenen Zuständen wird ein Intervall hoher Intensität (rote Markierung) und ein Intervall, dessen Intensität der hohen Intensität gegenüber mindestens um die Hälfte abfällt (blaue Markierung), gewählt.

Abbildung 5.5 zeigt oben die Zerfallskurven des angeregten Zustandes bei hoher Intensität (rote Kurve) und niedriger Intensität (blaue Kurve). In diesem Beispiel besitzt das Molekül bei hoher Intensität also eine höhere Lebensdauer als

im Zustand reduzierter Intensität. Dieselbe Analyse wurde für 50 Moleküle, die einen geeigneten zufälligen Intensitätssprung aufwiesen, wiederholt. Lebensdauern wurden durch monoexponentielle Kurvenanpassung bestimmt und für das Intervall hoher PL-Intensität auf der horizontalen und für niedrige Intensität auf der vertikalen Achse aufgetragen. 85 % der Moleküle liegen unterhalb der roten gestrichelten Linie und zeigen demnach eine Verkürzung der Lebensdauer mit Rückgang der PL-Intensität. Durchschnittlich beträgt die Lebensdauer bei hoher Intensität 714 ps und bei niedriger Intensität 475 ps.

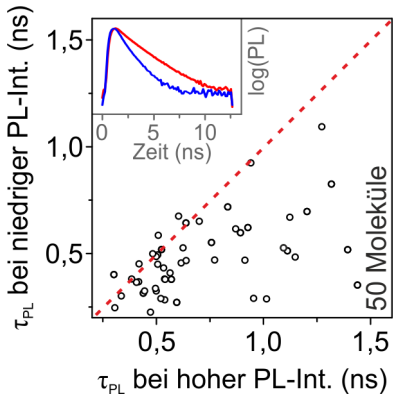


ABBILDUNG 5.5: Lebensdauer des angeregten Zustandes von 50 isolierten Molekülen bei hoher PL-Intensität gegen deren Lebensdauer bei reduzierter PL-Intensität. 85 % der Punkte liegen unterhalb der roten Linie entsprechend einer Verkürzung der Lebensdauer mit Reduktion der PL-Intensität. Oben links sind repräsentative Zerfallskurven für den Zustand hoher Intensität (rote Kurve) und niedriger Intensität (blaue Kurve) gezeigt. Durchschnittlich beträgt die Lebensdauer bei hoher Intensität 715 ps, bei niedriger Intensität 475 ps.

Neben der Lebensdauer der Photolumineszenz wurde deren Photonenstatistik bestimmt. Korrelationshistogramme für den hellen und dunkleren Zustand des in Abb. 5.6 gezeigten Moleküls sind in Abb. 5.6a bzw. b dargestellt. In c sind die Antibunchingverhältnisse im hellen gegen den dunklen Zustand für dieselben Moleküle, für die auch die Lebensdauer bestimmt wurde, aufgetragen. Es ist ersichtlich, dass in 80 % der Fälle die Reduktion der PL-Intensität mit einer Erhöhung des $\frac{N_C}{N_L}$-Verhältnisses, also mit einer Verschlechterung des Antibunchings einhergeht. Sowohl im hellen als auch im dunkleren Zustand ist das Hintergrundsignal mit unter 1 % der PL vernachlässigbar.

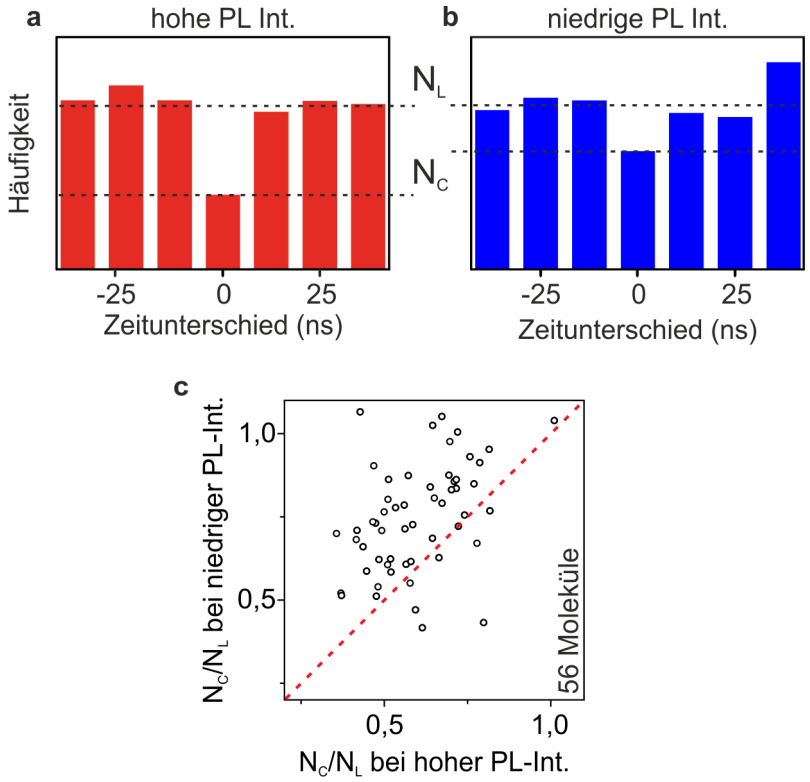


ABBILDUNG 5.6: Hanbury Brown-Twiss-Experiment für zufällig fluktuierende Molekülemission. (a) Antibunchinghistogramm des rot markierten Intervalls hoher PL-Intensität aus Abb. 5.4. (b) Histogramm für das in Abb. 5.4 blau markierte Intervall niedriger Intensität. (c) Statistik des $\frac{N_C}{N_L}$-Wertes von 56 Molekülen im Intervall hoher Intensität gegen den Wert bei niedriger Intensität. 80 % der Moleküle liegen oberhalb der rot gestrichelten Linie entsprechend einer Erhöhung des $\frac{N_C}{N_L}$-Wertes mit Verringerung der PL-Intensität.

5.3 Diskussion

Um die photophysikalischen Eigenschaften einzelner Ketten des konjugierten Polymers MEH-PPV mit seinem Ladungszustand zu korrelieren, wurden über eine Abfolge von organischen Schichten kontrolliert Lochpolaronen injiziert. Die Übertragung eines Loches auf ein Molekül an MEH-PPV geht aufgrund dessen fluoreszenzlöschender Wirkung mit einer Reduktion der PL-Intensität einher [112, 117, 118]. Wie bereits erwähnt, zeigen MEH-PPV-Moleküle parallel zu dieser Verringerung der Intensität die reproduzierbare Verschiebung des Emissionszentrums auf dem Molekül um einige Nanometer [125]. Da als Ursache hierfür die energetische Landschaft im individuellen Polymer in Frage kommt, wurden spektrale Messungen durchgeführt. Die Mehrzahl der Moleküle (fast 70 %) zeigt nach Injektion von Löchern eine Blauverschiebung von im Mittel 2,5 nm. Folglich emittiert der Teil der Polymerkette, dessen PL durch das Loch gelöscht wird, am röteren Ende von dessen Spektrum entsprechend niedriger Bandlücke und somit einem hohen HOMO. Die Migration eines Lochpolarons an eine Stelle mit hohem HOMO minimiert dessen Energie und erscheint deshalb schlüssig. 15 % der Moleküle zeigen hingegen eine reproduzierbare Rotverschiebung nach Lochinjektion. Hier ist das Lochpolaron offensichtlich nicht in der Lage, zum globalen Energieminimum im Molekül zu migrieren, sondern verbleibt in einem lokalen Minimum.

Parallel zur Reduzierung der PL-Intensität lässt sich unter deterministischer Injektion von Löchern ein Rückgang der PL-Lebensdauer beobachten. Dieses Ergebnis wurde in Proben mit stochastischer Injektion reproduziert. In diesem Fall erfolgt das Aufbringen einer Ladung auf die Polymerkette nicht gezielt durch Anlegen einer positiven Spannung, sondern zufällig, beispielsweise durch die Reaktion mit molekularem Sauerstoff [117, 156]. Hier ist der relative Rückgang der Lebensdauer sogar deutlicher ausgeprägt als unter deterministischer Injektion. Ein Rückgang der Lebensdauer ist aufgrund der fluoreszenzlöschenden Wirkung – entsprechend der Eröffnung eines weiteren, nichtstrahlenden Zerfallskanals – des Loches auf das Polymer nicht verwunderlich. Die Tatsache, dass diese Verringerung messbar ist, bedeutet jedoch, dass der Einfluss des Loches nicht auf eine Anzahl auf Chromophore beschränkt ist, die vollständig gelöscht werden. Vielmehr müssen Chromophore existieren, die nur schwach mit dem Loch wechselwirken, und daher mit reduzierter Lebensdauer Photonen emittieren.

Schließlich wurde die Photonenstatistik der Moleküle im neutralen und geladenen Zustand verglichen. Unter deterministischer Injektion lässt sich im neutralen Zustand eine niedrigere Anzahl der gleichzeitigen Koinzidenzen gegenüber denen mit Zeitverschiebung beobachten. Es ist jedoch schwierig, auftretende Effekte vom Einfluss der in diesem Experiment recht hohen Fluoreszenz des Lochleiters zu trennen. Deshalb wurde auch diese Observable mit Proben, bei denen stochastische Injektion stattfindet, verglichen. Bei diesen Proben ist das Hintergrundsignal vernachlässigbar. Hier zeigt sich, dass bei der Mehrzahl der Moleküle tatsächlich

eine Verschlechterung des Antibunchings mit Lochinjektion stattfindet. Dieser Befund steht in eklatantem Widerspruch zur gängigen Erwartung, dass mit Deaktivierung einzelner Kettenteile die Anzahl an emittierenden Einheiten sinkt und sich somit zwangsläufig eine Entwicklung der Photonenstatistik hin zu einer weniger klassischen Signatur vollzieht [24]. Im Mittel zeigen die Moleküle ein Antibunchingverhältnis von etwa 70 %, was nach der klassischen Emitterzahlinterpretation[2] etwa 2-3 emittierenden Einheiten entspricht [24].

Die Ergebnisse lassen sich folgendermaßen interpretieren: Polymerketten des vorliegenden Molekulargewichts besitzen eine Chromophorzahl in der Größenordnung von 100 [136]. Das Auftreten von nichtklassischer Photonenstatistik kann hier nur erklärt werden, wenn nicht alle Chromophore unabhängig voneinander emittieren. Stattdessen müssen Domänen aus mehreren Chromophoren existieren, innerhalb derer effizienter Energietransfer zu einem emittierenden Chromophor stattfindet. Effizienter Energietransfer ist gegeben, wenn die Rate, mit der ein Exziton zwischen Chromophoren springt, deutlich schneller ist, als die Zerfallsrate des Exzitons. Singulett-Singulett-Annihilation innerhalb dieser Domänen bewirkt, dass pro Domäne und Laserpuls nur maximal ein Photon erzeugt werden kann, was die Signatur von Antibunching mit sich bringt [157]. Gleichermaßen besitzt die Injektion eines Loches auf eine derartige Domäne großen Einfluss auf die PL-Intensität, da im Grenzfall schnellen Energietransfers innerhalb der Domäne alle Exzitonen gelöscht werden.

Die Deaktivierung einer oder mehrerer Domänen führt aber offensichtlich entgegen der Erwartung nicht zur Reduktion des Antibunchingwertes. Dies ist nur erklärbar, wenn Heterogenität in der Größe dieser Domänen unterstellt wird. Abbildung 5.7 zeigt das Schema eines Polymers, das aus drei Domänen besteht, wobei eine Domäne in ihrer Größe die beiden anderen deutlich übersteigt. Aufgrund der unterschiedlichen Anzahl an absorbierenden Chromophoren ist auch die PL-Intensität der Domänen unterschiedlich. Im ungeladenen Zustand wird die Photonenstatistik weitgehend durch die hellste Domäne dominiert, das Molekül zeigt also insgesamt annähernd Einzelphotonenemission, das heißt $\frac{N_C}{N_L} \approx 0\,\%$. Mit Injektion eines Loches in die größte Domäne wird dessen Emission gelöscht und die verbleibende PL des Moleküls setzt sich aus den beiden kleineren, in ihrer Intensität gleichwertigeren Domänen zusammen. Nun gilt also $\frac{N_C}{N_L} \approx 50\,\%$. Da die Mehrzahl der Moleküle ihr Antibunching mit Lochinjektion verschlechtert, stellt sich also die Frage, warum das Loch bevorzugt auf dieser größten Domäne lokalisiert.

Zum einen ist in diesem Beispiel eine Änderung der PL-Intensität des Moleküls ohnehin nur zu beobachten, wenn die Lochinjektion in die dominierende Domäne stattfindet. Zum anderen ist die Injektion von Löchern aber auch ein lichtinduzierter Prozess, das heißt sie erfordert ein Exziton auf dem betreffenden

[2] Diese Quantifizierung als Emitterzahl ist zulässig unter der Voraussetzung, dass voneinander unabhängige Emitter gleicher Intensität vorliegen.

Kettensegment [158]. Die größte Wahrscheinlichkeit, ein Exziton anzutreffen, besitzt natürlicherweise die hellste Domäne der Kette. Es ist also eine bevorzugte Injektion von Löchern in gerade diesen Kettenteil zu erwarten. Gleichzeitig ist davon auszugehen, dass die größte Domäne das insgesamt niedrigenergetischste Chromophor enthält, zu dem innerhalb der Domäne Energietransfer stattfindet und das letztlich die emittierende Einheit darstellt. Stellen abgesenkter Energie ergeben sich beispielsweise bei enger Packung von Chromophoren [159], was in größeren Domänen statistisch mit größerer Häufigkeit vorkommen sollte. So lässt sich also auch die wiederholbare spektrale Blauverschiebung der Emission bei Lochinjektion durch Heterogenität in der Größe der Domänen erklären.

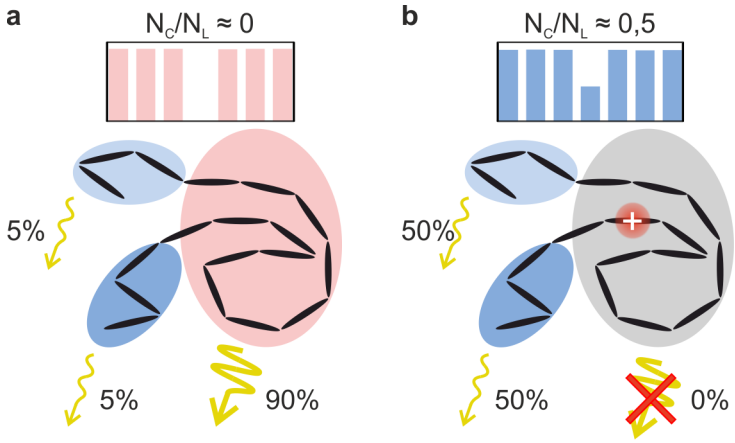


ABBILDUNG 5.7: Beispielhafte Illustration einer Kette MEH-PPV im neutralen (a) und geladenen (b) Zustand. Das Polymer ist aus einer Vielzahl an Chromophoren (schwarz) aufgebaut, die hier drei Domänen (farbige Bereiche) ausbilden, innerhalb derer effizienter Energietransfer stattfindet. Durch die unterschiedliche Größe der Domänen verschiebt sich die Photonenstatistik bei Deaktivierung der größten Domäne hin zu klassischerer Charakteristik, obwohl die Anzahl an Emittern reduziert wird.

Schließlich ist die Änderung der PL-Lebensdauer in dieses Bild einzuordnen. Einerseits wäre denkbar, dass die Lokalisation des Loches bevorzugt auf Chromophoren mit hoher Lebensdauer der Fluoreszenz erfolgt, und daher die nach der Lochinjektion verbleibende Emission eine vergleichsweise kürzere Lebensdauer besitzt. Dies wäre jedoch inkonsistent mit der Lokalisation von Löchern auf niederenergetischen Chromophoren, denn diese zeigen aufgrund ihrer größeren Ausdehnung kürzere Lebensdauer als Chromophore höherer Energie [160]. Daher impliziert die reduzierte Lebensdauer der Emission, dass die nach Lochinjektion verbleibende Lumineszenz durch eine zusätzliche nichtstrahlende Rate verkürzt wird. Diese nichtstrahlende Rate darf die strahlende Rate jedoch nicht wesentlich überschreiten, so dass weiterhin Lumineszenz stattfindet. Möglicherweise sind die einzelnen Domänen des Moleküls nicht vollständig unabhängig, sondern schwach

durch Energietransfer gekoppelt. So könnte eine Ladung eine moderat fluoreszenzlöschende Wirkung auch auf benachbarte Domänen haben, was als Rückgang deren Fluoreszenzlebensdauer beobachtbar wäre.

Fluktuationen der Observablen Lebensdauer, Emissionsintensität, Emissionsenergie und Photonenstatistik treten also in Polymeren auf und sind deterministisch und reversibel hervorrufbar. Die Interpretation dieser Observablen lässt Rückschlüsse auf die Morphologie und die Energielandschaft des Polymers zu, die diese Observablen im einzelnen Molekül wie auch das photophysikalische Verhalten im Volumenmaterial maßgeblich beeinflussen. Die Extraktion von Information aus der Photonenstatistik wird erst möglich bei Verwendung von Quantenemittern, da deren Photonenstatistik von der Poisson-Statistik abweicht.

Kapitel 6

Manipulation der PL von $FAPbBr_3$-Nanokristallen und Cy3-Farbstoffen durch Anregungsenergietransfer (EET)

Die Photophysik von halbleitenden Nanopartikeln wird bestimmt durch die Stärke ihrer Wechselwirkung mit dem anregenden Lichtfeld und die zeitliche Entwicklung des angeregten Systems hin zur Emission von Photolumineszenz. Beide Prozesse – Anregung und Emission – basieren auf denselben grundlegenden Eigenschaften des Materials. Beispielsweise hängt sowohl die Wellenlänge, bei der Absorption einsetzt, als auch die spektrale Position der Photolumineszenz von der Bandlücke des Materials ab. Dies gilt nicht nur für Halbleiter-Nanokristalle. Bei organischen Molekülen etwa ist die Orientierung des Emissionsdipols häufig äquivalent mit der des Absorptionsdipols. Deshalb kann es wünschenswert sein, als absorbierende und emittierende Einheit nicht ein und das selbe System zu verwenden, sondern durch ein System von unterschiedlichen, aber gekoppelten Donator- und Akzeptorspezies zu ersetzen. So wird es möglich, verschiedene Absorptions- und Emissionseigenschaften zu kombinieren. Dies wurde in der vorliegenden Arbeit durch Kombination der Nanokristalle als Donator mit einem Farbstoffmolekül als Akzeptor realisiert. Im Folgenden wird darauf eingegangen, wie sich die Emissionseigenschaften von solch einem gekoppelten System von der des reinen Perowskits beziehungsweise des reinen Farbstoffes unterscheidet.

Zunächst wird nachgewiesen, dass Anregungsenergietransfer[1] von einzelnen Perowskit-Nanokristallen zu einzelnen Cy3-Farbstoffmolekülen stattfindet. Auf dieser Basis wird nachfolgend insbesondere diskutiert, wie sich die Eigenschaften der Photolumineszenz durch den Energietransfer vom Donator zum Akzeptor verändern. Hierzu werden Proben, die lediglich Nanokristalle enthalten, mit solchen verglichen, die neben Nanokristallen mit einer hohen Konzentration an Farbstoffmolekülen versehen sind. Sofern nicht anders vermerkt, wurden alle

[1] engl.: **e**xcitation **e**nergy **t**ransfer, EET

Versuche unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die im Folgenden gezeigten Ergebnisse wurden in [60] publiziert.

6.1 Nachweis von EET und grundlegende Charakteristika der Photolumineszenz

6.1.1 Identifizierung von $FAPbBr_3$-NCs in Einzelpartikelproben

In Abbildung 3.16b in Abschnitt 3.5.3 wurde bereits das Photolumineszenzspektrum von $FAPbBr_3$-Nanokristallen im Ensemble gezeigt. In diesem Ensemble sind – trotz der hohen Monodispersität – nicht alle Nanokristalle exakt gleich [161]. So kann eine gewisse Streuung der spektralen Position auftreten. Bei aggregierten Nanopartikeln oder solchen, die stark von den angestrebten Maßen abweichen, könnten sich vereinzelt deutlichere Abweichungen von der durchschnittlichen Position des Maximums ergeben. Des Weiteren ist eine Veränderung der spektralen Eigenschaften durch Einbetten in eine solide Matrix, beziehungsweise durch Veränderung der Umgebung der Partikel denkbar [162]. Eine solche Veränderung umfasst beim Übergang von Toluol hin zu PMMA etwa die Dielektrizitätskonstante sowie die Polarität [163, 164]. Um derartige Veränderungen im Verhalten der Nanokristalle sichtbar zu machen sowie sicherzustellen, dass die PMMA-Matrix intakte $FAPbBr_3$-Nanopartikel enthält, wurden Spektren einzelner Partikel einer Probe aufgenommen, die lediglich Einzelpartikelkonzentration $FAPbBr_3$ in PMMA enthält. Ein $5 \times 5\,\mu m^2$ großer Ausschnitt einer derartigen Probe ist in Abbildung 6.1a dargestellt. Abbildung 6.1b zeigt das normierte Spektrum eines einzelnen lumineszierenden Punktes (grüne Kurve) zusammen mit der besten angepassten Kurve bestehend aus zwei Gaußkurven (schwarz, gestrichelt). Aus der angepassten Kurve lässt sich die spektrale Position des Hauptmaximums extrahieren. In Abbildung 6.1c ist die Position des Hauptmaximums von 30 isolierten Photolumineszenzpunkten histogrammiert. Die Spektren weisen eine Streuung zwischen etwa 500 nm und 525 nm mit einem Maximum der Verteilung bei 520 nm auf. Ihre Summe ist, ebenfalls normiert, als hellgrüne Linie in Abb. 6.1d geplottet. Ihr Maximum liegt bei 519,5 nm. Zum Vergleich wird die bereits gezeigte, in Lösung aufgenommene Kurve geplottet (graue Kurve).

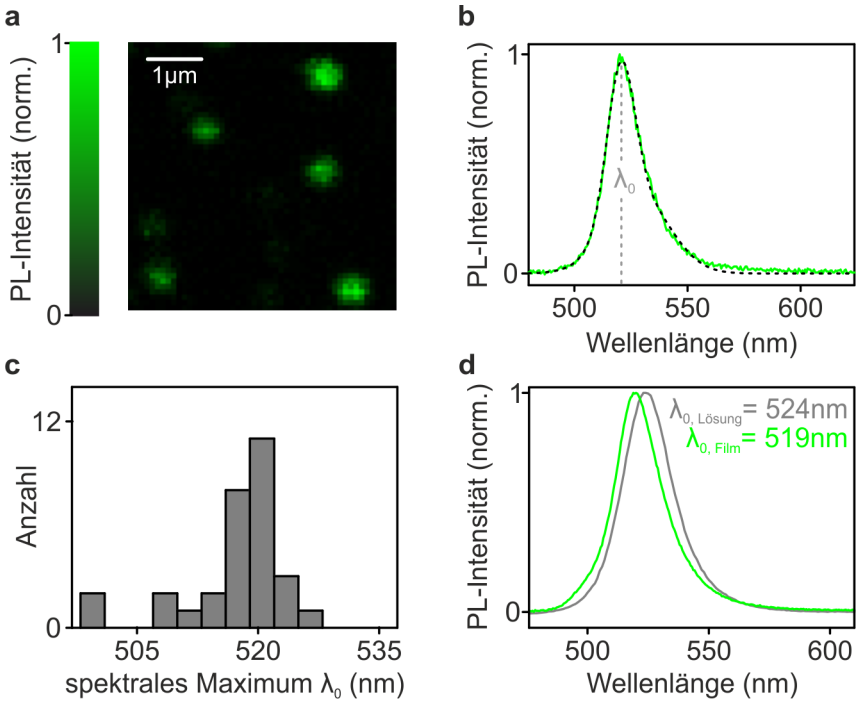


ABBILDUNG 6.1: (a) Scanbild einer Probe mit isolierten Nanokristallen. (b) Spektrum eines einzelnen Nanokristalls (grüne Kurve) zusammen mit ihrem besten Fit, bestehend aus zwei Gaußkurven (schwarz, gestrichelt). Das spektrale Maximum λ_0 ist durch eine graue gestrichelte Linie markiert. (c) Positionen der Hauptmaxima von 30 individuellen Nanokristallspektren, extrahiert aus entsprechend (b) angepassten Kurven. (d) Vergleich zwischen der Summe der 30 individuellen Spektren (hellgrün) und der Messung der Nanokristalle in Lösung (grau), jeweils normiert.

6.1.2 Exzitonendynamik in NCs

Im Folgenden wird auf die Dynamik der $FAPbBr_3$-Emission eingegangen. Eine exemplarische Zeitspur ist in Abbildung 6.2a dargestellt. Hier wurde die Photolumineszenz eines Nanokristalls gemäß Kapitel 3.3 mit einem Einzelphotonenzählwerk aufgezeichnet. Die Anregung erfolgte mit einer Pulsfrequenz von 2,5 MHz und einer Leistung von 210 nW bei 405 nm. Die Dynamik der Emission zeichnet sich durch ausgeprägtes Blinken zwischen einem Maximalwert, hier etwa 35 kHz, und niedrigeren PL-Werten aus. Hierbei fällt beispielsweise bei etwa 3,3 s auf, dass die PL im Zustand niedrigerer Intensität nicht notwendigerweise auf das Niveau des Hintergrundsignals zurückgeht, welches mit einer gestrichelten Linie angedeutet ist. Ein Histogramm über die durchschnittliche Intensität von 190 einzelnen Nanokristallen ist in Abbildung 6.2b gezeigt. Die rote gestrichelte Linie markiert den Durchschnittswert von 78 kHz mit einer Standardabweichung von 30 kHz. Wie in Abschnitt 3.3.3 beschrieben, enthalten die so gewonnenen TCSPC-Daten eine Fülle von Information. Zunächst wurde die Lebensdauer der Fluoreszenz bestimmt. Die zur in 6.2a gezeigten PL-Spur gehörige Zerfallskurve des angeregten Zustandes ist in Abbildung 6.2c geplottet. Diese Zerfallskurve zeigt kein monoexponentielles Verhalten, sondern besteht aus mindestens zwei Komponenten, einer deutlichen,

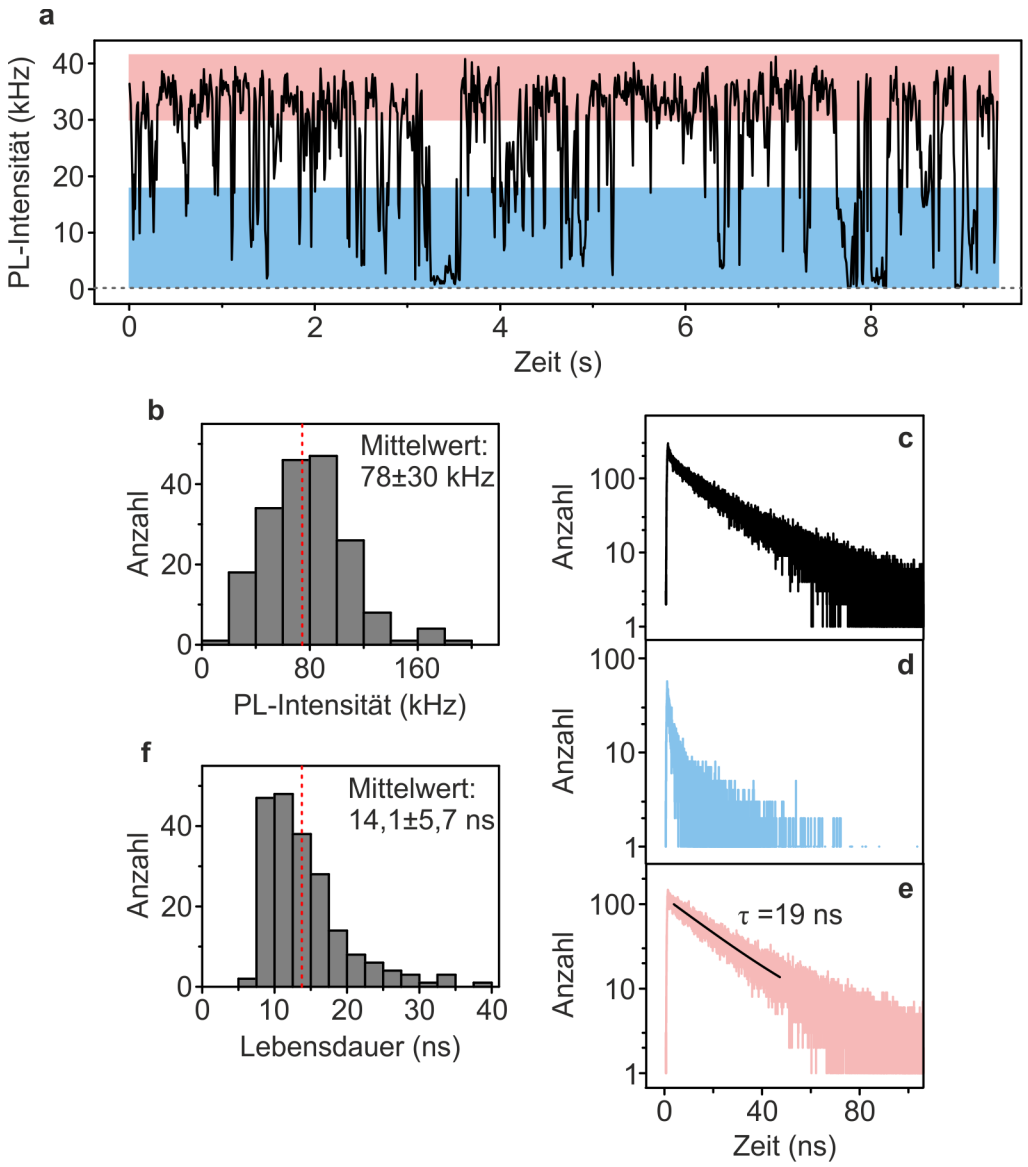


ABBILDUNG 6.2: Photolumineszenzmessung einzelner $FAPbBr_3$-Nanokristalle. (a) PL-Zeitspur eines einzelnen Nanokristalls. Die graue gestrichelte Linie markiert das Niveau des Hintergrundsignals. (b) Statistik der PL-Intensität von 190 isolierten Nanokristallen. Der Durchschnittswert von 78 kHz mit einer Standardabweichung von 30 kHz ist mit einer roten Linie gekennzeichnet. (c) Zerfallskurve des PL-Signals aus (a). (d) Zerfallskurve der in (a) blau markierten Anteile der Zeitspur, die sich durch niedrige Intensität auszeichnen. Die Kurve lässt sich nicht monoexponentiell anpassen. Wird nur die erste Nanosekunde des Zerfalls betrachtet, entspricht die Zerfallszeit in etwa der Antwortfunktion des Messaufbaus ($\approx$ 350 ps). (e) Zerfallskurve der in (a) rot markierten Anteile der Zeitspur, die sich durch hohe Intensität auszeichnen. Als schwarze Linie dargestellt wurde eine monoexponentielle Funktion an die Kurve angepasst. So lässt sich die Lebensdauer der Hauptkomponente zu τ=19 ns bestimmen. (f) Statistik der Lebensdauer für 200 isolierte Nanokristalle. Der Mittelwert von 14,1 ns mit einer Standardabweichung von 5,7 ns ist durch eine rote Linie markiert.

schnellen Komponente bei kurzen Zeiten und einer längeren Komponente im weiteren Verlauf. Diese Komponenten treten nicht homogen während des gesamten Verlaufs der PL-Spur auf, sondern spiegeln die Dynamik der PL-Intensität wieder. So ist in Abbildung 6.2d die Zerfallskurve nur des dunklen Anteils der PL-Spur, dessen Intensität innerhalb des in blau markierten Intensitätsintervalls liegt, gezeigt. Diese Zerfallskurve entspricht der kurzen Komponente bei Betrachtung der gesamten PL-Spur. Die Perioden geringer PL-Intensität sind also charakterisiert durch schnelle Depopulation des angeregten Zustandes. Demgegenüber verschwindet die kurze Lebensdauerkomponente, wenn lediglich der in rot markierte, helle Teil der Zeitspur betrachtet wird (siehe Abbildung 6.2e). In diesem Fall lässt sich die Zerfallskurve durch eine monoexponentielle Funktion annähern (schwarze Kurve) und so die nach Intensität dominierende Komponente der Fluoreszenzlebensdauer bestimmen. Statistik dieser Komponente über 200 einzelne Nanopartikel ist in Abbildung 6.2f gezeigt. Es ergibt sich ein Durchschnittswert von 14,1 ns mit einer Standardabweichung von 5,7 ns.

6.1.3 Nachweis von Anregungsenergietransfer

Um Energietransfer nachzuweisen, wurden zunächst Scanbilder verschiedener Proben bei unterschiedlichen Anregungs- und Detektionsbedingungen angefertigt. Zur Unterscheidung zwischen Perowskit- und Farbstoffemission wurde die Fluoreszenz in zwei Kanäle geteilt. Im Perowskit- oder Donatorkanal filtert ein 532 nm Kurzpass Farbstofffluoreszenz aus dem Signal. Um den Farbstoff- oder Akzeptorkanal von Perowskitfluoreszenz zu befreien, wird ein 570 nm Langpassfilter eingesetzt. Abbildungen 6.3a und b zeigen eine Probe mit Nanokristallen in PMMA. In beiden Fällen werden die Nanokristalle bei 405 nm angeregt. Während im Perowskitkanal (Abbildung 6.3a) lumineszierende Punkte sichtbar sind, zeigt der Farbstoffkanal (Abbildung 6.3b) bei gleicher Intensitätsskalierung kein Signal. Der 570 nm Langpass filtert also bestimmungsgemäß die Donatorfluoreszenz aus dem Farbstoffkanal.

Im nächsten Schritt wurde eine Probe untersucht, die anstelle von Nanokristallen lediglich eine hohe Konzentration (etwa zwei Größenordnungen über Einzelmolekülkonzentration) an Farbstoff enthielt. In Abbildung 6.3c wird der Farbstoffkanal unter direkter Farbstoffanregung bei 532 nm betrachtet. Farbstofffluoreszenz ist hier über die gesamte Fläche der Probe sichtbar. Im Gegensatz hierzu ist keine Lumineszenz im Farbstoffkanal sichtbar, wenn die Probe bei 405 nm angeregt wird, das heißt, direkte Anregung des Farbstoffes findet bei dieser Wellenlänge, konsistent mit dem Ensemble-Absorptionsspektrum in Abbildung 3.18, nicht statt (Abb. 6.3d).

In Abbildung 6.3e schließlich werden Donator und Akzeptor in den jeweiligen Konzentrationen wie in Abb. 6.3a und c in einer Probe kombiniert. Hier findet Emission im Farbstoffkanal unter Anregung des Donator-Nanokristalls statt. Die Tatsache, dass weder Farbstoff, noch Nanokristalle unter Anregung bei 405 nm

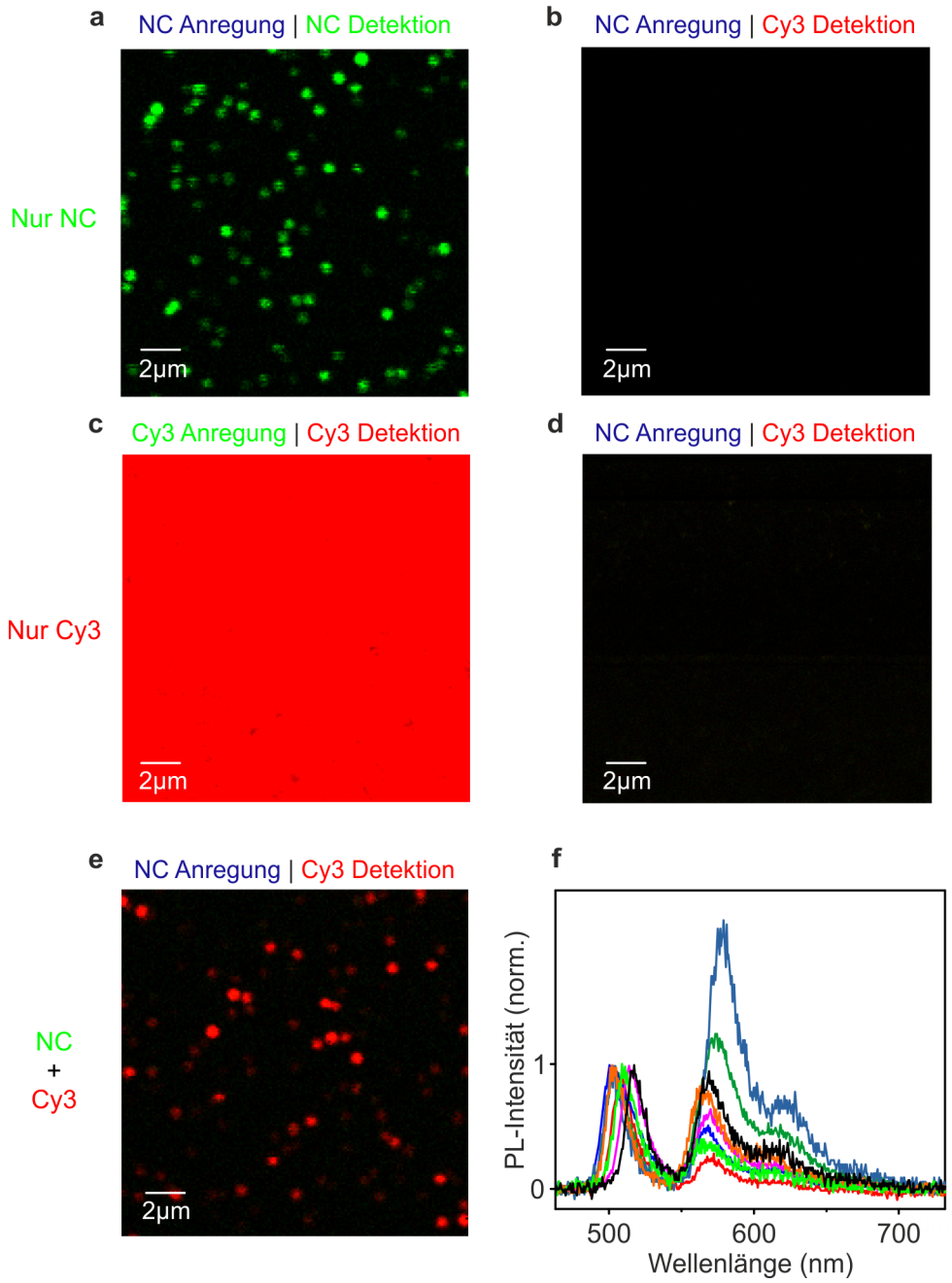


ABBILDUNG 6.3: Photolumineszenz-Scanbilder bei verschiedenen Probenzusammensetzungen und verschiedenen Anregungs- und Detektionsbedingungen. (a, b) Probe mit lediglich Nanokristallen unter blauer Anregung. (a) zeigt im Nanokristallkanal ($\lambda_{em} < 532\,nm$) Einzelpartikelkonzentration an Nanokristallen. (b) Im Farbstoffkanal ($\lambda_{em} > 570\,nm$) ist hingegen keine PL zu beobachten. (c, d) Probe mit lediglich Farbstoffmolekülen. In (c) ist unter direkter Farbstoffanregung im Farbstoffkanal zu erkennen, dass tatsächlich eine hohe Konzentration an Farbstoffmolekülen vorhanden ist. (d) Zeigt in der gleichen Probe keine PL, wenn stattdessen bei 405 nm angeregt wird. (e) Kombination aus Nanokristallen und Farbstoffmolekülen zeigt Emission im Farbstoffkanal unter Anregung bei 405 nm. (f) Spektren einzelner PL-Punkte der in (e) gezeigten Probe.

im Farbstoffkanal über 570 nm emittieren, lässt nur den Schluss zu, dass hier Energietransfer von Donator-Nanokristallen zu Akzeptormolekülen stattfindet.

Zur eindeutigen Bestimmung der emittierenden Spezies wurden Spektren von Punkten der Energietransferprobe aufgenommen. Eine repräsentative Auswahl an Spektren ist in Abbildung 6.3f gezeigt. Neben verbleibender PL der Nanokristalle ist über 550 nm eindeutig Emission des Farbstoffes Cy3 identifizierbar. Während die Nanokristallemission auf eins normiert ist, streut die durch Energietransfer angeregte PL-Intensität über einen weiten Bereich.

6.1.4 Charakteristika der Akzeptorfluoreszenz: Fluoreszenzlebensdauer und PL-Intensität

Spektrale Messungen erlauben, wie im letzten Kapitel gezeigt, detektierte Photolumineszenz einem bestimmten Emittermaterial zuzuordnen. Sie geben jedoch über den Anregungsmechanismus nur indirekt Aufschluss. Neben Energietransfer ist beispielsweise denkbar, dass die bloße Anwesenheit des Donatormaterials die Rate der direkten Anregung des Akzeptors beeinflusst. Dann könnte Akzeptoranregung bei Wellenlängen beobachtet werden, unter denen der reine Akzeptor nicht anregbar ist. Eine solche Verstärkung der Anregung ist etwa durch plasmonische Prozesse in Metall-Nanopartikeln möglich [165]. Um derartige Prozesse auszuschließen und nachzuweisen, dass die Akzeptoranregung tatsächlich über Energietransfer stattfindet, werden in Abbildung 6.4 Zerfallskurven des angeregten Zustandes von Donator-Akzeptor-Paaren betrachtet.

Die gemessenen Fluoreszenzlebensdauern von Akzeptoren in Energietransferexperimenten sind durch die Lebensdauer des Donatormaterials nach unten beschränkt. Diese Maskierung der tatsächlichen Lebensdauer kann unter simultaner Messung der Fluoreszenzlebensdauer des entsprechenden Donators korrigiert werden. Abbildung 6.4a zeigt beispielhaft eine Zerfallskurve des angeregten Zustandes eines direkt angeregten Cy3-Moleküls (blaue Kurve), des Donators eines Donator-Akzeptor-Paares (hellgrün) und des Akzeptors desselben Paares (hellrot). Oben rechts ist außerdem der Bereich zwischen 0 ns und 10 ns vergrößert dargestellt, um zu zeigen, dass das Maximum des Akzeptorzerfalls erst etwa 2 ns nach dem Maximum des Donatorzerfalls auftritt. Die dunkelgrüne Kurve zeigt eine monoexponentielle, angepasste Kurve an die Donatoremission. Mittels Gleichung 3.2 lässt sich nun unter Berücksichtigung dieser Donatorlebensdauer unter Akzeptoreinfluss die gemessene Lebensdauerkurve des Akzeptors unter Energietransfer anpassen (rote Kurve) und so die intrinsische Lebensdauer des EET-angeregten Akzeptors bestimmen. In 6.4b ist die Fluoreszenzlebensdauer vieler über EET angeregter Cy3-Moleküle (rote Verteilung) sowie die Verteilung für viele direkt angeregte Cy3-Moleküle (blau) histogrammiert.

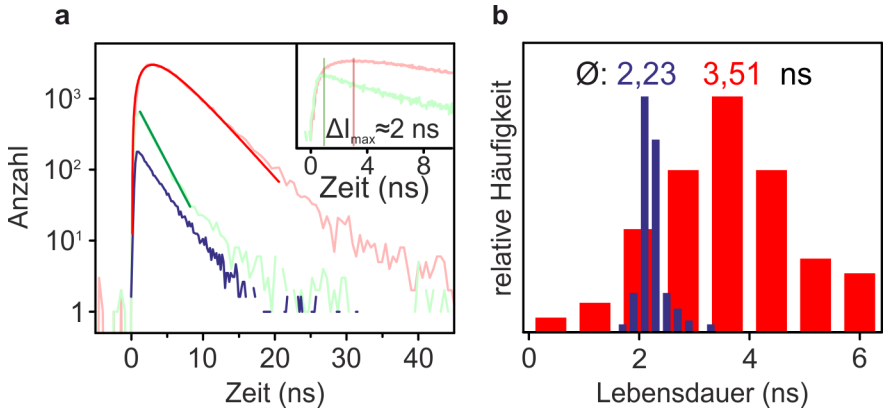


ABBILDUNG 6.4: Fluoreszenzlebensdauern in Energietransferproben. (a) Beispiel für eine Zerfallskurve der Donatoremission (hellgrün) und der Akzeptoremission (hellrot) eines Donator-Akzeptor-Paares. Die Kurve des Donators wurde monoexponentiell angepasst, die Akzeptorkurve mittels Gleichung 3.2 (dunkelgrüne bzw. -rote Kurve). Die blaue Kurve zeigt zum Vergleich die Zerfallskurve eines isolierten, direkt angeregten Cy3-Moleküls. Oben rechts vergrößert den Ausschnitt bis 10 ns für das Energietransferpaar. Hier ist erkennbar, dass das höchste Signal im Akzeptor erst etwa 2 ns nach dem Donator erreicht wird. (b) Statistik der Lebensdauer für isolierte, direkt angeregte Farbstoffmoleküle (blau) und über EET angeregte Farbstoffmoleküle (rot). Der Durchschnitt beider Verteilungen liegt bei 2,23 ns bzw. 3,51 ns.

Verstärkung der Fluoreszenz

Der offensichtlichste Parameter der Photolumineszenz ist deren Intensitätsabhängigkeit von der Anregungsleistung. Die PL-Intensität wird bestimmt durch eine Vielzahl an Parametern wie dem Absorptionsvermögen, etwaigen Dunkelzuständen des Moleküls, der Quantenausbeute der Fluoreszenz und damit den Raten zwischen verschiedenen Zuständen im Molekül. Des Weiteren ist ein hohes Signal bei niedriger Anregungsleistung im Sinne eines niedrigen Signal-zu-Hintergrund-Verhältnisses für Messungen an im Allgemeinen eher dunklen Spezies wie einzelnen Farbstoffmolekülen stets wünschenswert. Deshalb wurde die PL-Intensität eines über EET angeregten Moleküls bei verschiedenen Anregungsleistungen mit der PL-Intensität eines direkt angeregten Moleküls verglichen.

Abbildung 6.5 zeigt die mittlere PL-Intensität von bei 530 nm direkt angeregten, isolierten Cy3-Molekülen in Abhängigkeit von der Anregungsleistung (blaue Punkte). Hier wurde für jede Anregungsleistung über 250 Moleküle gemittelt. Die Anregungsleistung wird in Photonen pro Zeit und Fläche angegeben, um den Vergleich unterschiedlicher Anregungswellenlängen zu ermöglichen. Die roten Punkte zeigen die Abhängigkeit für EET-angeregte Farbstoffe, ebenfalls gemittelt über 250 Donator-Akzeptor-Paare pro Anregungsleistung. Beide Abhängigkeiten lassen sich über eine Sättigungsfunktion der Form

$$I_{\mathrm{PL}} = I_{\mathrm{max}} \cdot \frac{\frac{I_{\mathrm{anr}}}{I_{\mathrm{sat}}}}{1 + \frac{I_{\mathrm{anr}}}{I_{\mathrm{sat}}}} \tag{6.1}$$

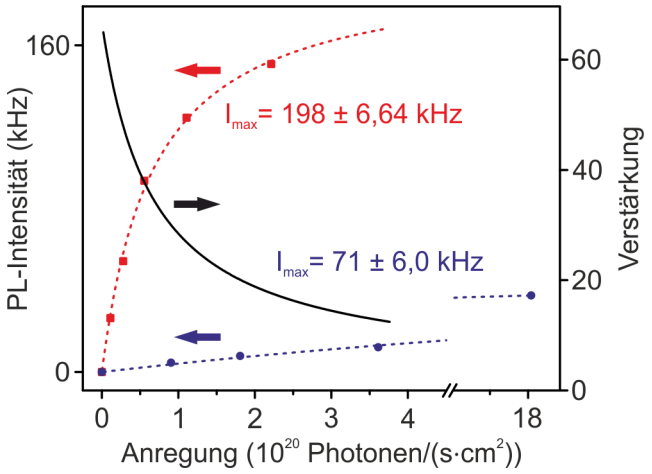


ABBILDUNG 6.5: Vergleich der PL-Intensität von direkt angeregten, isolierten Cy3-Molekülen (blaue Punkte) mit EET-angeregten Cy3-Molekülen (rote Punkte) in Abhängigkeit von der Stärke der Anregung. Es wurde jeweils über 250 Moleküle gemittelt. Die gestrichelten Linien wurden nach Gleichung 6.1 angepasst. Das Verhältnis beider Kurven ist als schwarze Kurve gezeichnet und drückt die Verstärkung der Emission unter EET-Anregung gegenüber direkter Anregung aus.

anpassen (gestrichelte Linien) [166]. Hier bezeichnet I_{PL} die gemessene PL-Intensität, I_{anr} die Anregung, I_{max} die maximal erreichbare PL-Intensität und I_{sat} die Sättigungsintensität, das heißt die Anregung, bei der gilt $I_{\mathrm{PL}} = \frac{1}{2} I_{\mathrm{max}}$. Für direkte Anregung ergibt sich für die maximal erreichbare PL-Intensität ein Wert von $I_{\mathrm{max}} = 71 \pm 6\,\mathrm{kHz}$ und eine Sättigungsintensität von $I_{\mathrm{sat}} = 1{,}6 \cdot 10^{21} \pm 3 \cdot 10^{20}\ \frac{\mathrm{Photonen}}{\mathrm{cm}^2 \cdot \mathrm{s}}$. Bei EET-Anregung hingegen wird ein fast dreifach höherer Wert von $I_{\mathrm{max}} = 198 \pm 7\,\mathrm{kHz}$ bei einer Sättigungsintensität von nur $I_{\mathrm{sat}} = 6{,}7 \cdot 10^{19} \pm 6 \cdot 10^{18}\ \frac{\mathrm{Photonen}}{\mathrm{cm}^2 \cdot \mathrm{s}}$ erreicht. Das Verhältnis beider Kurven, das heißt die PL unter EET-Anregung geteilt durch die PL bei direkter Anregung, ist durch eine schwarze Kurve dargestellt und drückt die Verstärkung der PL in EET-Proben im Vergleich zu direkter Anregung aus. Bei niedrigen Anregungsleistungen hat diese Kurve einen Wert um 60, im Sättigungsbereich beider Kurven noch etwa 3.

6.1.5 Diskussion

Scanbilder von auf Einzelmolekülkonzentration verdünnten und in eine dünne Schicht PMMA rotationsbeschichteten Nanokristallen zeigen isolierte, homogen verteilte photolumineszierende Punkte (siehe Abb. 6.1a). Um zu bestätigen, dass diese Partikel in ihrer Lumineszenz intakten $FAPbBr_3$-Nanokristallen entsprechen, wurden Spektren der isolierten Punkte aufgenommen. Abbildung 6.1 zeigt hohe Übereinstimmung der Spektren einzelner Probenpunkte und von deren Summe mit Lösungsmessungen der $FAPbBr_3$-Nanokristalle. Die Streuung der spektralen Positionen um einige Nanometer ins Blaue und die damit einhergehende Verschiebung des gemittelten Spektrums lassen sich durch die veränderte Umgebung

der Nanopartikel nach Einbringen in die Matrix erklären [162]. Diese Veränderung umfasst nicht nur intrinsische Eigenschaften wie die Polarität der Matrix. Ursächlich für eine leichte Blauverschiebung kann auch die Exposition der Nanopartikel gegenüber Raumlicht, Luftsauerstoff und Luftfeuchtigkeit beim Einbau ins Mikroskop sein [162, 167].

Abbildung 3.16b zeigt neben dem durchschnittlichen PL-Spektrum das in Lösung aufgenommene Perowskit-Absorptionsspektrum. Die spektrale Lage der Emission genau beim niederenergetischen Einsetzen der Absorption zeigt, dass die PL aus Zuständen nahe der Bandkante entsteht. Trotzdem ist das inhomogen verbreiterte PL-Spektrum nicht vollkommen symmetrisch. Auch auf der Ebene einzelner PL-Spektren ist eine leichte Schulter bei niedrigen Energien erkennbar (siehe Abbildung 6.1b). Diese Asymmetrie kann durch bereits in anderen Perowskit-Nanokristallen beschriebenen Zuständen unterhalb der Bandkante erklärt werden [168, 169].

Im Folgenden erlaubt das genauere Betrachten einzelner Probenpunkte nicht nur die grundlegende Charakterisierung der photophysikalischen Eigenschaften des vorliegenden Materials. Es ermöglicht außerdem, die grundsätzliche Eignung von $FAPbBr_3$-Kristallen für Experimente des Energietransfers auf Farbstoffmoleküle zu beurteilen.

Wie an der Zeitspur der Photolumineszenz in Abbildung 6.2a zu erkennen, zeigen die Nanokristalle starkes Blinkverhalten. Hier schwankt die Emissionsintensität des Nanokristalls teilweise innerhalb eines einzigen Datenpunktes, das heißt innerhalb von höchstens 10 ms, zwischen einem Maximalwert und einem Wert nahe dem Hintergrundsignal (angedeutet durch graue gestrichelte Linie). Als Beispiel hierfür sind die Perioden um 3,5 s und 8 s zu nennen. Würden sich beispielsweise zwei Nanokristalle im Fokus des konfokalen Mikroskops befinden, wäre zu erwarten, dass die Lumineszenz durch asynchrones Blinken nur auf die Hälfte der Maximalintensität zurückgeht. Es kann also davon ausgegangen werden, dass im vorliegenden Experiment tatsächlich isolierte Partikel beobachtet werden.

Die Analyse der Ankunftszeiten von Photonen, die in Intervallen niedriger PL-Intensität beziehungsweise in Intervallen hoher PL-Intensität detektiert werden, zeigt, dass die durchschnittliche Lebensdauer in Intervallen niedriger PL-Intensität die bei hoher PL-Intensität deutlich unterschreitet (siehe Abbildung 6.2d, e). Derartiges Verhalten ist in einer Vielzahl an Quantenpunkten zu beobachten [170–172]. Der Dunkelzustand wird also nicht durch eine Verringerung der Absorption, sondern durch einen zusätzlichen Zerfallskanal des angeregten Zustandes hervorgerufen (vgl. Gleichung 2.2). Derartiges Verhalten ist sowohl in konventionellen Halbleiter-Nanopartikeln [171] als auch in verschiedenen Perowskit-Nanokristallen nachweisbar [173]. Dieser zusätzliche Zerfallskanal kann durch Zustände, die aus mehr als zwei Ladungsträgern bestehen, erklärt werden [171,

173, 174]. Durch Ionisation [175] kann das Nanopartikel in einen positiv sowie einen negativ geladenen Zustand überführt werden. Die bei abermaliger Absorption eines Photons entstehende Anregung besteht also aus drei Ladungen und wird als geladenes Exziton oder kurz als Trion bezeichnet [176]. Die Dynamik des Übergangs zwischen lumineszierendem und annähernd dunklem Zustand, bzw. der zu Grunde liegende Ionisationsprozess des Nanopartikels, wird gegenwärtig in der Literatur diskutiert [171, 172, 174, 175, 177, 178]. Bei Perowskit-Nanokristallen werden als relevante Prozesse die Autoionisation durch einen Auger-Prozess [177] sowie Ionisation durch Diffusion einer Ladung eines Exzitons aus dem Nanopartikel [178] angenommen. Im konkreten Fall eines negativ geladenen Exzitons befinden sich also zwei Elektronen im Leitungsband. Durch Streuung der Elektronen aneinander kann ein Elektron nichtstrahlend in den Grundzustand übergehen, während das andere dessen Energie im Leitungsband dissipiert (Auger-Prozess) [176].

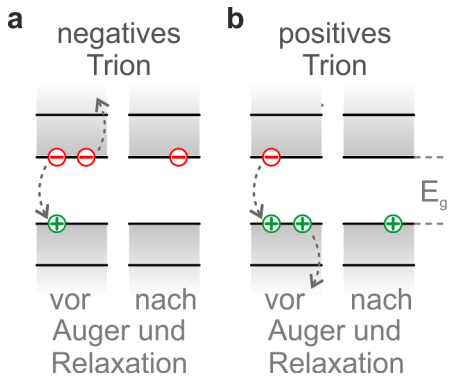


ABBILDUNG 6.6: Verschiedene Auger-Prozesse. (a) Im negativ geladenen Exziton (negatives Trion) streuen zwei Leitungsbandelektronen (rote Kreise) aneinander. Das Exziton wird abgeregt, während das zweite Elektron höher ins Leitungsband angeregt wird und anschließend die aufgenommene Energie durch Relaxation zur Bandkante verliert. (b) Äquivalenter Prozess für Löcher (grüne Kreise) im positiven Trion.

Der Prozess ist in Abbildung 6.6a und b für positive und negative Trionen dargestellt. Die so entstehende nichtstrahlende Rate erklärt sowohl den Rückgang der Lebensdauer, als auch, über ihre Wirkung auf die Quantenausbeute (vgl. Gleichung 2.3), die Verringerung der Photolumineszenz. In den vorliegenden $FAPbBr_3$ Nanopartikeln geht die Intensität der Photolumineszenz sehr stark zurück. Abbildung 6.7a zeigt erneut eine beispielhafte Zeitspur, hier mit erhöhter Zeitauflösung von 1 ms pro Datenpunkt. In 6.7b ist ein Histogramm über die PL-Intensitäten aller Datenpunkte gezeigt. Hier ist erkennbar, dass schon bei einer Zeitauflösung von einer Millisekunde pro Datenpunkt die meisten Dunkelzustände weit unterhalb der Maximalintensität liegen. Die Quantenausbeute von Trionen in $FAPbBr_3$ kann also gering sein.

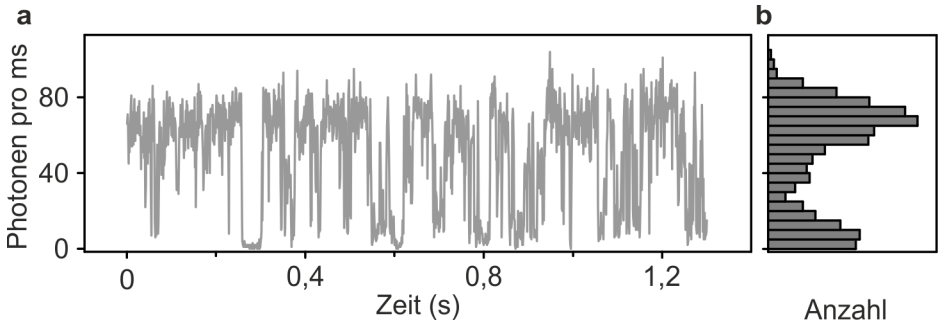


ABBILDUNG 6.7: (a) Zeitspur der Fluoreszenz eines Nanokristalls. (b) Histogramm der Intensität pro Zeitbin über alle Zeitbins.

Anschließend wurde anhand von Photolumineszenzbildern nachgewiesen, dass Energietransfer von Nanokristallen zu Farbstoffmolekülen stattfindet. Durch Betrachten der Photolumineszenz im spektralen Bereich über 570 nm, in dem Cy3-Emission entsteht, und Anregung bei 405 nm, wo der Farbstoff nicht direkt anregbar ist, zeigt sich, dass Fluoreszenz des Cy3-Farbstoffes tatsächlich von der Anwesenheit von Nanopartikeln abhängt.

Parallele Lebensdauermessung am Donator und am Akzeptor zeigt, dass der Hochpunkt des Akzeptorzerfalls erst Nanosekunden nach Hochpunkt des Donatorzerfalls erreicht wird. Dies ist eine typische Eigenheit von über Energietransfer angeregten Emittern [51]. Die Anregung des Akzeptors findet nicht simultan mit der Donatoranregung bei Eintreffen des Laserpulses statt, sondern – abhängig von der Rate des Donator-Akzeptor-Energietransfers – erst zu einem späteren Zeitpunkt. Die aus der angepassten Funktion ermittelte Lebensdauer des Akzeptors liegt mit durchschnittlich 3,5 ns etwas über derjenigen des direkt angeregten Akzeptors (2,23 ns). Diese Abweichung zu höherer Lebensdauer bei indirekter Anregung ist – wie auch die hohe Breite der Verteilung – wahrscheinlich auf sich kumulierende Ungenauigkeit bei der Kurvenanpassung des Donatorzerfalls und der darauffolgenden Anpassung zweier Exponentialfunktionen an den Akzeptorzerfall zurückzuführen. Würde die direkte Absorption des Farbstoffes durch die Anwesenheit des Donators erhöht, wäre jedoch auch mit einer Erhöhung der radiativen Rate und somit einer Verkürzung der Lebensdauer zu rechnen [165]. Hieraus und aus der Tatsache, dass das Maximum der Emission des EET-angeregten Farbstoffes erst 2 ns nach dem Donator beobachtet wird kann also geschlossen werden, dass die Anregung des Farbstoffes tatsächlich über Energietransfer und nicht über verstärkte direkte Absorption stattfindet.

Schließlich wurde die PL-Intensität des Farbstoffes unter EET-Anregung mit der unter direkter Anregung verglichen (Abbildung 6.5). Im Grenzfall niedriger Anregungsintensität erreicht der EET-angeregte Farbstoff bei derselben Anzahl an Anregungsphotonen pro Zeit und Fläche eine bis zu 60-fach erhöhte Fluoreszenz gegenüber dem direkt angeregten Farbstoff. Hier erfolgte die direkte Anregung bei 530 nm. Der Laser besitzt hier sogar höhere Überlappung mit der

Farbstoffabsorption als die Nanokristalle mit einer Emissionswellenlänge um 520 nm. Diese Steigerung der Helligkeit pro Anregungsleistung lässt sich durch die effiziente Absorption der Nanokristalle erklären. Der Extinktionskoeffizient in Perowskitmaterialien ist proportional zu ihrem Volumen [42]. So ergibt sich etwa für $CsPbBr_3$-Nanowürfel mit ähnlicher Abmessung wie die in dieser Arbeit verwendeten Kristalle ein Extinktionskoeffizient von etwa $2 \cdot 10^7 \frac{1}{\mathrm{cm} \cdot \mathrm{M}}$. [42]. Farbstoffe der Cyanin-Familie weisen in der Regel jedoch Extinktionskoeffizienten von maximal $3 \cdot 10^5 \frac{1}{\mathrm{cm} \cdot \mathrm{M}}$ auf [179]. Hier lässt sich die hervorragende Absorption des Perowskits also verwenden, um schwach absorbierende Spezies bei niedrigen Anregungsleistungen sichtbar zu machen.

Sowohl unter direkter als auch unter indirekter Anregung sättigt die PL-Intensität bei hohen Anregungsleistungen. In diesem Bereich hoher Anregungsleistung reduziert sich die PL-Verstärkung unter EET auf etwa das dreifache der direkten Anregung. Wäre der einzige relevante Prozess der höhere Absorptionsquerschnitt des Perowskits, würden beide Kurven im Grenzfall hoher Intensität dieselbe PL-Intensität zeigen. Wie bereits besprochen, zeigt das Perowskit starkes Blinken. Ist der Übergang vom lumineszierenden in den Dunkelzustand lichtinduziert, ist Sättigung der PL-Intensität bei hohen Anregungsleistungen zu erwarten [92]. Um die Diskrepanz zwischen maximal erreichbaren PL-Intensitäten bei EET bzw. direkter Anregung zu klären, wird daher in Abschnitt 6.3 die Dynamik dieses Blinkverhaltens weiter untersucht.

Im folgenden Abschnitt wird jedoch zunächst zur weiteren Charakterisierung der Probe auf die Anisotropie der Emissionspolarisation eingegangen.

6.2 Polarisation der Emission durch EET

6.2.1 Emissionspolarisation von Nanokristallen

Die Emissionspolarisationsspektroskopie (vgl. Abschnitt 3.3.6) erlaubt, Aussagen über die Polarisation des von einem Emitter erzeugten Fluoreszenzlichtes zu treffen.

Für die Kopplung zweier Quantensysteme und damit für den Transfer von Anregungsenergie spielt die Orientierung der Übergangsdipole eine entscheidende Rolle. Im Fall von dipolerlaubten Singulettübergängen beispielsweise lässt sich zeigen, dass die Wahrscheinlichkeit von Energietransfer von der relativen Orientierung der Übergangsdipole von Donator und Akzeptor abhängt (vgl. Diskussion von FRET in Abschnitt 2.2.2) [180]. Effektiver Energietransfer findet vor allem dann statt, wenn die Dipole parallel oder kollinear ausgerichtet sind. Deshalb ist die Polarisation der $FAPbBr_3$-Emission von großer Bedeutung für dessen Eignung als Donatormaterial.

Abbildung 6.8 zeigt den linearen Dichroismus (LD) von $FAPbBr_3$ für unterschiedliche Anregungsbedingungen. Hier wurde der LD für einzelne Nanopartikel

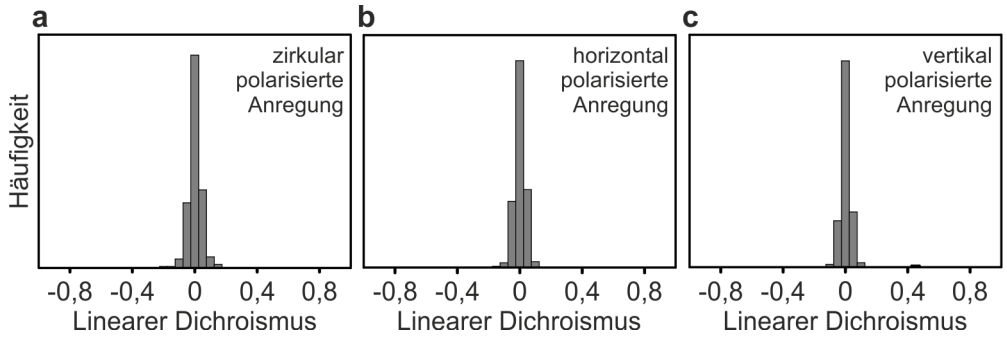


ABBILDUNG 6.8: Linearer Dichroismus isolierter Nanokristalle. (a) Linearer Dichroismus unter zirkular polarisierter Anregung. (b, c) Linearer Dichroismus unter linear polarisierter Anregung. Hier ist die Richtung der Anregungspolarisation so gewählt, dass bei gegenüber der Anregung unveränderter Emissionspolarisation das gesamte Signal im vertikalen (b) bzw. horizontalen (c) Detektionskanal registriert wird. In beiden Fällen zeigt sich, dass die Emission identisch auf beide Kanäle aufgeteilt wird.

nach Gleichung 3.9 bestimmt und über jeweils etwa 200 Nanopartikel histogrammiert. In 6.8a erfolgte die Anregung mit zirkular polarisiertem Laserlicht. Die resultierenden Werte des linearen Dichroismus liegen zwischen etwa -0,1 bis 0,1 mit einem deutlichen Maximum der Verteilung bei null. Wie in Abschnitt 3.3.6 diskutiert, deuten derart niedrige Werte auf unpolarisierte Emission hin, das bedeutet, die Emissionspolarisation ändert sich von Anregung zu Anregung. Dieses Polarisationsverhalten lässt sich durch zwei Mechanismen erklären: Einerseits könnte die Anregung durch zirkular polarisiertes Licht mit jedem Zyklus in unterschiedlicher, zufälliger Richtung erfolgen, die Polarisation der erzeugten Anregung jedoch über den Zeitraum ihrer Lebensdauer unverändert bleiben. Diese Situation ist etwa in Ensembles von isolierten, immobilisierten Farbstoffmolekülen anzutreffen. Andererseits könnte die zufällige Emissionspolarisation auch durch Depolarisation der Anregung während ihrer Lebensdauer unterstützt werden. Zur näheren Untersuchung wurde daher der lineare Dichroismus unter linear polarisierter Anregung betrachtet. In Abbildung 6.8b wurde die Polarisationsrichtung des Lasers so gewählt, dass die Emission eines zu ihr perfekt parallel ausgerichteten, linearen Emitters vollständig auf einen der beiden Polarisationskanäle der Detektion abgebildet wird. Wie im Histogramm ersichtlich, wird das Signal jedoch analog zu zirkularer Anregung gleichmäßig von beiden Detektoren registriert. Die Anregung hat also keine „Erinnerung“ an die Polarisationsrichtung der Anregung, es findet eine Depolarisation während der Lebensdauer des angeregten Zustandes statt. Als Kontrollmessung zeigt 6.8c ein äquivalentes Histogramm für die Anregungspolarisation, die entsprechend dem zweiten Kanal der Emissionspolarisation ausgerichtet ist. Insgesamt folgt, dass die Emission, unabhängig von der ursprünglichen Polarisation der Anregung, mit zufälliger Polarisation erfolgt.

6.2.2 Emissionspolarisation von EET-angeregten Farbstoffen

Analog zur Messung an reinen Perowskiten in Abschnitt 3.3.6 wurde auch für die Farbstoffemission der lineare Dichroismus bestimmt. Abbildung 6.9a zeigt das Histogramm des LD für den Farbstoffkanal unter Anregung des Perowskits. Es ist ersichtlich, dass die Verteilung des LD deutlich breiter ist als bei Beobachtung der PL des Perowskits. Wie bereits diskutiert, sind hohe Werte in dieser Verteilung nur durch lineare Emission in bestimmten Richtungen zu erklären. Zum Vergleich wurde die erwartete Verteilung von LD-Werten für linear polarisierte Emitter durch eine Monte-Carlo Simulation bestimmt[2]. Diese Simulation berechnet den LD-Wert für isolierte, zufällig in drei Dimensionen orientierte lineare Emitter unter Berücksichtigung der korrekten numerischen Apertur des verwendeten Objektivs. Das Ergebnis ist durch gelbe Punkte in Abbildung 6.9a dargestellt. Die errechnete Verteilung ähnelt bis auf leichte Abweichung bei hohen Werten stark den gemessenen Werten der Farbstoffemission. Als Kontrollmessung wurde außerdem die LD-Verteilung von isolierten Farbstoffen unter direkter Farbstoffanregung bei 532 nm bestimmt. Diese ist in Abbildung 6.9b histogrammiert und der Verteilung bei indirekter Anregung in ihrer Breite sehr ähnlich. Auch hier ist ein Abfall der Häufigkeit von LD-Werten um -0,8 und 0,8 zu beobachten. Da isolierte Farbstoffmoleküle theoretisch perfekt linear polarisiert emittieren, ist dies wahrscheinlich durch imperfekte optische Komponenten zu erklären. Insbesondere der dichroitische Strahlteiler zwischen Anregungs- und Emissionsstrahlengang kann eine leichte Verzerrung der Polarisation verursachen.

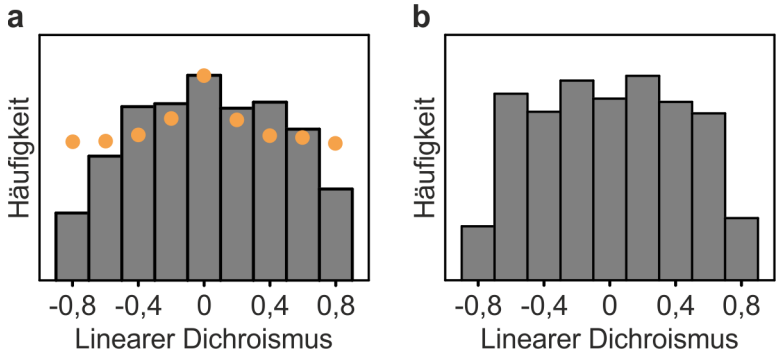


ABBILDUNG 6.9: Linearer Dichroismus von Farbstoffmolekülen. (a) LD-Verteilung von indirekt angeregten Farbstoffen (graue Balken) und Monte-Carlo-Simulation von zufällig in drei Dimensionen orientierten linearen Emittern. (b) Messung des LD von isolierten Farbstoffmolekülen unter direkter Anregung bei 532 nm.

[2]Die Simulation wurde von Dr. Sebastian Bange durchgeführt.

6.2.3 Diskussion

Die Polarisationseigenschaften der Photo- beziehungsweise Elektrolumineszenz von Nanokristallen sind entscheidend für deren Einsatzmöglichkeiten in verschiedensten Anwendungen. So ist für die Verwendung in Displays zur Steigerung der Lichtausbeute ein hoher Grad an linearer Polarisation wünschenswert, was in große Bemühungen mündete, die Polarisation einzelner Nanopartikel sowie von Ensembles zu steigern [181, 182]. Bei herkömmlichen Nanokristallen – beispielsweise auf Basis von Cadmiumselenid – lässt sich die Polarisation über die Geometrie der Nanokristalle beeinflussen [183, 184]. So zeigten Hu et al., dass Nanostangen bis zu einem Verhältnis aus Länge und Dicke von 2 nahezu unpolarisierte Emission zeigen, während bei höheren Verhältnissen lineare Polarisation entlang der langen Achse emittiert wird [183]. Gleichzeitig ist die Anisotropie in Anregung – auch bei Nanopartikeln mit hohem Aspektverhältnis – im Allgemeinen eher gering [184]. Dies wird von Ghosh et al. als Hinweis auf schnelle Randomisierung der Polarisationsrichtung von Anregungen interpretiert, was auch bei den hier untersuchten Nanokristallen durch LD-Messungen nahegelegt wird [184].

Auch bei Nanopartikeln auf Perowskitbasis kann eine in einer Richtung erhöhte Ausdehnung des Nanopartikels zu Polarisation der Emission führen [181, 185]. Studien an $CsPbBr_3$-Nanokristallen kubischer Form zeigen hingegen keine [186] oder lediglich gering ausgeprägte [187] Emissionspolarisation.

Bei Energietransferexperimenten spielt die Polarisation eines Exzitons nach dessen Erzeugung eine wichtige Rolle. Die Richtung des Übergangsdipolmoments im Akzeptormolekül ist von der Geometrie der Orbitale und daher von dessen räumlicher Orientierung abhängig [84]. Besitzt nun auch die Donatorspezies einen definierten Übergangsdipol, ist die Energietransferwahrscheinlichkeit stark abhängig von der relativen Orientierung beider Spezies. In Energietransferprozessen findet häufig effiziente Kopplung statt, wenn die involvierten Dipole parallel oder kollinear orientiert sind [180]. Erfolgt die Kombination von Donator und Akzeptormolekül in der Probe nicht etwa durch gezieltes Aneinanderbinden beider Spezies, sondern rein zufällig, lässt sich diese relative Orientierung jedoch nicht kontrollieren und die Effektivität des Energietransfers bleibt begrenzt.

Deshalb wurde die Emissionspolarisation für das vorliegende Donatormaterial bestimmt. Es zeigt sich, dass kubische Kristalle aus $FAPbBr_3$ nahezu vollständig unpolarisiert emittieren (siehe Abbildung 6.8). Dies gilt nicht nur bei isotroper Anregung, sondern auch, wenn die Anregung linear erfolgt. Konsistent zu Ergebnissen von Ghosh et al. zur schnellen Randomisierung von Anregungen in CaSe-Nanokristallen lässt sich daraus für $FAPbBr_3$-Nanokristalle schließen, dass die Emissionspolarisation eines Exzitons nach seiner Anregung weitgehend unbestimmt ist, und deshalb Energietransfer zu einem beliebig orientierten Akzeptor möglich ist.

Im vorliegenden Experiment wurden Farbstoffe nicht deterministisch als Akzeptor an den Nanokristall gebunden, sondern zufällig während der Rotationsbeschichtung in dessen Nähe lokalisiert. Aufgrund dieses Zufallsprozesses ist es von Interesse, die Anzahl der pro Nanokristall adressierten Farbstoffe abzuschätzen. Zu diesem Zweck wurde die Emissionspolarisation der Farbstoffemission gemessen und mit isolierten Nanokristallen, isolierten, direkt angeregten Farbstoffmolekülen und einer Simulation verglichen. Ein einzelnes Molekül besitzt einen zeitlich konstanten Übergangsdipol, deshalb ist für ein solches Molekül eine lineare Emissionspolarisation zu erwarten. Die Verteilung der über Energietransfer angeregten Farbstoffe ähnelt stark derjenigen einzelner, direkt angeregter Farbstoffe, und einem simulierten Histogramm linearer Dipole. Die weitgehende Übereinstimmung der LD-Werte einzelner Farbstoffe unter direkter Anregung und einer simulierten Verteilung linearer Emitter mit den Ergebnissen für indirekt angeregte Farbstoffe legt die Schlussfolgerung nahe, dass in Donator-Akzeptor-Paaren einzelne Farbstoffe die Rolle des Emitters übernehmen. Würde die Energie eines Nanokristalls an ein kleines Ensemble zufällig orientierter Farbstoffe übertragen, würde die Breite der LD-Verteilung reduziert und sich im Grenzfall vieler Akzeptoren der schmalen Verteilung des NCs annähern. Dies gilt insbesondere, da die Emissionspolarisation des Nanokristalls sehr gering ist, ihm also keine bevorzugte Anregung von Farbstoffen bestimmter Orientierung möglich ist. Es kann also keine durch die Polarisation des Nanokristalls gegebene Selektion eines parallel ausgerichteten Teilensembles an Farbstoffen adressiert werden.

Das System aus gekoppelten Donator- und Akzeptorspezies zeichnet sich also durch die Veränderung der Emissionspolarisation von einer unpolarisierten Charakteristik zu polarisierter Emission aus.

6.3 Einfluss von Dunkelzuständen auf die PL

Bei Systemen wie Nanopartikeln, Molekülen oder Polymeren entsteht die gesamte Lumineszenz häufig durch die wiederholte Relaxation einer geringen Anzahl an emittierenden Einheiten. Entsprechend ausgeprägt kann der Effekt der zeitweisen Deaktivierung einer dieser Einheiten auf die beobachtete Lumineszenz des Systems sein. Der reversible Wechsel in einen derartigen Dunkelzustand verringerter PL-Intensität wird als Blinken bezeichnet. Häufig ist dieses Blinken unvorteilhaft für die Anwendung solcher Materialien. So existiert beispielsweise in vielen organischen Molekülen ein langlebiger Triplett-Zustand. Hier begrenzen zum einen die lange Verweildauer des Systems im Triplett und zum anderen Annihilationsprozesse zwischen Singulett- und Triplettexzitonen die Effizienz des Bauteils deutlich [92]. Andererseits kann Blinken – wie bereits in Kapitel 5 am Beispiel von MEH-PPV ausgeführt – in Einzelpartikelproben auch Hinweise auf die Beschaffenheit der Probe geben. Im Folgenden wird daher das Blinkverhalten von Cy3

im Kontext von EET untersucht und mit der Veränderung der maximal erreichbaren PL-Intensität in EET-Proben gegenüber direkter Anregung in Verbindung gebracht.

6.3.1 Blinkverhalten einzelner Nanokristalle

Das auffälligste Charakteristikum der in Abbildung 6.2 gezeigten Zeitspur ist das ausgeprägte Blinken zwischen einem Zustand hoher PL-Intensität und einem oder mehreren Zuständen niedrigerer Intensität. Ein Datenpunkt umspannt hier auf der Zeitachse ein Intervall von 10 ms, das bedeutet, die sichtbaren Intensitätsschwankungen finden mindestens auf der Zeitskala einiger Millisekunden und darüber statt. Zum Nachweis des Blinkverhaltens über einen größeren Bereich der Zeitskala zwischen Mikrosekunden und hunderten von Millisekunden und zu dessen Quantifizierung, wird die Korrelationsanalyse nach 3.3.5 angewendet.

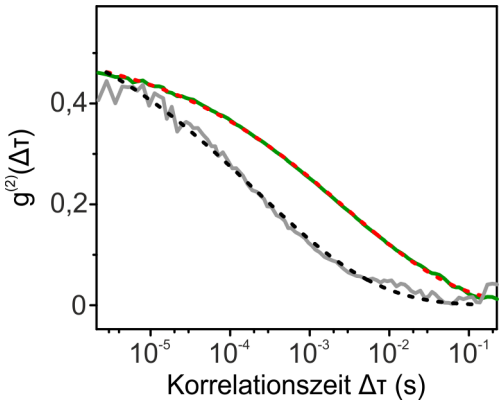


ABBILDUNG 6.10: Korrelationskurve von Nanokristallen. Die graue Kurve zeigt einen einzelnen Kristall, in grün ist der Durchschnitt von 32 Nanokristallen dargestellt. Beide Kurven wurden durch gestreckte Exponentialfunktionen angepasst (schwarze bzw. rote gestrichelte Linie). Der Streckungsexponent von $\beta = 0,28 \pm 0,02$ für den einzelnen Kristall bzw. $\beta = 0,307 \pm 0,002$ für die gemittelte Kurve bestätigt die deutliche Abweichung vom monoexponentiellen Verhalten.

Korrelationskurven wurden für 32 isolierte Nanopartikel aufgenommen. Abbildung 6.10 zeigt die gemittelte Korrelationskurve all dieser Nanopartikel (grüne Kurve). Es zeigt sich ein Abfall über den gesamten Zeitbereich von 2 µs bis 200 ms. Die Amplitude bei den niedrigsten Korrelationszeiten beträgt 0,46, im Bereich über 100 s nähert sie sich Null an, was verschwindende Korrelation auf dieser Zeitskala bedeutet. Die Kurve lässt sich zufriedenstellend mit einer gestreckten Exponentialfunktion ($g^{(2)}(\Delta\tau) = A \cdot e^{-(\frac{\Delta\tau}{\tau})^{\beta}}$, rot gestrichelte Linie) mit einem Streckungsexponenten von $\beta = 0,307 \pm 0,002$ annähern, folgt also keinem einfachen exponentiellen Abfall. Zum Vergleich wird die Korrelationskurve eines einzelnen Nanokristalls in grau dargestellt. Auch hier folgt die Korrelation keinem monoexponentiellen Abfall.

6.3.2 Löschung von Triplett-Zuständen in EET-angeregtem Farbstoff

Auch die Fluoreszenz der Energietransferproben, insbesondere die Akzeptoremission, kann mittels Korrelationsanalyse auf ihr Blinkverhalten untersucht werden. Um dieses Emissionsverhalten mit der Emission des reinen, vom Perowskit unbeeinflussten Farbstoffes zu vergleichen, wurde zunächst dessen Blinkverhalten unter direkter Laseranregung analysiert. Abbildung 6.11a zeigt die Fluoreszenzspur eines isolierten, direkt angeregten Cy3-Moleküls in Stickstoffatmosphäre. Bereits bei einem Zeitbinning der Spur von 10 ms ist ausgeprägtes Blinken zwischen einem An- und einem Auszustand zu erkennen. Die zugehörige Korrelationskurve in 6.11b spiegelt dieses Blinken durch eine Amplitude von 1,4 wider (dunkelblaue Kurve). Im Gegensatz zu den Korrelationskurven einzelner Nanokristalle lässt sich der Abfall dieser Amplitude im direkt angeregten Farbstoffmolekül gut durch eine monoexponentielle Kurve anpassen (rote gestrichelte Linie). Zum Vergleich zeigt 6.11b außerdem die Korrelation eines direkt angeregten Cy3-Moleküls, gemessen an Raumluft (hellblaue Kurve). Hier verschwindet die Amplitude, das Molekül verliert also sein Blinkverhalten.

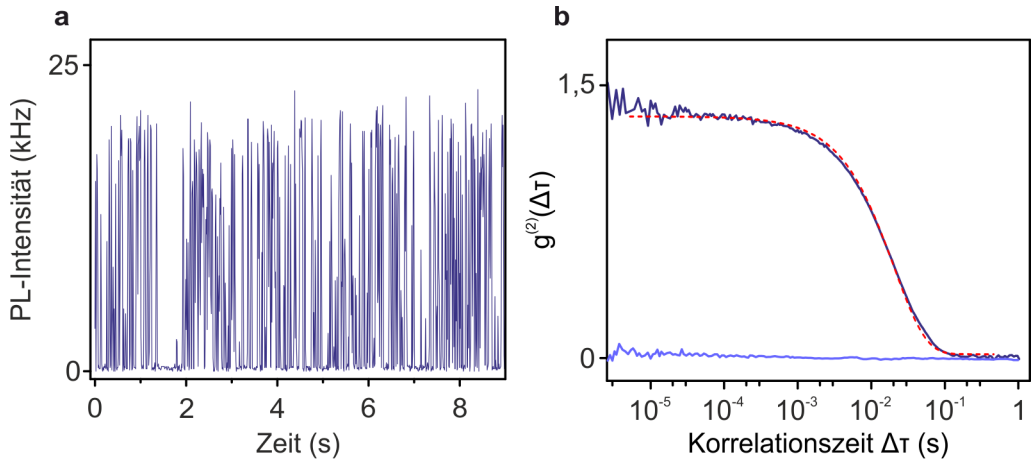


ABBILDUNG 6.11: Korrelation eines direkt angeregten, repräsentativen Cy3-Moleküls. (a) Zeitspur der Photolumineszenz eines einzelnen bei 530 nm direkt angeregten Farbstoffes unter Stickstoffatmosphäre. (b) Zugehörige Korrelationskurve (blau) mit monoexponentieller angepasster Kurve (rot, gestrichelt). Die hellblaue Kurve zeigt die Korrelation eines weiteren einzelnen Farbstoffmoleküls unter Raumluft.

Zum Vergleich mit den direkt angeregten, isolierten Nanokristallen zeigt Abbildung 6.12 die Korrelationskurven von Donator- und Akzeptorspezies aus einer Energietransferprobe. Die hellgrüne Kurve zeigt die mittlere Donatorkorrelation von 31 Donator-Akzeptor-Paaren. Teilweise wurde hierfür die Donatorlumineszenz nach Bleichen des Akzeptormoleküls verwendet. Ein Vergleich mit der bereits in 6.10 gezeigten Kurve der isolierten Nanokristalle (grau) zeigt gute Übereinstimmung. Die mittlere Korrelationskurve der über Energietransfer angeregten

Farbstoffmoleküle ist in rot dargestellt und lässt sich wiederum durch eine gestreckte Exponentialfunktion anpassen (schwarze gestrichelte Linie). Alle drei Kurven besitzen eine Amplitude zwischen 0,4 und 0,5 und einen gestreckten Abfall zwischen 10^{-6} s und 10^{-1} s. Die indirekt angeregte Farbstoffemission gleicht sich also – in deutlicher Abweichung zur direkt angeregten Farbstoffemission – dem Blinkverhalten des Nanokristalls an. Gleichzeitig scheint die Anwesenheit eines Akzeptormoleküls keinen entscheidenden Einfluss auf das Blinkverhalten des Nanokristalls zu haben.

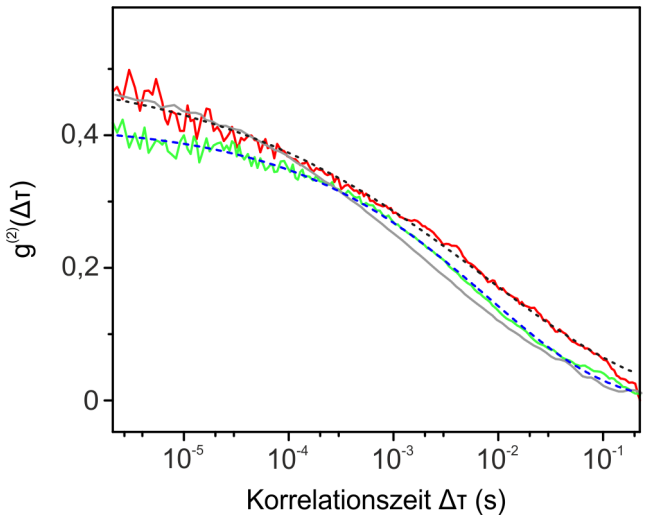


ABBILDUNG 6.12: Korrelationskurven in EET-Proben. Die rote Kurve zeigt die mittlere Korrelation von 31 über EET angeregten Cy3-Molekülen. Schwarz gestrichelt ist eine angepasste, gestreckte Exponentialfunktion dargestellt ($\beta = 0,278 \pm 0,006$). Die grüne Kurve zeigt die Korrelation derselben Probenpunkte auf dem NC-Kanal. Die zugehörige angepasste Kurve ist in blau gestrichelt dargestellt ($\beta = 0,385 \pm 0,005$). Schließlich wird zum Vergleich wiederum die reine NC-Korrelationskurve aus Abbildung 6.10 gezeigt (grau).

Wie bereits beschrieben, ist Blinkverhalten nur zu erwarten, wenn eine kleine Anzahl an emittierenden Einheiten vorliegt. Ist eine größere Anzahl an Emittern beteiligt, fällt die zeitweise Deaktivierung einzelner Emitter in der mittleren Photolumineszenz nicht mehr auf. Durch Bestimmung des linearen Dichroismus der Emissionspolarisation unter Energietransfer wurde bereits gezeigt, dass über EET jeweils ein einzelner Farbstoff adressiert wird. Ein weiterer Hinweis auf das Vorliegen eines einzelnen Emitterst ist starkes Blinken der PL-Spur, da es unwahrscheinlich ist, dass eine Vielzahl an Emittern unabhängig voneinander gleichzeitig gelöscht werden. Auch wenn Blinken des Farbstoffes in EET-Proben unterdrückt wird, lässt sich im PL-Transienten ein Hinweis auf das Vorliegen eines einzelnen Farbstoffes finden. Abbildung 6.13a zeigt die Zeitspur eines Donator-Akzeptor-Paares mit einer Zeitauflösung von 10 ms. Die PL-Intensität des Farbstoffes (rote Kurve) erfährt einen Abfall von der maximalen Intensität auf Null in einem einzelnen Schritt. Dies ist typisch für Systeme mit einem einzelnen Emitter, da es

statistisch ebenso unwahrscheinlich ist, dass eine Vielzahl an Emittern gleichzeitig photoinduziert bleicht. In grün ist die PL-Intensität des entsprechenden Donator-Nanokristalls gezeigt. Mit Bleichen des Farbstoffes wird der Energietransfer unterbrochen und die PL-Intensität des Nanokristalls steigt. Die Reduktion der Akzeptorfluoreszenz liegt also nicht im Bleichen des Nanokristalls begründet. Die Korrelationskurve der gezeigten Farbstoff-PL ist in Graph 6.13b gezeigt. Es ist zu erkennen, dass die PL auch hier keine für isolierte Farbstoffe typische, sondern eine dem Nanokristall ähnelnde Korrelationskurve zeigt.

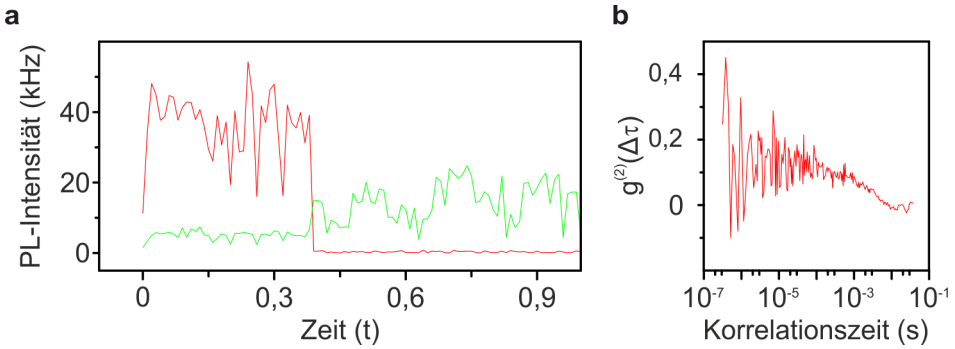


ABBILDUNG 6.13: (a) Beispielspur eines EET-Punktes. Die Akzeptoremission fällt in einem einzelnen Schritt auf 0 kHz, was mit dem Bleichen eines einzelnen durch das NC addressierten Farbstoffes assoziiert wird. Gleichzeitig steigt die PL des Donators, so dass der Rückgang im Akzeptorkanal nicht durch Bleichen des NCs erklärt werden kann. (b) Auch hier besitzt die Akzeptoremission eine Korrelationskurve, die der von Nanokristallen ähnlich ist.

6.3.3 Diskussion

Die Dynamik des Blinkverhaltens wird durch eine Korrelationsmessung grob quantifiziert (Abbildung 6.10). Weder die beispielhafte Korrelationskurve eines einzelnen Nanopartikels, noch die über 32 Nanopartikel gemittelte Kurve kann über eine monoexponentielle Funktion angefittet werden. Dies bedeutet, die Verweildauer im An- und Auszustand wird nicht durch konstante Raten bestimmt, die den Übergang zwischen beiden Zuständen beschreiben, wie es etwa in organischen Molekülen häufig beobachtbar ist [30]. Wie in Abschnitt 6.1.5 diskutiert, resultiert das Blinken in Nanokristallen aus der Anwesenheit von Ladungen und der niedrigen Fluoreszenzquantenausbeute der resultierenden Trionen. In Übereinstimmung mit der Beobachtung an anderen Quantenpunkten lässt sich die Korrelationskurve hier durch eine gestreckte Exponentialfunktion anpassen [188]. Diese trägt der Tatsache Rechnung, dass eine Verteilung der charakteristischen Übergangsrate beispielsweise zu unterschiedlichen Fallenzuständen einer Ladung besteht.

Die Photolumineszenz einer Vielzahl an Systemen ist von starkem Blinkverhalten gekennzeichnet. In einzelnen Quantensystemen wie organischen Molekülen

oder Quantenpunkten können Tunnelprozesse von Ladungen zwischen dem Quantensystem und seiner Umgebung für Blinken verantwortlich sein [189]. Ein weiterer Blinkmechanismus bei Molekülen und Farbstoffen, aber auch bei Farbzentren wie Stickstoff-Fehlstellen in Diamant, basiert auf dem Übergang zwischen der Singulett- und der Triplett-Mannigfaltigkeit [30, 190, 191]. Auch in größeren Systemen kann Blinken auftreten. So kann beispielsweise in konjugierten Polymeren, die aus einer Vielzahl an Chromophoren bestehen, Blinken beobachtet werden, wenn Anregungen im gesamten Polymer durch Energietransfer ein und denselben, fluoreszenzlöschenden Defekt erreichen können [117]. Voraussetzung für Blinken ist also auch effizienter Energietransfer innerhalb des betrachteten Systems.

Blinken in der Photolumineszenz von Cy3 wird zwei Mechanismen zugeordnet [192]. Zunächst kann das Molekül in Form von zwei Konformationsisomeren vorliegen [193]. Der thermodynamisch bevorzugte *trans*-Zustand erlaubt die Beobachtung von Fluoreszenz durch An- und Abregung des S_1-Zustandes. Liegt das Molekül in gelöster Form vor, lässt sich durch Messung der transienten Absorption ein nicht-lumineszierender *cis*-Zustand identifizieren [192]. Das Auftreten dieses Zustandes hängt jedoch von der Viskosität des Lösemittels ab. Hindert hohe Viskosität das Molekül an Bewegung, nimmt die Rate der *cis-trans*-Isomerisation stark ab [146, 192, 193].

Neben Isomerisation führt auch Interkombination in den Triplett-Zustand zu temporärer Deaktivierung der Photolumineszenz (siehe Abschnitt 2.2.1). Aufgrund der weitgehenden Fixierung der Moleküle in einer rigiden PMMA-Matrix ist davon auszugehen, dass die in Abbildung 6.11 gezeigte Korrelationsamplitude von Interkombination in den Triplett-Zustand herrührt. Um dies zu bestätigen, wurde dieselbe Messung an Raumluft wiederholt. Sauerstoff ist bekannt für seine effiziente Depopulation des Triplett-Zustandes in organischen Halbleitern [194]. Entsprechend verschwindet die Korrelationsamplitude von Cy3 unter Exposition von Luftsauerstoff. Der hier in Cy3 beobachtete Dunkelzustand basiert also auf dem Übergang in einen Triplett-Zustand.

Das Blinkverhalten von isolierten Nanokristallen unterscheidet sich also nicht nur in Bezug auf seine Ursache, sondern auch durch seine geringere Ausprägung und sein Auftreten auf breiterer Zeitskala von dem isolierter Cy3-Moleküle. Für das Blinkverhalten des indirekt angeregten Farbstoffes in Donator-Akzeptor-Paaren wäre im einfachsten Fall eine Überlagerung beider Dynamiken zu erwarten: Emission, sofern sich sowohl Nanokristall als auch Farbstoff in ihrem jeweiligen An-Zustand befinden, und keine Emission, sobald eine der beiden Spezies in ihren Aus-Zustand übergeht. Die effektive An-Zeit sollte sich also verringern, während für die Aus-Zeit ein Anstieg zu erwarten wäre. Qualitativ wäre also laut Gleichung 3.8 eine Erhöhung der Korrelationsamplitude zu erwarten.

Es zeigt sich jedoch, dass sich die Korrelationsamplitude des indirekt angeregten Farbstoffes der geringeren Amplitude, und dem gestreckt exponentiellen

Verlauf des pumpenden Nanokristalls angleicht. In starker Abweichung vom direkt angeregten Farbstoff scheint der Farbstoff unter Energietransfer also sein inhärentes Triplettblinken zu verlieren. Der Nanokristall verändert sein Blinkverhalten hingegen im Vergleich zum isolierten Nanokristall nicht. Da die Interkombination vom angeregten Singulett-Zustand aus stattfindet, ist die Zeit im lumineszierenden Zustand und damit die Korrelationsamplitude abhängig von der Stärke der Laseranregung, wobei stärkere Anregung kürzere Verweildauer in der Singulett-Mannigfaltigkeit und somit eine höhere Korrelationsamplitude mit sich bringt. Der Vergleich eines isolierten, direkt angeregten Farbstoffes (Abbildung 6.11) mit einem über EET-angeregten Farbstoff (Abbildung 6.13) zeigt jedoch, dass die Korrelationsamplitude im direkt angeregten Farbstoff weit höher ist, obwohl die maximale PL-Intensität im über EET angeregten Farbstoff höher liegt.

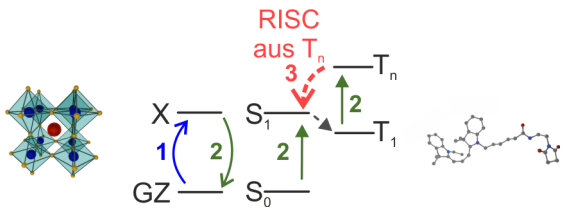


ABBILDUNG 6.14: Veranschaulichung der Löschung des Triplett-Zustandes im Farbstoff durch RISC. Befindet sich der Farbstoff in seinem Triplett-Zustand, kann er durch eine Anregung des NCs (1) und Energietransfer (2) in einen höheren Triplett-Zustand übergehen. Von hier ist die effiziente Rückkehr in den Singulett-Zustand möglich (3).

Unter EET wird ein entstandener Triplett-Zustand also deutlich schneller gelöscht als über direkte Anregung. Einen möglichen Mechanismus stellt hier RISC dar (siehe Abschnitt 2.2.1). Der Vorgang im Zusammenhang mit Anregung durch Nanokristalle ist in Abbildung 6.14 schematisch dargestellt. Zunächst wechselt der Farbstoff nach seiner Anregung durch Interkombination in den Triplett-Zustand. Anstatt nun für dessen intrinsische Lebensdauer im Bereich von Millisekunden im Triplett zu verweilen, kann der Farbstoff durch eine nachfolgende Anregung des Nanokristalls effizient in einen höheren Triplett-Zustand befördert werden. Für Cy3 zeigten Jia et al. eine entsprechende Absorptionsbande des Triplett-Zustandes zwischen 550 nm und 600 nm [192]. Des weiteren wurde von Redmond et al. gezeigt, dass in Cyaninfarbstoffen von einem höheren angeregten Triplett-Zustand aus effiziente Rückkehr in die Singulett-Multiplizität möglich ist [101].

6.4 Exziton- und Biexzitonemission

Die bisher behandelte Erzeugung von Photolumineszenz basierte vollständig auf dem Zerfall beziehungsweise Energietransfer von in Nanokristallen erzeugten

Exzitonen. Außerdem wurde auf die Modifikation dieser PL durch die Entstehung von geladenen Exzitonen im Nanopartikel eingegangen. Hierzu zählt das Auftreten von PL mit kürzerer Lebensdauer als der des neutralen Exzitons (siehe 6.1.2) sowie starkes Blinken im Transienten der Photolumineszenz. Im Folgenden werden Anregungen höherer Ordnung betrachtet. Aussagen beispielsweise über die Relevanz von Biexzitonenzuständen können durch Antibunchingexperimente erzielt werden. Des Weiteren erlauben diese Experimente die Beurteilung der Probenqualität, insbesondere lässt sich feststellen, ob das detektierte Signal tatsächlich einzelnen Nanokristallen entspringt oder die Dichte an Nanokristallen verringert werden muss. Grundlage für diese Messungen ist das Hanbury Brown-Twiss-Experiment (siehe Abschnitt 3.3.4).

6.4.1 Exziton- und Biexzitonemission in Nanokristallen

Abbildung 6.15a zeigt das Korrelationshistogramm eines isolierten, gepulst angeregten Nanokristalls für Zeitunterschiede der beiden Photonen zwischen -2 µs und +2 µs. Die Anzahl der Koinzidenzen bei Zeitunterschieden von einem Laserpuls und mehr (N_L) ist in diesem Intervall konstant, während die Anzahl an Koinzidenzen während eines einzigen Laserpulses (N_C) auf nur 4,1 % von N_L abfällt, was als hervorragende Einzelphotonenemission bezeichnet werden kann. Diese Messung wurde an 230 Nanokristallen wiederholt. Die Antibunchingverhältnisse aller Nanokristalle sind in Histogramm 6.15b zusammengefasst. 85 % aller Nanokristalle zeigen Werte zwischen 0 % und 10 %. Der Mittelwert aller Kristalle beträgt 8 %.

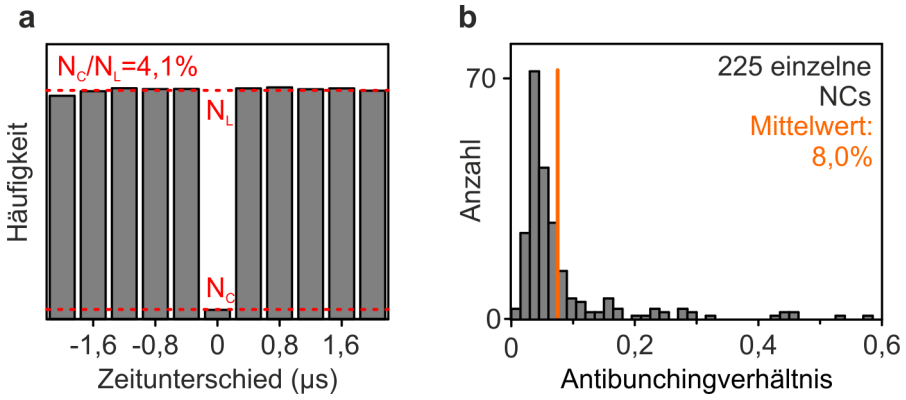


ABBILDUNG 6.15: Hanbury Brown-Twiss-Experiment einzelner Nanokristalle. (a) Koinzidenzhistogramm eines einzelnen Nanokristalls mit einem Antibunchingverhältnis von 4,1 %. N_C und N_L sind jeweils durch rote gestrichelte Linien angedeutet. (b) Statistik des Antibunchingverhältnisses von 225 isolierten Nanokristallen. 85 % der Nanokristalle zeigen ein Antibunchingverhältnis zwischen 0 % und 10 %. Als Mittelwert des Antibunchingverhältnisses ergibt sich 8,0 % (orange Linie).

Antibunchingverhältnisse unter 10 % liegen weit unterhalb eines erwarteten Wertes für zwei Nanokristalle im Detektionsfokus von mindestens 50 %, weshalb

mehrere, dicht liegende Nanokristalle als Ursache der Nullzeitkoinzidenzen unwahrscheinlich erscheinen. Ebenso kann das, im Vergleich zur Photolumineszenz eines Nanokristalls, geringe Hintergrundsignal die verbleibenden Koinzidenzen bei verschwindendem Zeitunterschied nicht erklären. Der Ursprung dieser Koinzidenzen soll deshalb im Folgenden durch mikrozeitgefilterte Antibunchingmessungen näher betrachtet werden.

Die Methode der Mikrozeitfilterung gemäß Abschnitt 3.3.4 selektiert Photonen zur Antibunchinganalyse anhand ihrer Detektionszeit nach dem Laserpuls. Hier wurde mittels einer vorderen Zeitschranke in der Mikrozeit gefiltert, das bedeutet, nur Photonen, die später als die jeweilige vordere Zeitschranke eintreffen, werden zur Analyse herangezogen. Als hintere Zeitschranke wurde konstant 200 ns nach dem Laserpuls verwendet. Zur Analyse der Entwicklung des Antibunchings mit Mikrozeitfilterung wurden hier die Daten von 20 einzelnen Nanopartikeln zusammengetragen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.16 dargestellt. In 6.16a ist das durchschnittliche Antibunchingverhältnis dieser 20 Nanokristalle in Abhängigkeit der vorderen Zeitschranke geplottet. Bis zur Anregung des Nanokristalls zur Zeit t=0 beträgt dieser Durchschnitt etwa 6,5 %. Mit Ausschluss von Photonen durch weiteres Verschieben der Schranke zu höheren Zeiten fällt das Verhältnis rapide auf 0,7 % ab. Der Abfall des Antibunchingverhältnisses lässt sich durch eine monoexponentielle Funktion anpassen (rote Kurve) um eine charakteristische Zerfallszeit von 361 ± 17 ps zu bestimmen. Während 95 % der Nanokristalle einen qualitativ ähnlichen Abfall des Antibunchingverhältnisses zeigen, unterscheidet sich das Minimum dieses Verhältnisses von Nanokristall zu Nanokristall aufgrund des lokalen Verhältnisses zwischen Signal und Hintergrund. Um die zu Grunde liegende Dynamik optimal anfitten zu können, wurden 20 Nanokristalle selektiert, die bei Mikrozeitfilterung Werte deutlich unter 1 % erreichen.

Die Ursache für diese Änderung des $\frac{N_C}{N_L}$-Verhältnisses ist nicht offensichtlich, weshalb im Folgenden die Entwicklung von N_C und N_L getrennt analysiert wird. In Abbildung 6.16b ist die Summe der N_L-Werte aller 20 Nanokristalle gegen die Zeitschranke aufgetragen (schwarze Punkte). Als blaue Kurve wird die Zerfallskurve des angeregten Zustands geplottet. Um die Kurven vergleichen zu können, wurde die Zerfallskurve mit einem geeigneten Faktor multipliziert, so dass die Amplituden beider Kurven identisch sind. Es ist klar erkennbar, dass der Abfall des N_L-Wertes trivial der Verringerung der in der Auswertung berücksichtigten Photonen folgt. Der Grund für die Änderung des Antibunchingverhältnisses muss also in der Anzahl an zentralen Koinzidenzen N_C zu finden sein. Folglich wird in 6.16c N_C in Abhängigkeit von der Zeitschranke betrachtet. Die zeitliche Entwicklung von N_C kann durch eine biexponentielle Funktion angenähert werden. Die kurze Komponente zeigt in Übereinstimmung mit dem Antibunchingverhältnis eine Zerfallszeit von $\tau_1 = 355 \pm 21$ ps. Auf dieser Zeitskala nimmt also die Anzahl an zentralen Koinzidenzen stärker ab als diejenige der lateralen Koinzidenzen und verbessert so das Antibunchingverhältnis. Eine weitere, längere Komponente

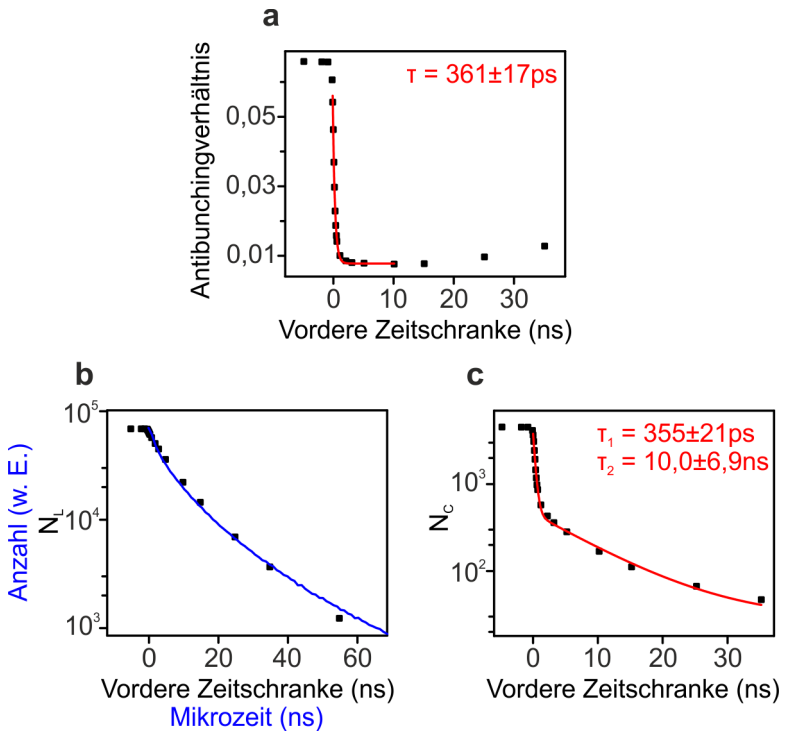


ABBILDUNG 6.16: Korrelationsexperimente an Nanokristallen mit Mikrozeitfilterung. Variiert wird die vordere Zeitschranke, während die hintere Zeitschranke konstant bei 200 ns belassen wird. (a) Durchschnittliches Antibunchingverhältnis von 20 einzelnen Nanokristallen in Abhängigkeit von der vorderen Zeitschranke (schwarze Punkte). Die Zerfallskonstante des Antibunchingverhältnisses wurde mit einer monoexponentiellen Funktion $I(t) = A \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}$ angepasst (rote Kurve). Es ergibt sich eine Zerfallskonstante von 361±17 ps. (b) Summe der N_L-Werte derselben Nanokristalle in Abhängigkeit von der vorderen Zeitschranke (schwarze Punkte). Zum Vergleich wird die Zerfallskurve des angeregten Zustandes gezeigt (blaue Kurve). Diese wurde durch Multiplikation mit einem passenden Faktor an die Amplitude der N_L-Werte angepasst. Der identische Verlauf beider Kurven zeigt, dass die Änderung in N_L lediglich durch die Verringerung der in die Auswertung einfließenden Photonenzahl verursacht wird. (c) Summe der N_C-Werte derselben Nanokristalle, in Abhängigkeit von der vorderen Zeitschranke (schwarze Punkte). Die Daten können durch eine biexponentielle Funktion angepasst werden (rote Kurve). Die kurze Komponente zeigt mit einer Zerfallskonstanten von $\tau_1 = 355 \pm 21$ ps in guter Übereinstimmung mit (a) einen Abfall der zentralen Koinzidenzen. Die längere Komponente besitzt eine Zerfallskonstante im Bereich der Lebensdauer des angeregten Zustandes ($\tau_2 = 10 \pm 6,9$ ns). Als Ursache ist daher die Koinzidenz von Hintergrundphotonen mit exzitonischen PL-Photonen der Nanokristalle wahrscheinlich.

mit deutlich geringerer Amplitude ist wahrscheinlich auf die Korrelation von Hintergrundphotonen mit Photolumineszenz des Nanokristalls zurückzuführen. Entsprechend besitzt sie eine Zerfallszeit von $\tau_2 = 10 \pm 7$ ns, in Übereinstimmung mit der Lebensdauer des angeregten Zustandes des Nanokristalls.

6.4.2 Antibunching in Anwesenheit von Energietransfer

Neben reinen Perowskitproben (siehe Abschnitt 6.4.1) wurde das Antibunchingverhältnis für Energietransferproben aus der Photonenstatistik bei gleicher Pulsenergie der Anregung bestimmt. Das Hanbury Brown-Twiss Experiment ist außerordentlich sensitiv auf korreliert auftretende Photonenereignisse. Deshalb ist die Trennung zwischen Nanokristall- und Farbstoffemission in diesem Experiment weit kritischer als beispielsweise bei Polarisationsmessungen. Aus diesem Grund wird die Farbstoffemission hier nicht durch einen 570 nm, sondern durch einen 600 nm Langpassfilter von der Nanokristallemission isoliert. Abbildung 6.17a zeigt die bereits in Abbildung 6.15b geplotteten Daten einzelner Nanokristalle. Da Antibunchingverhältnisse über 10 % selten sind und deshalb in diesem Bereich schlechte Statistik vorliegt, wird im Folgenden nur der Bereich zwischen 0 % und 10 % betrachtet. In der reinen Nanokristallprobe erreicht das Antibunchingverhältnis hier einen Mittelwert von 4,8 %. Zum Vergleich ist in Abbildung 6.17b das Antibunchingverhältnis von über Energietransfer angeregten Farbstoffmolekülen im gleichen Intervall gezeigt. Hier ergibt sich ein Wert von 3,4 %. Dies entspricht einer Verringerung des Antibunchingwertes gegenüber dem reinen Perowskit um 30 %.

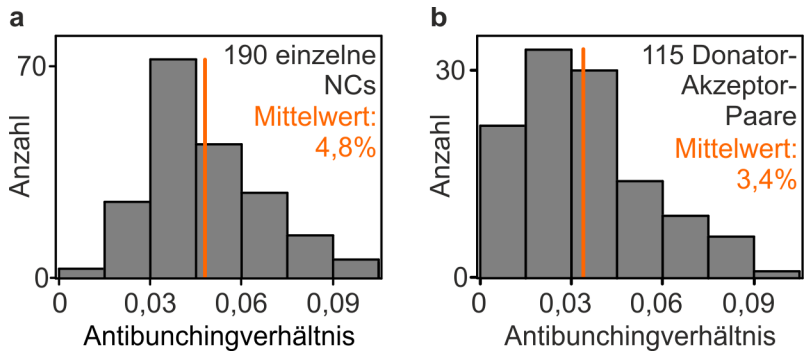


ABBILDUNG 6.17: Antibunching von Nanokristallen und über Energietransfer angeregten Farbstoffen. (a) Zeigt die Verteilung von Antibunchingwerten von 190 isolierten Nanokristallen zwischen 0 % und 10 %. Als Mittelwert ergibt sich 4,8 %. (b) Für 115 Farbstoffe, die indirekt angeregt wurden, ergibt sich im gleichen Intervall ein niedrigerer Mittelwert von 3,4 %.

Diese Änderung des Antibunchings lässt sich auch am Beispiel einzelner Donator-Akzeptor-Paare nachvollziehen. Hierfür wurde der Aufbau des Hanbury Brown-Twiss Experiments verwendet, bei dem die Fluoreszenz des Donators und

des Akzeptors durch einen dichroitischen Strahlteiler voneinander getrennt in zwei Interferometern untersucht wird. Um die spektrale Reinheit der Photonenströme zu gewährleisten, wurde der Donator-Strahlengang mit einem 532 nm Kurzpass, der Akzeptor-Strahlengang mit einem 600 nm Langpass versehen. In einem kleinen Teil der Spuren lässt sich so, dank unvollständiger Fluoreszenzlöschung des Akzeptors, die Photonenkorrelation von Donator und Akzeptor parallel bestimmen. In Abbildung 6.18a ist eine Fluoreszenzspur gezeigt, bei der die verbleibende Donatoremission (grüne Kurve) etwa die gleiche Intensität aufweist wie die Akzeptoremission (rote Kurve). Um den Effekt möglichst deutlich zu zeigen, wurde einer derjenigen Nanokristalle gewählt, die ein verhältnismäßig hohes Antibunchingverhältnis zeigen (vgl. Verteilung in 6.15b). Histogramm 6.18b ergibt für den vorliegenden Nanokristall ein Verhältnis von etwa 19 %. Um sicherzustellen, dass dieses relativ hohe Verhältnis nicht von einem zweiten, in der Nähe lokalisierten Nanokristall verursacht wird, wurde Mikrozeitfilterung angewendet. In Abbildung 6.18c sind nur die nach Herausfiltern der Photonen kürzester Zeiten (vordere Zeitschranke bei 3 ns) verbleibenden Koinzidenzen histogrammiert. Der sichtbare Rückgang des Antibunchingverhältnisses auf 2 % beweist, dass das registrierte Signal einem einzelnen Kristall entstammt. Abbildung 6.18d zeigt das Antibunching des Akzeptorfarbstoffes. Auch hier resultiert ein, gegenüber dem ungefilterten Nanokristall, erheblich reduziertes Verhältnis von 3 %. Schließlich ermöglicht das simultane Messen von Donator- und Akzeptoremission die Bestimmung der Korrelation zwischen beiden Spezies. Dies bedeutet, das Antibunchinghistogramm wurde berechnet, wobei als Kanäle einer der Donator-Detektoren und einer der Akzeptor-Detektoren verwendet wurden. Das resultierende Antibunchingverhältnis liegt mit 11 % zwischen dem des Farbstoffes und dem des Nanokristalls.

6.4.3 Diskussion

Neben den oben besprochenen Trionen können weitere Zustände auftreten, an denen mehr als zwei Ladungsträger beteiligt sind. Der einfachste derartige neutrale Anregungszustand ist das Biexziton. Ein Biexziton (bezeichnet auch mit XX) entsteht, wenn der Nanopartikel während der Lebensdauer einer existierenden Anregung – typischerweise durch denselben Anregungspuls – ein weiteres Mal angeregt wird. Die verhältnismäßig lange Lebensdauer des exzitonischen Zustandes (auch mit X bezeichnet) im vorliegenden Material begünstigt also die Entstehung von Biexzitonen. Analog zum Trion sorgt auch hier die Quanteneinschränkung dafür, dass die beiden Exzitonen nicht getrennt voneinander betrachtet werden können. Aus der Beobachtung der geringen Trion-Quantenausbeute in $FAPbBr_3$ lässt sich die Vermutung anstellen, dass auch die Quantenausbeute des Biexzitons gering ist. Schließlich steht hier zur Relaxation der Energie eines Elektron-Loch-Paares nicht nur Streuung zweier Elektronen (negatives Trion) bzw. Streuung

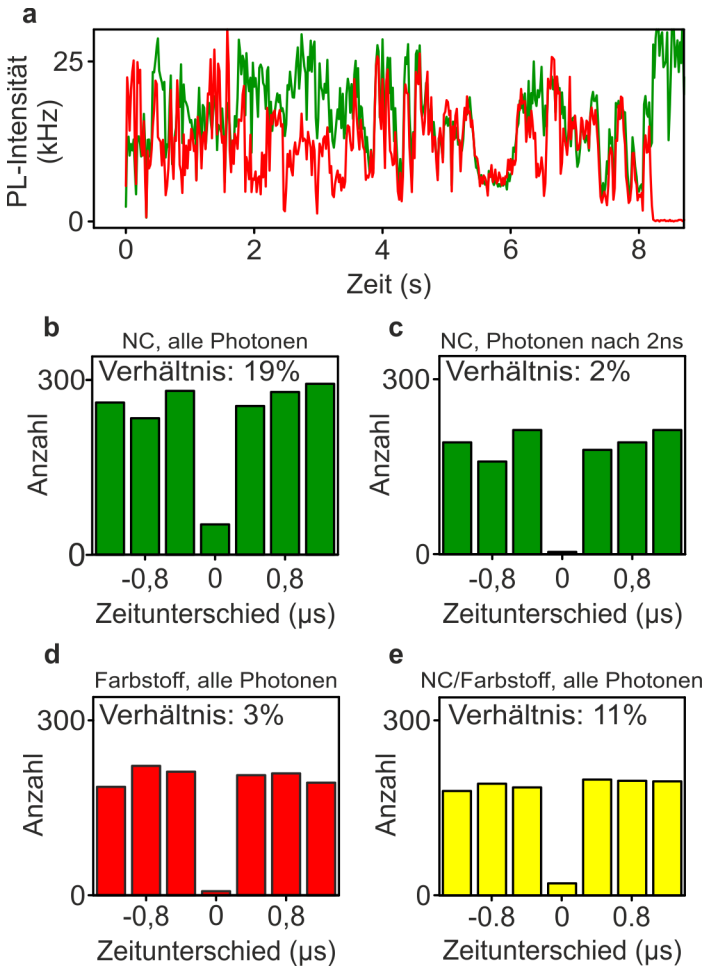


ABBILDUNG 6.18: Antibunching eines Nanokristalls und des über ihn angeregten Farbstoffes im Vergleich. (a) Intensitätsspuren des Nanokristalls (grün) und des durch ihn angeregten Farbstoffs (rot). (b) Antibunchinghistogramm des Nanokristalls, das Verhältnis beträgt 19 %. (c) Das Verhältnis des Nanokristalls unter Herausgaten der frühesten Photonen beträgt nur noch 2 %. (c) Das Antibunchingverhältnis der Farbstoffemission unter Betrachtung aller Photonen ist mit 3 % signifikant geringer als das des Nanokristalls ohne Zeitfilterung. (e) Die Korrelation einer APD des Donatorkanals mit einer APD des Akzeptorkanals beträgt 11 %.

zweier Löcher (positives Trion) zur Verfügung, sondern beide Mechanismen (siehe Schema in Abbildung 6.19). Analoge Überlegungen für Anregungen höherer Ordnung führen zu dem Schluss, dass diese wegen ihrer sehr geringen Quantenausbeute bei niedrigen Anregungsraten vernachlässigt werden können. Im Gegensatz zu Trionen, bei denen nach dem Auger-Prozess eine Ladung zurückbleibt, existiert nach dem Auger-Prozess beim Biexziton ein einfaches Exziton. Das Nanopartikel geht dann schnell in seinen neutralen Grundzustand über und die fluoreszenzlöschende Wirkung bleibt auf einen Anregungspuls beschränkt. Deswegen lässt sich das Biexziton bei den hier verwendeten niedrigen Anregungsleistungen nicht direkt in der Intensität der Photolumineszenz beobachten. Dies ist konsistent mit der Beobachtung von Shulenberger et al., dass die Spektren von Exziton und Biexziton in $CsPbBr_3$-Nanokristallen weitgehend überlappen und daher auch keine spektrale Trennung beider Spezies möglich ist [195].

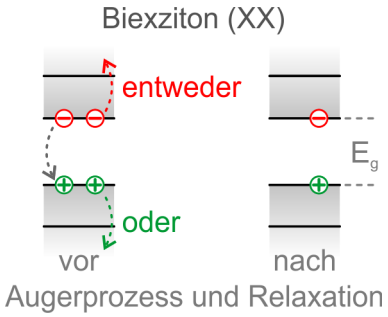


ABBILDUNG 6.19: Befindet sich ein Biexziton auf dem Nanokristall, dann existieren – ähnlich zum Trion – verschiedene nichtstrahlende Zerfallsprozesse. Das Biexziton kann entweder durch Streuung beider Elektronen (rot) oder durch Streuung beider Löcher (grün) miteinander in ein Exziton zerfallen. Dieser Prozess wird als Auger-Prozess bezeichnet.

Ein Nachweis ist jedoch über die Antibunchingmessung möglich. Wie bereits diskutiert, geht das Antibunchingverhältnis der untersuchten Nanopartikel nicht auf den für einen Einzelphotonenemitter erwarteten Wert von 0 zurück, wenn Photonen aller Mikrozeiten betrachtet werden [196]. Dieses Bild ändert sich, wenn in der Antibunchinganalyse ein Zeitfenster angesetzt wird. Abbildung 6.16a zeigt den Verlauf des Antibunchingverhältnisses abhängig von der vorderen Zeitgrenze. Das Antibunchingverhältnis verbessert sich so mit einer Zeitkonstante von etwa 350 ps von über 5 % auf unter 1 %. Die getrennte Analyse der zeitlichen Entwicklung von zentralen und lateralen Koinzidenzen zeigt, dass die Verbesserung des Antibunchings vom überproportionalen Rückgang der zentralen Koinzidenzen herrührt. Mindestens eines der beiden Photonen einer zentralen Koinzidenz muss hier also einer Anregung entstammen, deren Lebensdauer – in starker Abweichung vom Exziton – lediglich 350 ps beträgt. Hierfür in Frage kommt der biexzitonische Zustand. Der schnelle Abfall der Anzahl an zentralen Koinzidenzen bei Mikrozeitfilterung sowie der entsprechende Abfall des Antibunchings

(355 ± 21 ps bzw. 361 ± 17 ps) entspricht dann der Lebensdauer des Biexzitons. Hierbei ist anzumerken, dass diese Zeit im Bereich der Antwortzeit der Detektoren (∼ 350 ps) und der Länge eines Laserpulses (∼ 80 ps) liegt. Die wahre Lebensdauer des Biexzitons liegt somit wahrscheinlich niedriger als dieser Wert. Die an der Entstehung von Nullzeitkoinzidenzen beteiligten Zustände sind in Abbildung 6.20 skizziert.

ABBILDUNG 6.20: Schema zur Entstehung von Koinzidenzen bei $\Delta\tau = 0$. Wird der Nanokristall durch den selben Laserpuls zweifach angeregt, bildet sich ein Biexziton (XX). Dieses kann unter Aussendung eines Photons in ein Exziton (X) zerfallen, welches wiederum strahlend in den Grundzustand (GZ) übergehen kann.

Des Weiteren lassen sich die niedrigen Werte des Antibunchings in Bezug auf die Qualität der Probe interpretieren. Werte im Bereich von 10 % belegen bereits, dass die Lumineszenz hauptsächlich einem einzelnen Nanokristall entstammt. Die Tatsache, dass zentrale Koinzidenzen auf einer Art von Anregung basieren, die gegenüber dem Exziton des Nanokristalls deutlich geringere Lebensdauer besitzt zeigt jedoch darüber hinaus, dass auch in der Nähe befindliche Nanokristalle, deren Photolumineszenz nur unvollständig vom Objektiv eingesammelt wird, nicht für das imperfekte Antibunching verantwortlich sein können.

Das korrelierte Auftreten von Photonen aus Biexzitonen mit Photonen aus Exzitonen – die Existenz eines Biexzitons zieht stets die Existenz eines Exzitons nach sich – unterscheidet die Situation in Nanopartikeln etwa von der Interpretation der Photonenstatistik beispielsweise in Polymeren. Hier werden Emissionszentren oft als unabhängig angenommen, was die Ableitung der Anzahl von Emittern aus der Photonenstatistik ermöglicht. Im Falle von Nullzeitkoinzidenzen, die durch Biexziton-/Exzitonemission entstehen, lässt sich das Antibunchingverhältnis als Verhältnis der Quantenausbeuten beider Zustände interpretieren [170, 197]:

$$\frac{N_C}{N_L} = \frac{QY_{\text{Biexziton}}}{QY_{\text{Exziton}}} \tag{6.2}$$

Dies gilt, sofern – wie im vorliegenden Experiment – die im Durchschnitt pro Laserpuls erzeugte Anzahl an Anregungen deutlich kleiner als eins ist. Bei einer berichteten Quantenausbeute der verwendeten Nanokristalle um 70 % [161] lässt sich für die Quantenausbeute des Biexzitons also ein Wert in der Größenordnung

von 10 % abschätzen. Wie bereits diskutiert, verursacht der vorhandene Dunkelzustand eine Amplitude in der Korrelationsfunktion, N_C ist also nicht konstant, sondern fällt zu höheren Zeitverschiebungen hin ab. Es ist darauf hinzuweisen, dass im vorliegenden Fall von synchronem Blinken beider emittierender Zustände das korrekte Verhältnis $\frac{N_C}{N_L}$ durch Verwendung der N_L-Werte bei kürzesten Verschiebungen resultiert. Die Höhe einer eventuellen Korrelationsamplitude durch Blinken hat also keinen Einfluss auf die Beurteilung der Quantenausbeuten [197].

Wenngleich Perowskit-Nanokristalle also die Signatur von Antibunching zeigen, sorgt die nichtverschwindende Quantenausbeute des biexzitonischen Zustandes für leichte Verunreinigung der Einzelphotonenemission. Folglich wurde der Frage nachgegangen, wie sich die Photonenstatistik bei Kopplung eines Nanokristalls an eine Spezies verändert, die keine Doppelanregung tragen kann.

Wie bereits diskutiert, hat das imperfekte Antibunching in Nanokristallen seinen Ursprung in der Existenz von Exzitonen höherer Ordnung, vorwiegend in Biexzitonen. Für einen direkt angeregten, isolierten Farbstoff ist im Idealfall hingegen ein Verhältnis von 0 % zu erwarten. Dies ist der Tatsache geschuldet, dass Farbstoffe als photophysikalische Einheiten nicht in der Lage sind, mehrere Anregungen gleichzeitig zu tragen. Wie in Schema 2.7 dargestellt und diskutiert, geht ein derartiges Chromophor nach Laseranregung in einen höheren Zustand S_n nach Kasha's Regel durch interne Konversion sehr effizient nichtstrahlend in den ersten angeregten Zustand S_1 über [82]. Auch wenn einzelne Moleküle theoretisch also perfekte Einzelphotonenemitter darstellen, lässt sich dieser Umstand üblicherweise nicht durch ein derart gutes Antibunchingverhältnis im Experiment nachweisen. Der geringe Absorptionsquerschnitt und häufig geringe Quantenausbeuten erfordern hohe Anregungsleistungen und verursachen schlechte Signal-zu-Hintergrund-Verhältnisse. Doch auch in elektrisch angeregter Molekülemission, die ohne Hintergrundsignal verursachende Laserstrahlung erzeugt wird, bewegen sich die messbaren Antibunchingverhältnisse um 10 % [198].

Anders als bei direkter Laseranregung erfolgt die Anregung des Farbstoffes dank des hohen Absorptionsquerschnittes des Perowskits effizient. So ergibt sich für das Antibunchingverhältnis im Bereich zwischen 0 % und 10 % des über Energietransfer angeregten Farbstoffes im Durchschnitt 3 %, was als sehr gute Einzelphotonenemission bezeichnet werden kann.

Des Weiteren sinkt das Antibunchingverhältnis des über Nanokristalle stimulierten Farbstoffes im Vergleich zu Nanokristallen in diesem Intervall um 30 %. Dies gilt, obwohl die Messung der Farbstoffemission aufgrund geringerer Intensität gegenüber der Perowskitemission bei gleicher Anregungsleistung mit niedrigerem Signal-zu-Hintergrund-Verhältnis behaftet ist. Bei einzelnen Paaren, deren Donator einen höheren Antibunchingwert aufweist, lässt sich sogar ein drastischerer Rückgang von etwa 19 % auf 3 % nachweisen (siehe Abbildung 6.18).

Die im Perowskit auftretende Erzeugung von zwei Fluoreszenzphotonen mit

einer Laseranregung scheint sich also nicht auf den Farbstoff zu übertragen. Für diese Verbesserung der Reinheit von Einzelphotonenemission kommen zwei Mechanismen in Frage: einerseits könnte die Übertragung von Biexzitonen vom Nanokristall auf den Farbstoff unterdrückt sein. Die Erzeugung einer Doppelanregung im Nanokristall würde dann gemäß Schema 6.21a in strahlender oder nichtstrahlender Relaxation des Biexzitons und damit der Übertragung höchstens einer (exzitonischen) Anregung abgeregt. Dies scheint aufgrund der erhöhten nichtstrahlenden Zerfallsrate des Biexzitons gegenüber dem Exziton als realistisch. Das Biexziton hat aufgrund seiner niedrigen Lebensdauer eine geringere Wahrscheinlichkeit, über Energietransfer zu zerfallen. Andererseits wurde in Energietransferexperimenten mit konventionellen Nanopartikeln auf Chalkogenidbasis beobachtet, dass die Effizienz des Energietransfers von Biexzitonen signifikant sein kann [199]. Selbst wenn dies auch im vorliegenden Perowskit-Farbstoff-Paar der Fall ist, ergibt sich ein weiterer Mechanismus zur Reduktion des Antibunchings. Dieser ist in Schema 6.21b skizziert. Hier wird der Farbstoff zunächst durch Biexzitontransfer angeregt und verbleibt für seine Lebensdauer im angeregten Zustand S_1. Wird nun die Anregungsenergie des im Nanokristall verbliebenen Exzitons während der Lebensdauer der Farbstoffanregung übertragen, geht der Farbstoff wiederum in einen höher angeregten Zustand S_n über, wodurch die zweite Anregung effektiv durch interne Konversion dissipiert wird. Die Depopulation des ersten angeregten Zustandes S_1 in den Grundzustand GZ erzeugt wiederum höchstens ein Photon. Da die Lebensdauern von Farbstoffanregung und exzitonischer Anregung im Nanokristall im Donator-Akzeptor-Paar vergleichbar sind, wäre eine effektive Reduktion des Antibunchings im Farbstoff durch diesen Effekt ebenfalls denkbar.

Abschließend wurde Antibunchingauswertung auf ein Donator-Akzeptor-Paar angewendet, wobei als Datenkanäle ein Donatorkanal und ein Akzeptorkanal gewählt wurden. Wie in Abbildung 6.18e zu sehen, beträgt das Antibunchingverhältnis dieser Korrelation zwischen Donator und Akzeptor hier 11 %. Zur Interpretation dieses Ergebnisses soll zunächst der Fall zweier voneinander unabhängiger, direkt angeregter Moleküle im Laserfokus betrachtet werden, wobei die Emission des ersten Moleküls immer auf APD_1 und die Emission des zweiten Moleküls stets auf APD_2 trifft. In diesem Fall vollkommen unabhängiger Emission und Detektion kann kein Unterschied zwischen den Zahlen N_C und N_L bestehen, das Histogramm ist also – unabhängig von der relativen PL-Intensität beider Emitter – flach [176]. So ist das Antibunchingverhältnis von 11 % in dieser Auswertung ein weiterer eindeutiger Beweis, dass die Anregung des Farbstoffmoleküls über Energietransfer vom Donator stattfindet und nicht durch verstärkte, direkte Absorption.

Alle in diesem Kapitel gezeigten Messungen im Zusammenhang mit EET wurden mit Cy3 als Akzeptorfarbstoff durchgeführt. Dieser Farbstoff wurde, wie

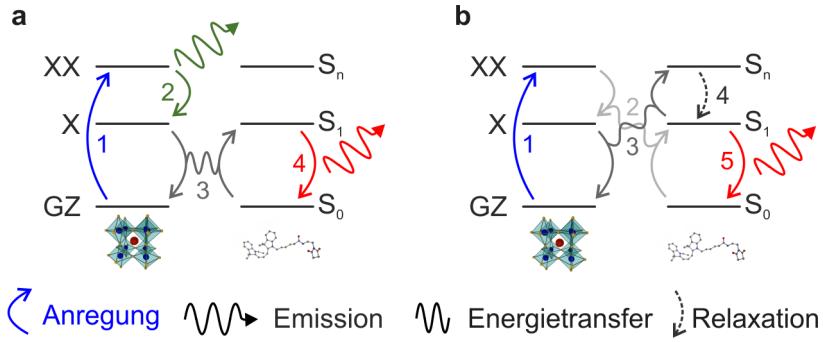


ABBILDUNG 6.21: Zwei Mechanismen zur Reduktion des Antibunchingwertes durch Energietransfer. (a) Nach der Anregung (1) eines Biexzitons (XX) zerfällt (2) dieses zunächst strahlend oder nichtstrahlend in ein Exziton (X). Die Anregungsenergie des Exzitons wird auf den Farbstoff übertragen (3) (Anregung in Singulett-Zustand S_1). Im Folgenden kann die Anregung des Farbstoffs strahlend relaxieren (4), und Donator und Akzeptor befinden sich im Grundzustand. (b) Nach der Anregung eines Biexzitons im Nanokristall (1) werden zuerst das Biexziton (2) und darauf das Exziton (3) auf den Farbstoff übertragen und dieser somit in einen höheren Singulett-Zustand angeregt. Das Farbstoffmolekül dissipiert die in (3) übertragene Energie nichtstrahlend und gelangt in den S_1-Zustand (4). Von dort kann der Farbstoff strahlend in den Grundzustand übergehen (5). In beiden Fällen wird höchstens ein Photon vom Cy3-Molekül emittiert.

einleitend erwähnt, wegen des beträchtlichen spektralen Überlapps seiner Absorption mit der Emission des verwendeten Perowskits ausgewählt. Die Familie der Cyanin-Farbstoffe überspannt einen großen Wellenlängenbereich (vgl. Abschnitt 3.5.4). So lässt sich die Bedeutung dieses spektralen Überlappes für das Auftreten von EET durch einfaches Austauschen des Cyaninfarbstoffes testen. Wie die Ensemblespektren in Abbildung 3.18 zeigen, ist die Absorption von Cy5 im Bereich der NC-Emission äußerst gering, deshalb wurde eine EET-Probe mit Cy5 anstelle von Cy3 hergestellt. Abbildung 6.22 zeigt Spektren von fünf beispielhaften Punkten dieser Probe, wobei die Spektren auf verbleibende NC-Emission normiert wurden. Zweifelsfrei ist Energietransfer möglich. In einigen Fällen übersteigt die Cy5-Emission sogar deutlich die verbleibende NC-Emission. Dieses Ergebnis wirft die Frage auf, ob spektraler Überlapp – wie ihn die FRET-Theorie fordert – notwendige Voraussetzung für den zu Grunde liegenden Energietransferprozess ist. Auf diese Fragestellung wird im nächsten Kapitel genauer eingegangen.

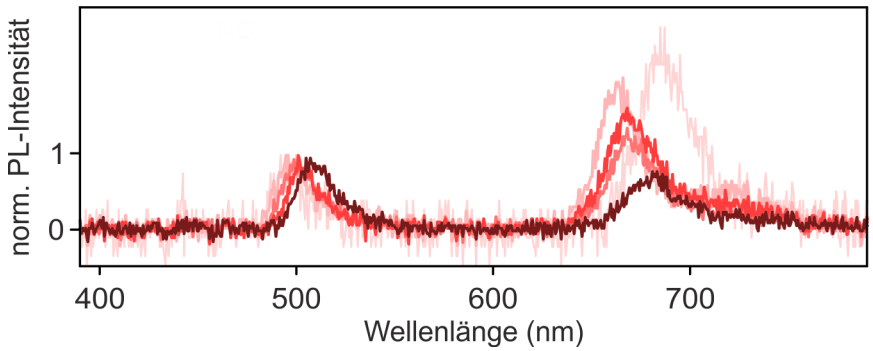


ABBILDUNG 6.22: Spektren von 5 isolierten Punkten einer EET Probe, die neben Donator-NCs als Akzeptor den Farbstoff Cy5 enthält. Trotz des sehr kleinen spektralen Überlappes zwischen NC-Emission und Cy5-Absorption ist offensichtlich Energietransfer möglich.

Kapitel 7

Energietransfer zwischen NCs und Cy3 bei tiefen Temperaturen

Im vorangegangenen Kapitel wurde Energietransfer zwischen Perowskit-Nanokristalen und zwei Farbstoffen stark unterschiedlicher Absorptionsspektren nachgewiesen. Auch wenn beide Farbstoffe aus der Familie der Cyanine stammen, besitzen sie leicht unterschiedliche Geometrie und unterschiedliche spektroskopische Eigenschaften, wie etwa die Quantenausbeute (siehe Abschnitt 3.5.4). Deshalb ist es schwierig, beide Messungen quantitativ zu vergleichen. Wünschenswert ist es, eine Messung, die den Energietransfer abhängig vom spektralen Überlapp bestimmt, nicht nur anhand nur eines Akzeptormoleküls, sondern sogar an der gleichen Probe vorzunehmen. Dieser Ansatz wird im folgenden Kapitel verfolgt. Als Parameter zur Manipulation des spektralen Überlappes wird die Temperatur gewählt. Absorptions- und Emissionsmessungen an einzelnen Molekülen bei Heliumtemperatur werden schon seit 30 Jahren eingesetzt [31, 200, 201]. Im Idealfall kann bei einzelnen Molekülen in kristallinen Matrizen durch Einfrieren aller Vibrationen die Linienbreite nahezu auf die natürliche Linienbreite reduziert werden [202]. Auch bei Verwendung von Polymeren als Matrix lässt sich die Linienbreite drastisch reduzieren, hier wurde jedoch das vermehrte Auftreten von spektraler Diffusion beobachtet [203]. Spektrale Diffusion beschreibt die geringfügige Änderung der Emissionswellenlänge über die Zeit. Sie wird sichtbar, wenn die Breite der entsprechenden Linie hinreichend niedrig ist und wird durch kleine Veränderungen in der das Molekül umgebenden Matrix verursacht. Die Reduktion der Linienbreite soll im Folgenden verwendet werden, um den spektralen Überlapp zwischen Donator und Akzeptor zu reduzieren [204]. Die Fluoreszenzquantenausbeute von Cy3 in Lösung übersteigt diejenige von Cy5 um 50 %. Des Weiteren zeigen die verwendeten Saphirsubstrate eine schmale PL-Linie bei etwa 690 nm, was im Emissionsbereich von Cy5 liegt. Deswegen werden diese Versuche wieder mit Cy3 als Akzeptormolekül durchgeführt. Die nachfolgenden Ergebnisse wurden in [62] publiziert.

7.1 Spektren von NCs und Cy3 bei 5 K

Wie einleitend erwähnt, soll zunächst die Abhängigkeit des Energietransfers vom spektralen Überlapp zwischen Donatoremission und Akzeptorabsorption charakterisiert werden. Deshalb wurden zunächst Spektren einzelner Nanokristalle aufgenommen. Die Anregung erfolgt hier mit einem zirkular polarisierten, gepulsten Laser bei 405 nm (siehe Abschnitt 3.4). Abbildung 7.1a zeigt typische Spektren von 15 einzelnen NCs bei 5 K. Die Positionen der Hauptmaxima liegen zwischen 533 nm und 547 nm. Die spektrale Breite der Null-Phononen-Linien beträgt durchschnittlich 0,7 nm. Am niederenergetischen Ende der Spektren finden sich mehr oder weniger ausgeprägte Banden. Die deutliche Reduktion der spektralen Breite im Vergleich zu bei Raumtemperatur gemessenen Spektren (vgl. Abbildung 6.1b) zeigt, dass die Verwendung von Saphir als Substratmaterial ausreichende thermische Kopplung der Nanokristalle an den Kryostaten realisiert.

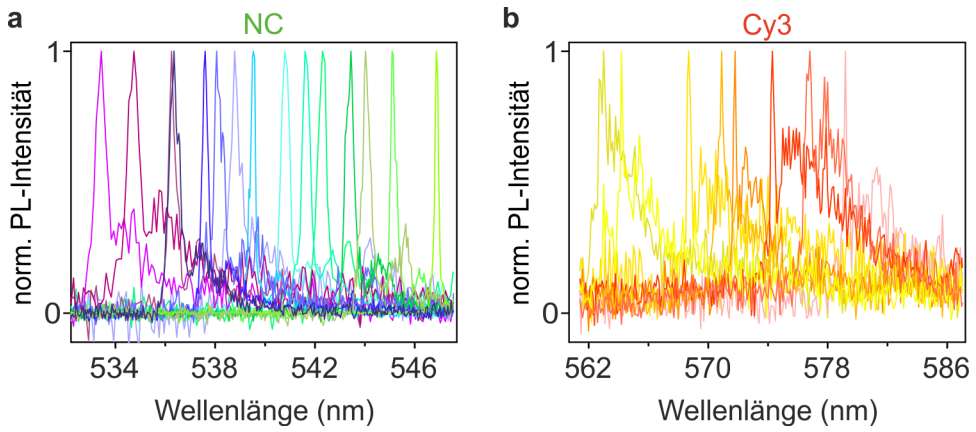


ABBILDUNG 7.1: PL-Spektren bei 5 K. (a) 15 beispielhafte PL-Spektren isolierter Nanokristalle bei 5 K. Die PL-Spektren streuen zwischen etwa 533 nm und 547 nm. Die Breiten der Null-Phononen-Linien liegen unter 1 nm. (b) Acht Beispielspektren von über Energietransfer angeregten Cy3-Molekülen bei 5 K. Die Null-Phononen-Linien besitzen eine Breite von deutlich unter einem Nanometer.

Neben einer reinen NC-Probe wurde außerdem eine Energietransferprobe aus NC und Cy3 betrachtet. Hier tritt – am Beispiel von acht Probenpunkten gezeigt – PL im Bereich um 562 nm bis 580 nm auf, was der spektralen Position von Cy3 entspricht (siehe Abbildung 7.1b). Die durch unvollständigen Energietransfer verbleibende PL der zugehörigen NCs wird hier nicht gezeigt. Die Spektren zeigen teilweise Null-Phononen-Linien mit einer Breite von unter einem halben Nanometer und damit im Bereich der Auflösungsgrenze des Spektrometers. Außerdem ist teilweise eine breitere Progression hin zu niedrigeren Energien sichtbar.

Sowohl die Nanokristalle als auch die Cy3-Moleküle zeigen bei tiefen Temperaturen eine Streuung der spektralen Position der Emission, die viel größer

ist, als die Breite eines einzelnen Übergangs. Deshalb ist es – im Gegensatz zu den im vorigen Kapitel gezeigten Spektren bei Raumtemperatur – wenig sinnvoll, zur Mittelwertbildung einfach alle Spektren zu addieren. Daher wird hier ein alternativer Ansatz gewählt: Zunächst wird die durchschnittliche spektrale Position der Null-Phononen-Linie der NCs beziehungsweise der Farbstoffe bestimmt. Diese ergibt sich bei 20 individuellen Nanokristallen zu $\lambda_{\text{Mittel}}^{\text{Max, NC}} = 538\,\text{nm}$. Dann werden die Null-Phononen-Linien aller 20 NCs zu diesem Mittelwert verschoben, bevor sie addiert werden. Das resultierende, normierte Summenspektrum ist in Abbildung 7.2a als grüne Linie gezeigt. Die obere x-Achse fungiert als absolute Wellenlängenachse, hier kann der Mittelwert abgelesen werden. Da individuelle Null-Phononen-Linien $\lambda_{\text{Max}}^{\text{NC}}$ zu ihrem gemeinsamen Mittelwert $\lambda_{\text{Mittel}}^{\text{Max, NC}}$ verschoben wurden, ist die untere x-Achse als Differenz zwischen der Wellenlänge und der individuellen Null-Phononen-Linie $\lambda_{\text{Max}}^{\text{NC}}$ skaliert. Auf dieser Skala liegt folglich die individuelle Null-Phononen-Linie bei 0 nm und nach links und rechts ist jeweils die spektrale Breite ablesbar. Das gleiche Vorgehen für Spektren von 20 Cy3-Molekülen ergibt die rote Kurve. Hier gilt für die mittlere Position der Null-Phononen-Linie $\lambda_{\text{Mittel}}^{\text{Max, Cy3}} = 575\,\text{nm}$.

Dieselbe Messung wurde bei 200 K für 25 Nanokristalle und 18 Cy3-Moleküle wiederholt (siehe Abbildung 7.2b). Bei dieser Temperatur sind die Probenpunkte bereits erheblich stabiler als bei Raumtemperatur. Dies ist vorteilhaft, da die Detektionseffizienz des Tieftemperaturaufbaus niedriger ist als beim Aufbau für Raumtemperatur. Bei 200 K sind die Spektren gegenüber 5 K bereits deutlich verbreitert.

Die Messung individueller Spektren, aber auch der Vergleich der gemittelten Spektren von NC und Cy3 zeigt, dass der spektrale Überlapp zwischen Donator und Akzeptor erheblich von der Temperatur abhängen muss. Es stellt sich daher die Frage, ob das Auftreten von Energietransfer durch die Temperatur manipuliert werden kann. Dieser Frage wird im nächsten Abschnitt durch Betrachtung der Anzahl an EET-Punkten in Weitfeldmessungen nachgegangen.

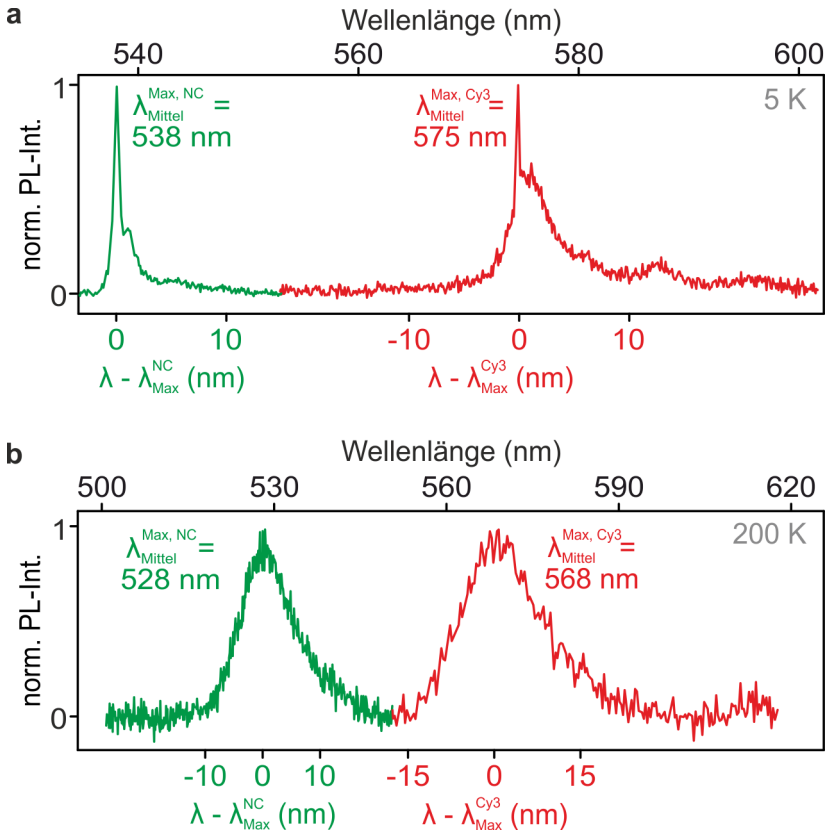


ABBILDUNG 7.2: Gemittelte Spektren von Nanokristallen und Cy3-Molekülen. (a) Energietransferprobe bei 5 K. 20 NCs werden anhand ihrer Null-Phononen-Linien zum Mittelwert ihrer spektralen Position $\lambda_{\text{Mittel}}^{\text{Max, NC}} = 538\,\text{nm}$ verschoben und gemittelt (grüne Kurve). Die absolute Wellenlängenskala befindet sich oben, während die Abweichung von den individuellen Null-Phononen-Linien an der unteren Skala ablesbar ist. Rot gezeigt ist der methodisch äquivalent bestimmte Mittelwert von 20 Cy3 Molekülen ($\lambda_{\text{Mittel}}^{\text{Max, Cy3}} = 575\,\text{nm}$). (b) Selbes Vorgehen wie in (a) bei 200 K, für 18 Cy3-Moleküle und 25 Nanokristalle.

7.2 Temperaturabhängige Punktdichte und -intensität

Im letzten Abschnitt wurde gezeigt, dass die Temperatur entscheidenden Einfluss auf die Breite der PL-Spektren von Nanokristallen und Cy3-Molekülen hat. Um der Frage nachzugehen, welchen Einfluss der spektrale Überlapp zwischen beiden Spezies auf die Effizienz des Energietransfers besitzt, wird im Folgenden wieder die Temperatur variiert.

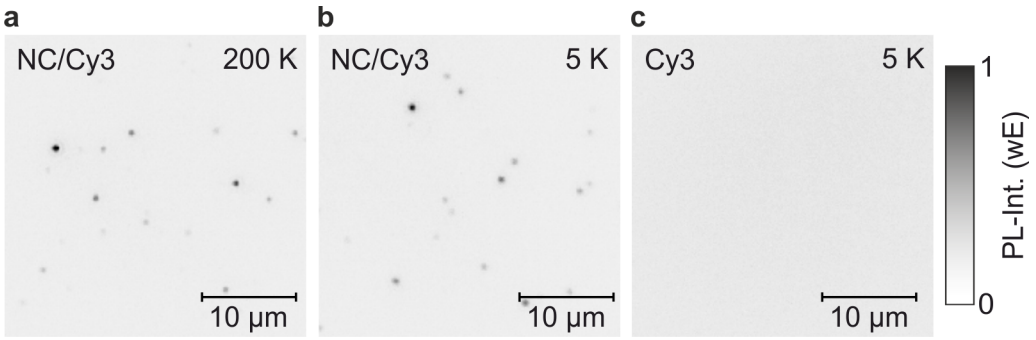


ABBILDUNG 7.3: Weitfeldaufnahmen bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Intensitätsskala rechts bezieht sich auf alle drei Bilder. (a) Intensität im Cy3-Kanal einer EET-Probe bei 200 K (b) Intensität im Cy3-Kanal derselben Probe wie in (a) bei 5 K. Es ist kein Unterschied zwischen beiden Bildern offensichtlich. (c) Eine Kontrollprobe mit lediglich Cy3-Molekülen derselben Konzentration wie in (a) und ohne Nanokristalle zeigt keine PL. Es erfolgt also keine direkte Anregung.

Abbildung 7.3a zeigt eine Weitfeldaufnahme einer Energietransferprobe bei 200 K. Hier ist die Intensitätsskala invertiert, sodass die PL durch schwarze Punkte dargestellt wird. Bei der Aufnahme wurde ein 650 nm Kurzpass verwendet, um eine dominante, durch Verunreinigung des Saphirsubstrates erzeugte Rubinlinie bei etwa 690 nm herauszufiltern. Außerdem stellt ein 650 nm Bandpass mit einer Breite von 200 nm sicher, dass nur Emission über 550 nm detektiert wird. In der Messung wird also lediglich über Energietransfer erzeugte Cy3-Emission, nicht aber Nanokristallemission detektiert. Für das PL-Bild in Abbildung 7.3b wurde dieselbe Probe nun auf 5 K abgekühlt. Es fällt auf, dass kein qualitativer Unterschied zwischen der Messung bei 200 K und der Messung bei 5 K erkennbar ist. Als Kontrollmessung zeigt Abbildung 7.3c eine Probe ohne Nanokristalle sondern lediglich mit Cy3. Hier sind keine Punkte sichtbar, es findet also auch bei tiefen Temperaturen keine direkte Anregung der Cy3-Moleküle statt.

Um diesen qualitativen Eindruck quantitativ zu untermauern, wurde dieselbe Messung für jeweils 50 Bilder bei 200 K und bei 5 K wiederholt. Anschließend wurde für jedes Bild mittels eines automatisierten Algorithmus die Anzahl an lumineszierenden Punkten bestimmt. Hier wurden für beide Temperaturen dieselben Parameter zur Erkennung von lumineszierenden Punkten verwendet. Diese Punktzahlen werden in Abbildung 7.4a für 200 K und in 7.4b für 5 K dargestellt.

Für die Messung bei 200 K ergibt sich die durchschnittliche Zahl an Punkten pro Bild zu 28 ± 5, bei 5 K zu 26 ± 5 (jeweils Standardabweichung). Als weiterer Parameter wurde die PL-Intensität der Punkte betrachtet. In Abbildung 7.4c ist die PL-Intensität aller Probenpunkte der 50 Bilder bei 200 K histogrammiert, in Abbildung 7.4d entsprechend für 5 K. Die beiden Verteilungen ähneln sich, sowohl bei 200 K als auch bei 5 K treten PL-Werte bis 2,5 w. E. auf, wobei das Maximum jeweils bei etwa 0,1 w. E. liegt.

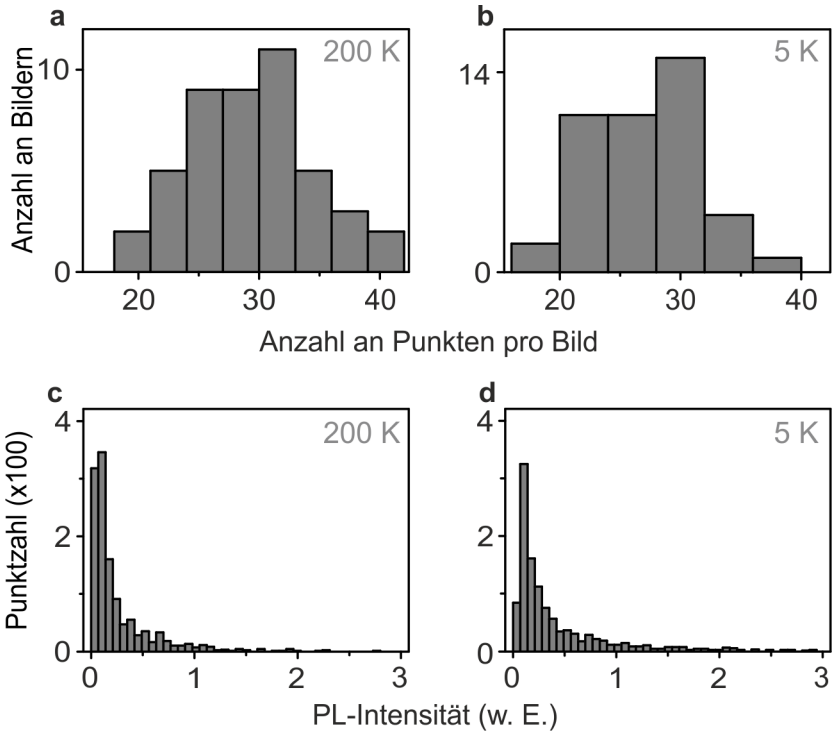


ABBILDUNG 7.4: Vergleich der Punktdichten und -intensitäten bei verschiedenen Temperaturen. (a) Histogramm über die Anzahl an Lumineszenzpunkten pro Bild einer EET-Probe für 50 Bilder bei 200 K. Es wurde nur die Cy3-Emission betrachtet. Der Durchschnitt beträgt 28 ± 5 Punkte. (b) Äquivalente Messung an derselben Probe bei 5 K. Hier wurden durchschnittlich 26 ± 5 Punkte pro Bild gezählt. Die Verteilungen für beide Temperaturen sind sich also sehr ähnlich. (c) Histogramm über die Intensität der Cy3-Emission der in (a) gezählten Punkte. (d) Histogramm über die Intensität der Cy3-Emission der in (b) gezählten Punkte. Auch hier zeigen die Verteilungen für unterschiedliche Temperaturen keinen starken Unterschied.

7.3 Dynamik einzelner EET-Paare bei tiefen Temperaturen

7.3.1 Polarisation

Im Folgenden soll auf die zeitliche Dynamik einzelner EET-Punkte eingegangen werden. Zur Interpretation der Ergebnisse ist es hilfreich, Genaueres über die Gestalt eines solchen Punktes zu wissen. Insbesondere ist von Interesse, ob ein EET-Punkt – ähnlich zu Raumtemperaturmessungen – aus jeweils einem Nanokristall und einem Cy3-Molekül besteht, oder ob der Energietransfer eines NCs bei tiefen Temperaturen abwechselnd zu verschiedenen Akzeptormolekülen stattfindet. Hierzu wurde wiederum die Emissionspolarisation gemessen.

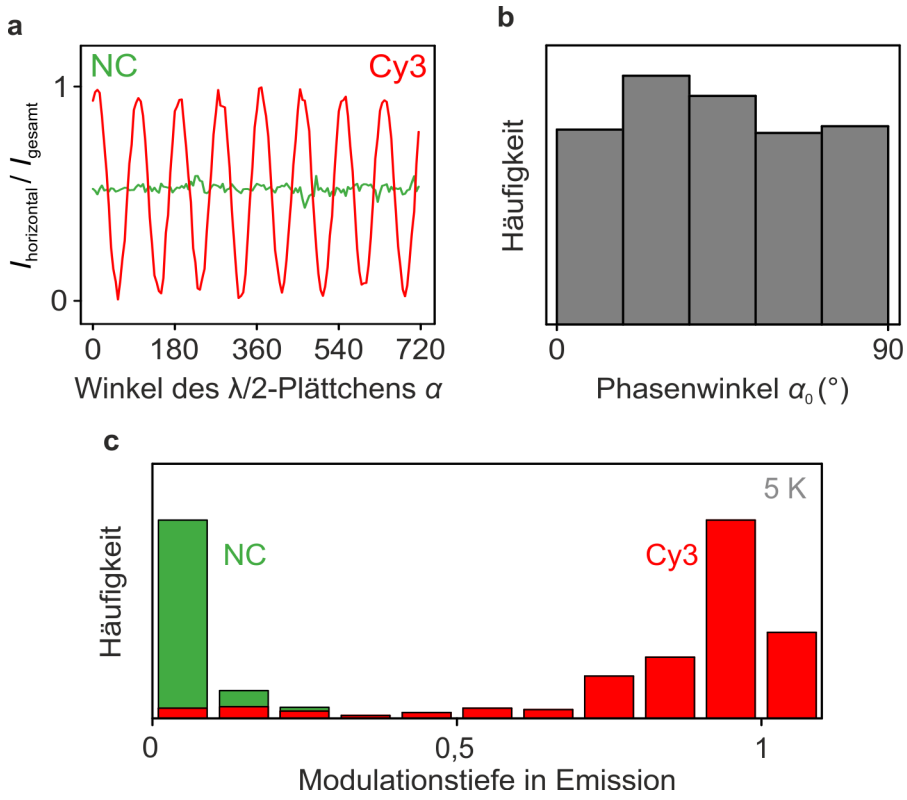


ABBILDUNG 7.5: Modulationstiefe der Emissionspolarisation. (a) PL-Intensität des horizontalen Polarisationskanals geteilt durch die Gesamtintensität in Abhängigkeit vom Winkel des $\frac{\lambda}{2}$-Plättchens, in rot für einen über EET angeregten Farbstoff, in grün für ein NC. Diese Größe zeigt beim Cy3-Molekül starke Modulation, während im NC keine Winkelabhängigkeit vorherrscht. (b) Histogramm der Phasenwinkel α_0 für 316 EET-angeregte Cy3-Moleküle. (c) Histogramme der M_{em}-Werte von 128 isolierten NCs und 316 über EET angeregte Cy3-Moleküle. Der Mittelwert für NCs beträgt 0,06, für Cy3-Moleküle 0,87.

Die höhere Stabilität der Probe bei tiefen Temperaturen macht es möglich, anstatt des linearen Dichroismus die volle Modulationstiefe in Emission aufzuzeichnen. Hierzu wurde, wie in Abschnitt 3.4.3 näher beschrieben, ein $\frac{\lambda}{2}$-Plättchen vor einem polarisierenden Prisma gedreht. Abbildung 7.5a zeigt die PL-Intensität

des horizontalen Polarisationskanals geteilt durch die Gesamtintensität abhängig vom Drehwinkel des $\frac{\lambda}{2}$-Plättchens. Die grüne Kurve zeigt diese Größe für einen isolierten Nanokristall. Hier ist keine ausgeprägte Modulation sichtbar. In rot ist der Verlauf für die EET-angeregte Cy3-Emission eines Probenpunktes dargestellt, die wiederum mittels eines geeigneten optischen Filters isoliert wurde. Hier ist eine starke Modulation zwischen Werten nur knapp über null und nahe eins sichtbar. Die Periode dieser Modulation entspricht mit 90° der durch den Messaufbau gegebenen Erwartung (siehe Abschnitt 3.4.3). Abbildung 7.5b zeigt das Phasenhistogramm für 316 Probenpunkte im Cy3-Kanal. Alle Phasenwinkel zwischen 0° und 90° treten etwa gleich häufig auf, es gibt also keine die Messung störenden Verzerrungen der Polarisation durch Komponenten des Aufbaus [133].

Neben der Phase wird die Modulationstiefe M_{em} der Schwingung aus 7.5a betrachtet. Abbildung 7.5c zeigt in grün ein Histogramm der Modulationstiefe für 128 isolierte NCs. Hier dominieren niedrige Werte mit einem Mittelwert von 0,06. In rot ist die Verteilung für 316 EET-Punkte im Cy3-Kanal gezeigt. Hier treten hohe Werte mit einem Mittelwert von 0,87 auf. Einige der Werte liegen über eins. Der Ursprung dieses Artefaktes ist Ungenauigkeit in der Bestimmung des Hintergrundsignals. Bevor die Modulationskurven mittels Gleichung 3.11 angepasst werden, erfolgt die Subtraktion des lokalen Hintergrundsignals. Dieses wird automatisiert aus den um den Probenpunkt befindlichen Kamerapixeln berechnet. Wird auf diese Weise der Hintergrund unterschätzt, resultieren zu niedrige M_{em}-Werte. Wird der Hintergrund überschätzt, resultieren zu hohe Werte, die im Falle von ohnehin starker Polarisation über eins reichen können.

7.3.2 Zeitliche Fluktuationen der spektralen Position

Bei Raumtemperaturmessungen bleiben kleine spektrale Verschiebungen und feine Strukturen im PL-Spektrum häufig aufgrund der hohen Linienbreite verborgen. Daher wird im Folgenden die zeitliche Dynamik der schmalen Linien des Spektrums von EET-Paaren bei 5 K betrachtet. Hier werden Paare gezeigt, die unvollständigen EET zeigen, so dass parallel NC- und Cy3-Emission zu beobachten ist.

Der in Abbildung 7.6a gezeigte Nanokristall besitzt ein schmales Spektrum bei etwa 545 nm und über eine Zeitspanne von 60 Sekunden außerordentliche Stabilität in der spektralen Position. Derart stabiles Verhalten ist bei etwa 80 % der Nanokristalle zu beobachten. Bei 575 nm, gegenüber dem Nanokristall um etwa 120 meV verschoben, tritt Emission des Cy3-Moleküls auf. Die spektrale Position dieser breiteren Linie zeigt starke Streuung. Insgesamt streut das Farbstoffspektrum – beispielsweise um den Zeitpunkt 50 s, markiert mit einem gelben Stern – weiter als die Linienbreite. Trotz dieser breiten Streuung ist permanent über EET angeregte Farbstoffemission sichtbar.

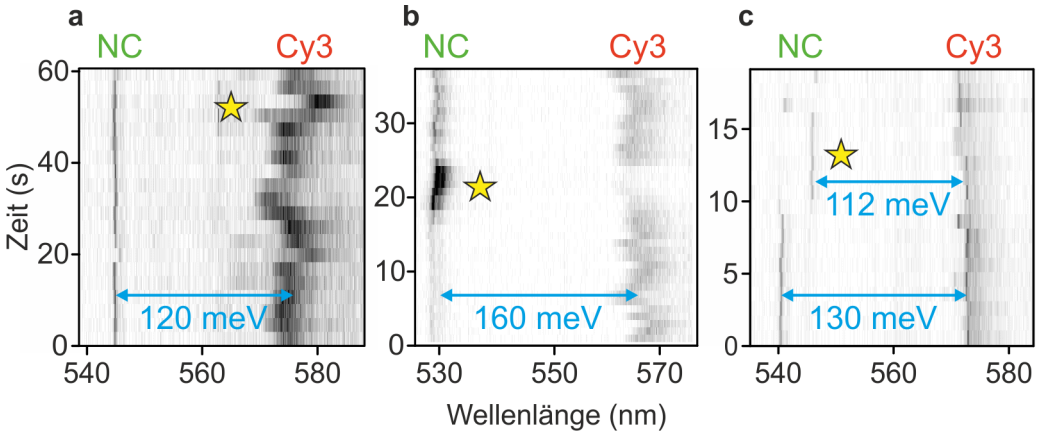


ABBILDUNG 7.6: Drei Beispiele der zeitlichen Veränderlichkeit der spektralen Positionen von NC und Cy3 in EET-Paaren bei tiefen Temperaturen. Die Intensitätsskala steigt von Weiß nach Schwarz, das die höchste gemessene Intensität repräsentiert. (a) Ein in seiner spektralen Position stabiler Nanokristall regt einen Farbstoff an, dessen Spektrum über die Zeit um einige Nanometer fluktuiert. Der stärkste Sprung im Cy3-Spektrum ist durch einen gelben Stern markiert. (b) Durch eine reversible Unterbrechung des Energietransfers steigt die NC-Emission, während die Intensität der Cy3-Emission im gleichen Zeitraum abnimmt. Auch hier wird der relevante Bereich durch einen gelben Stern markiert. Um die PL über den gesamten Zeitverlauf erkennbar zu machen, wurde die Intensitätsskala so gewählt, dass die sie im Bereich des Perowskits um 20 s sättigt. (c) Eine Rotverschiebung der NC-Emission um etwa 5 nm (gelber Stern) führt zu keiner Beeinträchtigung der Cy3-Emission.

Qualitativ zeigt sich auch in Abbildung 7.6b ein ähnliches Bild. Hier beträgt die Energiedifferenz zwischen der Emission von NC und Cy3 sogar etwa 160 meV. Des Weiteren ist eine Antikorrelation sichtbar, die nur bei etwa einem von dreißig EET-Paaren zu Tage tritt: 20 s nach Beginn der Messung wird der Energietransfer unterbrochen, was zur temporären Deaktivierung der Cy3-Emission und zum gleichzeitigen Anstieg der NC-Emission führt (Bereich markiert durch einen gelben Stern). Nach etwa 5 s kehrt das System wieder in einen Zustand, der EET erlaubt, zurück.

Schließlich zeigt Abbildung 7.6c das Beispiel eines EET-Paares, das durch Dynamik in der spektralen Position des NCs ausgezeichnet ist. Zunächst, bis knapp 10 s nach Beginn der Messung, findet Emission des NCs bei etwa 540 nm statt. Dann springt die Emission innerhalb einer Sekunde um 5 nm zu höheren Wellenlängen (Bereich markiert durch einen gelben Stern). Dieser Sprung ist weiter als sowohl die Breite der NC-Linie, als auch die Breite des Cy3-Spektrums, das hier eine ausgeprägte Null-Phononen-Linie besitzt. Trotzdem zeigt sich keine korrelierte Änderung der Intensität der Cy3-PL.

7.4 Diskussion

Zunächst wurden PL-Spektren einzelner NCs betrachtet (siehe Abbildung 7.1a). Im Vergleich zu Raumtemperatur zeigen diese Spektren stark verringerte Linienbreite und eine Streuung von etwa 10 nm. In Nanokristallen wird die Verbreiterung der exzitonischen Linie mit Anstieg der Temperatur üblicherweise duch longitudinale optische Phononen verursacht [205, 206]. Im Grenzfall tiefer Temperatur wird die Breite der Null-Phononen-Linie bestimmt durch spektrale Diffusion, die beispielsweise in Form der Stark-Verschiebung durch Ladungen in dessen Umgebung ausgelöst wird [207–209]. Dieser Beitrag wurde für $FAPbBr_3$-Nanokristalle bestimmt und beträgt 2,6 meV [205], was sich in guter Übereinstimmung mit den hier gemessenen Spektren befindet. Teilweise besitzen die Spektren Nebenlinien, die relativ zur Null-Phononen-Linie 1-2 nm zu niedrigeren Energien reichen. Diese Nebenlinien können verschiedenen Phononen im Perowskitkristall zugeordnet werden [205]. Neben der Reduktion der Linienbreite verursachen tiefe Temperaturen außerdem eine Rotverschiebung der Spektren um etwa 10 nm. Diese Änderung der Bandlücke wurde mit einem Phasenübergang im Kristallgitter in Verbindung gebracht. Dieser Phasenübergang entspricht der Änderung des Kristallsystems von der orthorombischen in die tetragonale Phase zwischen 100 K und 160 K [205].

Das Verhalten einzelner Cy3-Spektren beim Übergang zu tiefen Temperaturen ist dem der NCs sehr ähnlich (siehe Abbildung 7.1b). Auch die Farbstoffspektren streuen über einen Bereich von etwa 15 nm. Spektren zeigen teilweise schmale Null-Phononen-Linien mit einer Breite bis hinab zur Auflösungsgrenze des Aufbaus und eine vibronische Progression. Diese Progression resultiert aus der Erzeugung von Schwingungen in der das Molekül umgebenden Polymermatrix [210].

Gemittelte Spektren bei 200 K und bei 5 K sind in Abbildung 7.2 gezeigt. Auch hier wird klar, dass sich die Spektren zwischen beiden Temperaturen im Mittel deutlich unterscheiden. Für Farbstoffe kann nach dem Franck-Condon-Prinzip davon ausgegangen werden, dass das Absorptionsspektrum eine zum Emissionsspektrum annähernd spiegelsymmetrische Gestalt besitzt (siehe Abschnitt 2.2.1). So folgt aus der gemessenen Linienbreite in Emission, dass der spektrale Überlapp zwischen Donator-Emission und Akzeptor-Absorption bei niedrigeren Temperaturen deutlich reduziert sein muss.

Um den Einfluss dieses verminderten Überlapps zu quantifizieren, wurde die Anzahl an Punkten mit EET-angeregter Cy3-Emission pro Fläche gezählt (siehe Abbildung 7.4). Es zeigt sich, dass die Verringerung des spektralen Überlapps jedoch keinerlei Einfluss auf die Anzahl an Punkten hat. Auch die Verteilung der PL-Intensität der Cy3-Moleküle zeigt mit Verringerung der Temperatur keine Änderung zu niedrigen Werten.

Des Weiteren wurde die Dynamik des Energietransfers durch Betrachtung der Zeitentwicklung der PL einzelner Probenpunkte ausgewertet. Hierzu wurde

zunächst sichergestellt, dass pro Probenpunkt nur ein Cy3-Molekül über Energietransfer angeregt wird. Dies geschah, ähnlich wie bei Raumtemperaturmessung, über die Bestimmung der Emissionspolarisation. Während Nanokristalle nahezu unpolarisiert emittieren, ist die PL des Cy3-Akzeptors stark polarisiert – ein deutlicher Hinweis darauf, dass einzelne Moleküle adressiert werden.

Abbildung 7.6 schließlich zeigt die zeitlich und spektral aufgelöste PL von drei repräsentativen Molekülen. Wie bereits diskutiert, treten zwei Linien auf, die dem NC bzw. dem Farbstoffakzeptor zuzuordnen sind. Zunächst fällt auf, dass im Emissionsbereich von Cy3 jeweils nur eine Linie auftritt. Am Beispiel in Abbildung 7.6b ist der Energietransfer zu diesem Molekül kurzzeitig unterbrochen, und die Farbstoffemission verschwindet vollständig. Dies ist als weiterer Hinweis zu werten, dass lediglich ein einzelnes Molekül über EET zur Emission angeregt wird. Außerdem ist zu bemerken, dass sowohl Farbstoff als auch NC spektrale Diffusion zeigen können, die größer ist als die beobachtete Linienbreite. Berücksichtigt man wiederum, dass als Absorption des Farbstoffes das Spiegelbild der Emission angenommen werden kann, wird klar, dass im Fall starker spektraler Diffusion nicht zu jedem Zeitpunkt spektraler Überlapp gegeben sein kann. Trotzdem scheint die Intensität der Emission nicht von ihrer spektralen Position abzuhängen.

Die Situation ist in Abbildung 7.7a schematisch dargestellt. Die grüne bzw. rote Linie zeigen Beispiele für Spektren eines isolierten NCs bzw. eines über EET angeregten Farbstoffes, die zur durchschnittlichen Position der jeweiligen Population verschoben wurden. Die orange gestrichelte Linie zeigt das gespiegelte Emissionsspektrum des Farbstoffes und nähert dessen Absorptionsspektrum an. Eine geringe Stokes-Verschiebung ist typisch für tiefkalte Moleküle, die in ihrer Bewegungsfreiheit eingefroren sind und so an struktureller Relaxation gehindert werden [211]. Da das Cy3-Molekül im Bereich der NC-Emission keine Absorption besitzt, erfolgt der EET nicht resonant in einen vibronisch angeregten Zustand des Cy3-Moleküls. Es stellt sich also die Frage, wie Energietransfer stattfinden kann, ohne dass die für FRET geforderte Resonanzbedingung erfüllt ist.

In diesem Zusammenhang ist darauf hinzuweisen, dass in die FRET-Theorie neben der Forderung nach spektralem Überlapp und günstiger Orientierung der FRET-Partner weitere Voraussetzungen eingehen (siehe Abschnitt 2.2.2). Beispielsweise geht FRET von zwei Punktdipolen aus. Bei einem Exziton im Nanokristall, dessen Bohr-Radius im Bereich einiger Nanometer liegt, ist diese Voraussetzung für kleine Abstände nicht mehr erfüllt. Dies gilt insbesondere, wenn Moleküle auf der Oberfläche von Nanokristallen haften bleiben, was im vorliegenden Versuch nicht ausgeschlossen werden kann.

Als weiterer Mechanismus des Energietransfers kommt Dexter-Transfer in Frage. Wie in Abschnitt 2.2.2 ausgeführt, tritt Dexter-Transfer nur über Distanzen deutlich unter einem Nanometer auf. Da im vorliegenden Experiment nicht

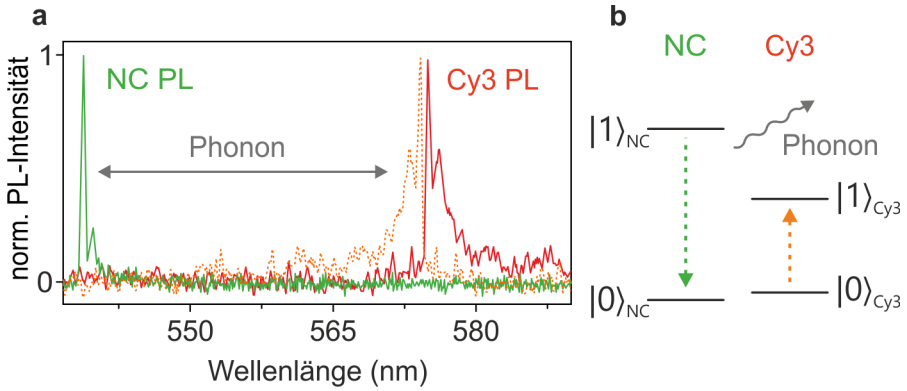


ABBILDUNG 7.7: (a) Beispielspektren eines NCs (grüne Kurve) und eines Cy3-Moleküls (rote Kurve), die zur jeweils in Abbildung 7.2a bestimmten mittleren spektralen Position verschoben wurden. Das Absorptionsspektrum des Cy3-Moleküls wird als Spiegelbild der Emission angenommen und als orange gestrichelte Linie dargestellt. Um Energietransfer zu ermöglichen, muss ein Phonon erzeugt werden. Dies ist in (b) durch ein Energieniveauschema veranschaulicht.

ausgeschlossen werden kann, dass sich das über Energietransfer angeregte Farbstoffmolekül direkt auf der Oberfläche des Nanokristalls befindet, könnte diese Bedingung erfüllt sein. Wie außerdem ausgeführt wird erfordert jedoch auch Dexter-Transfer den Überlapp zwischen dem Emissionsspektrum des Donators mit dem Absorptionsspektrum des Akzeptors. Deshalb scheint neben der FRET-Theorie auch die Dexter-Theorie ungeeignet, den hier auftretenden Energietransfer zu erklären.

Zur Erklärung des nichtresonanten Energietransfers werden Phononen im Nanokristall vorgeschlagen. Die Kopplung zwischen Ladungsträgern und Phononen kann in Perowskit-Nanokristallen überaus stark sein [212]. In polaren Kristallgittern ist die Fröhlich-Kopplung zwischen Ladungsträgern und dem Gitter für die Erzeugung von Phononen verantwortlich [212]. Üblicherweise sind Phononen in Nanokristallen auch in deren Photolumineszenz sichtbar. Wird hier beim strahlenden Zerfall einer Anregung ein Phonon erzeugt, ist die Energie des Photons um den Energiebetrag des Phonons rotverschoben. Eine derartige Signatur ist im vorliegenden Perowskit nicht im für den Energietransfer erforderlichen Energiebereich sichtbar. Das Auftreten eines Phonons im Photolumineszenzspektrum ist jedoch nicht zwingend. Als Beispiel hierfür sind mit Seltenerdmetallen dotierte Kristalle zu nennen [213–216]. Hier kann nichtresonanter Energietransfer bei schmalen Absorptions- und Emissionslinien stattfinden, wobei das Kristallgitter die überschüssige Energie in Form eines Phonons aufnimmt [217].

Um die Existenz von Gitterschwingungen im erforderlichen Energiebereich zwischen 100 meV und 200 meV nachzuweisen, wird ein Raman-Spektrum[1] betrachtet. Hier wurden Perowskit-Nanokristalle in einer etwa 200 µm dicken Schicht auf ein Substrat aufgebracht. Anschließend wurde die Probe bei 780 nm beleuchtet.

[1] Das Raman-Spektrum wurde von Dr. Dimitry N. Dirin in der Gruppe von Prof. Kovalenko an der ETH Zürich aufgenommen.

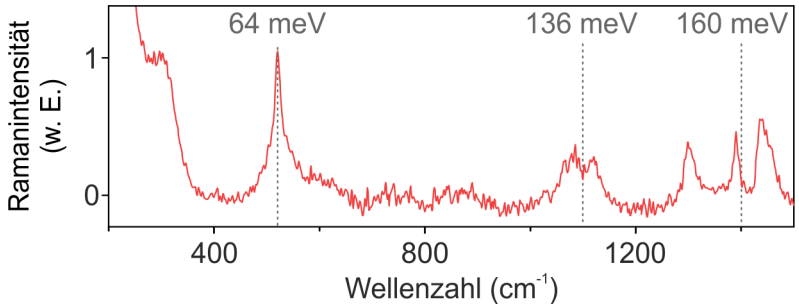


ABBILDUNG 7.8: Ramanspektrum einer Probe der verwendeten $FAPbBr_3$-Nanokristalle. Das Spektrum wurde an einem etwa 200 µm dicken Film bei 780 nm aufgenommen. Es sind mehrere Linien im Bereich bis 160 meV zu sehen.

So ergibt sich nicht nur elastisch gestreutes Licht, sondern auch in ihrer Energie gegenüber der Anregungswellenlänge verschobene Linien, sogenannte Raman-Linien. Diese entstehen, wenn das Anregungslicht inelastisch gestreut wird, wobei die Energiedifferenz von der Probe in Form von Schwingungen aufgenommen wird. Abbildung 7.8 zeigt das Raman-Spektrum einer Probe der verwendeten Nanokristalle. Es sind klare Linien im Bereich von 64 meV bzw. um 136 meV und 160 meV sichtbar. Qualitativ ähnliche Spektren wurden bereits in der Literatur beschrieben [218]. Diese Ramansignale sind wahrscheinlich auf Schwingungen des Formamidinium-Bestandteils des Perowskits zurückzuführen. Für Perowskitmaterialien ist außerdem bekannt, dass mehrere Phononen effizient zu Multiphononen mischen können [212, 219]. Die Aufnahme der Energiedifferenz zwischen Donator und Akzeptor durch das Kristallgitter des Perowskits scheint also realistisch.

Diese Abschwächung der Resonanzbedingung für den Energietransfer lässt sich auch im Hinblick auf die in dieser Arbeit gewonnenen Raumtemperaturdaten interpretieren. In Abschnitt 6.3 wurde das Verschwinden eines dem Cy3-Molekül eigenen Triplett-Dunkelzustandes beobachtet. Als Erklärung wird die effiziente Rückkehr des Moleküls in den lumineszenten Singulett-Zustand nach Anregung in einen höheren Triplett-Zustand diskutiert. Die Absorptionsbande des T_1-Zustandes liegt jedoch zwischen 550 nm und 600 nm und damit im Bereich von 100 meV bis zu einigen hundert meV über der zentralen Wellenlänge der Nanokristalle von 520 nm [192]. Auch wenn bei Raumtemperatur durch die Breite der Spektren ohnehin ein spektraler Überlapp der Donatoremission mit dieser Absorptionsbande besteht, hilft die Beobachtung, dass der Energietransfer die auftretende Energiedifferenz überbrücken kann, die Effizienz dieser Anregung von T_1 nach T_n besser nachzuvollziehen.

Doch auch im Kontext anderer Anwendungen wie etwa Exziton-Trichtern ist nichtresonanter Energietransfer relevant. Soll Anregungsenergie von einer absorbierenden Einheit hin zu einem Reaktionszentrum übertragen werden, ist dies – um spektralen Überlapp in jedem Einzelschritt zu gewährleisten – häufig mittels einer Kaskade an resonanten Energietransferprozessen realisiert [220]. Dies wird

als Exziton-Trichter bezeichnet. Ein Beispiel aus der Natur für einen derartigen Prozess ist die Photosynthese [221]. Auch bei Bauteilen auf Halbleiterbasis findet dieses Prinzip Anwendung, beispielsweise in Halbleiterlasern [222]. Kann eine derartige Kaskade durch Auftreten von nichtresonantem Energietransfer durch einen einzigen Transferschritt ersetzt werden, vereinfacht sich der Aufbau eines derartigen Bauteils potentiell erheblich.

Kapitel 8

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit konnte die Abhängigkeit der photophysikalischen Eigenschaften unterschiedlicher Systeme von verschiedenen Parametern gezeigt werden. Durch Beobachtung der Photolumineszenz unter Veränderung dieser Parameter lassen sich wertvolle Aussagen über die betreffenden Systeme treffen, wobei die Interpretation der Ergebnisse möglich wird durch die Tatsache, dass die betrachteten Systeme Quantenemitter sind. Die experimentelle Grundlage dieser Arbeit war die Einzelpartikelspektroskopie.

Zunächst konnte gezeigt werden, dass die Photolumineszenz von ringförmigen Molekülen es zulässt, Aussagen über deren Orientierung und deren Position in einer umgebenden Gastmatrix zu treffen. Nach der Probenvorbereitung durch Rotationsbeschichtung neigen die betrachteten Moleküle dazu, flach in der Matrix zu liegen. Diese Beobachtung ist relevant für die Herstellung von Bauteilen wie organischen Leuchtdioden, deren Effizienz eng verknüpft ist mit der Orientierung des Übergangsdipolmoments der emittierenden Moleküle. Die Vorzugsorientierung der Moleküle lässt sich durch verschiedene Prozesse noch verstärken: einerseits durch Verringern der Schichtdicke der Gastmatrix, andererseits durch die Lösungsmitteldampfbehandlung. Die Ursache für diese Planarisierung der Moleküle liegt in der Tatsache, dass sich die Ringmoleküle in beiden Fällen bevorzugt an der Oberfläche anlagern und so deren flache Vorzugsorientierung annehmen. Dies konnte aufgrund der Tatsache nachgewiesen werden, dass Moleküle nahe der Oberfläche durch Reaktion mit Sauerstoff höhere PL-Intensität zeigen.

Am zweiten betrachteten System, einzelnen Ketten des Polymers MEH-PPV, wurde die Photolumineszenz über die Injektion von Löchern manipuliert. Löcher sind in Bauteilen aus derartigen Polymeren – beispielsweise bei der Erzeugung von Elektrolumineszenz – naturgemäß allgegenwärtig. Die Antibunchingwerte des Polymers im geladenen und im ungeladenen Zustand lassen sich im Hinblick auf die Struktur der Polymerkette interpretieren: Sie besteht aus Domänen unterschiedlicher Größe, innerhalb derer effizienter Energietransfer stattfindet und die daher Einzelphotonenemission zeigen. Durch Injektion einer Ladung erfolgt die Deaktivierung der größten Domäne, was zum erwarteten Rückgang

der PL-Intensität führt. Da die PL nun von einer größeren Zahl kleinerer Domänen dominiert wird, resultiert diese Reduktion der PL aber entgegen der Intuition gleichzeitig in der Erhöhung des Antibunchingwertes. Des Weiteren zeigten Messungen der Emissionsspektren, dass das injizierte Loch bevorzugt eine Domäne mit niedriger Energie bevölkert und dass die Injektion eines Loches für die gesamte Polymerkette einen Rückgang der Fluoreszenzlebensdauer zur Folge hat.

Schließlich wurden einzelne Perowskit-Nanokristalle sowie Hybridstrukturen, bestehend aus einem Perowskit-Nanokristall und einem organischen Farbstoffmolekül, betrachtet. Es konnte gezeigt werden, dass ein Energietransfer zwischen diesen Nanokristallen und Farbstoffmolekülen effizient möglich ist. So kann durch diese indirekte Anregung des Farbstoffes Cy3 im Vergleich zu direkter Laseranregung eine deutlich höhere PL-Intensität erreicht werden. Diese lässt sich bei niedriger Anregungsleistung durch die höhere Absorption des Nanokristalls erklären und im Grenzfall hoher Anregungsleistung durch die Photophysik des kombinierten Donator-Akzeptor-Systems. Während isoliertes Cy3 einen Triplett-Dunkelzustand zeigt, verliert das Molekül diesen Dunkelzustand bei Anregung über den Nanokristall, was die maximal erreichbare Fluoreszenzintensität erhöht. Als Mechanismus für die Löschung des Dunkelzustandes wird ein Prozess vorgeschlagen, bei dem der Farbstoff über höhere Anregungszustände des Tripletts effizient in den Singulett-Zustand zurückkehren kann.

Antibunchingexperimente erlauben es, Aussagen über die Natur des angeregten Zustandes von Nanokristallen zu treffen. So wurde gezeigt, dass in den vorliegenden $FAPbBr_3$-Kristallen ein biexzitonischer Zustand mit einer Quantenausbeute von etwa 10 % und einer Fluoreszenzlebensdauer von unter 350 ps existiert. Wird ein Farbstoffmolekül an den Nanokristall gekoppelt, besitzt die resultierende, indirekt angeregte Farbstoff-PL ein niedrigeres Antibunchingverhältnis als das Perowskit, hier wird also die Reinheit der Einzelphotonenemission durch den Energietransferprozess erhöht. Als Erklärung für diese Verbesserung des Antibunchings werden zwei Möglichkeiten angeführt: Entweder das Biexziton nimmt nicht am Energietransfer zum Farbstoff teil, oder Exziton und Biexziton werden übertragen und eine Anregung wird im Farbstoff über höhere Singulett-Zustände dissipiert. Bei zukünftigen Tieftemperaturmessungen könnte das Biexziton bei ausreichender Anregungsleistung im Spektrum isoliert und durch die Antibunchingmessung direkt als Biexziton identifiziert werden. So ließe sich eingrenzen, ob die entsprechende Linie am Energietransfer teilnimmt oder nicht.

Als weitere Messgröße, die sich durch den Energietransfer ändert, wurde die Emissionspolarisation identifiziert. Während der Nanokristall unabhängig von der Polarisation des anregenden Lasers isotrope Polarisation der Photolumineszenz aufweist, ist die über Energietransfer erzeugte Farbstofffluoreszenz linear polarisiert. Diese Änderung in der Polarisation bestätigt, dass jeweils nur ein einzelner Farbstoff angeregt wird. Dies trifft sowohl auf Raumtemperaturmessungen, als

auch auf Messungen bei tiefen Temperaturen zu.

Schließlich wurde der dem Energietransfer zu Grunde liegende Mechanismus genauerer Betrachtung unterzogen. Spektrale Messungen bei einer Temperatur von 5 K bestätigen, dass die Emissionsspektren sowohl des Nanokristalls als auch des Farbstoffes gegenüber höheren Temperaturen erheblich an Breite verlieren. Der daraus resultierende, reduzierte Überlapp zwischen dem Emissionsspektrum des Donators und dem Absorptionsspektrum des Akzeptors hat jedoch keinen Einfluss auf das Auftreten von Energietransfer. Als Möglichkeit zur Erklärung dieser Inkonsistenz mit der für FRET geforderten Resonanzbedingung wird die effiziente Erzeugung von Multiphononen im Kristallgitter des Perowskits angeführt. Die durch eine Raman-Messung bestätigten Schwingungsmoden des Materials im relevanten Energiebereich werden hauptsächlich dem A-Kation des Kristallgitters, also Formamidinium, zugeordnet. Für zukünftige Messungen wäre daher zum Vergleich der Ergebnisse die Verwendung eines Materials beispielsweise mit Cs als A-Kation interessant.

Neben Messungen bei tiefen Temperaturen, steht in der Arbeitsgruppe zukünftig auch ein Aufbau zur Messung der PL einzelner Partikel bei hohen Magnetfeldern zur Verfügung. Kürzlich zeigten Tamarat et al., dass die starke Photolumineszenz von $FAPbBr_3$-Nanokristallen auf dem Zerfall eines hellen Triplett-Zustandes basiert [223], das Anlegen eines magnetischen Feldes also die Exzitondynamik beeinflussen kann. Hier besteht somit ein weiterer Parameter zur potentiellen Beeinflussung der Photolumineszenzeigenschaften. Es stellt sich die Frage, ob sich durch Anlegen eines Magnetfeldes beispielsweise die Effizienz des Energietransfers beeinflussen lässt, ähnlich wie es bei CdSe-Nanopartikeln als Donatormaterial durch Anlegen elektrischer Felder möglich ist [52]. Diese Frage ist von Interesse, da sich organische Farbstoffe selbst meist in der Singulett-Mannigfaltigkeit befinden und daher nur begrenzt auf Magnetfelder reagieren.

Literatur

1. Maiman, T. H. Stimulated Optical Radiation in Ruby. *Nature* **187,** 493–494 (1960).
2. Feynman, R. P., Leighton, R. B. & Sands, M. L. *The Feynman lectures on physics* New millennium ed. (Basic Books, New York, 2010).
3. Morgan, B. L. & Mandel, L. Measurement of Photon Bunching in a Thermal Light Beam. *Physical Review Letters* **16,** 1012–1015 (1966).
4. Guk, I. S., Naugol'nyi, N. N. & Tarasenko, A. S. Photon statistics for the synchrotron radiation from electrons in a storage ring. *Sov. Phys.-JETP* (1976).
5. Kimble, H. J., Dagenais, M. & Mandel, L. Photon Antibunching in Resonance Fluorescence. *Physical Review Letters* **39,** 691–695 (1977).
6. Hanbury Brown, R. & Twiss, R. Q. Correlation between Photons in two Coherent Beams of Light. *Nature* **177,** 27–29 (1956).
7. Diedrich, F. & Walther, H. Nonclassical radiation of a single stored ion. *Physical Review Letters* **58,** 203–206 (1987).
8. Basché, T., Moerner, W. E., Orrit, M. & Talon, H. Photon antibunching in the fluorescence of a single dye molecule trapped in a solid. *Physical Review Letters* **69,** 1516–1519 (1992).
9. Heikal, A. A., Hess, S. T., Baird, G. S., Tsien, R. Y. & Webb, W. W. Molecular spectroscopy and dynamics of intrinsically fluorescent proteins: coral red (dsRed) and yellow (Citrine). *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **97,** 11996–12001 (2000).
10. Magde, D., Elson, E. & Webb, W. W. Thermodynamic Fluctuations in a Reacting System—Measurement by Fluorescence Correlation Spectroscopy. *Physical Review Letters* **29,** 705–708 (1972).
11. Rigler, R. & Elson, E. S. *Fluorescence correlation spectroscopy: Theory and applications* (Springer, Berlin, 2001).
12. Treussart, F., Clouqueur, A., Grossman, C. & Roch, J. F. Photon antibunching in the fluorescence of a single dye molecule embedded in a thin polymer film. *Optics Letters* **26,** 1504–1506 (2001).
13. Brouri, R., Beveratos, A., Poizat, J. P. & Grangier, P. Photon antibunching in the fluorescence of individual color centers in diamond. *Optics Letters* **25,** 1294–1296 (2000).

14. Srivastava, A., Sidler, M., Allain, A. V., Lembke, D. S., Kis, A. & Imamoğlu, A. Optically active quantum dots in monolayer WSe_2. *Nature Nanotechnology* **10,** 491–496 (2015).

15. Koperski, M., Nogajewski, K., Arora, A., Cherkez, V., Mallet, P., Veuillen, J.-Y., Marcus, J., Kossacki, P. & Potemski, M. Single photon emitters in exfoliated WSe_2 structures. *Nature Nanotechnology* **10,** 503–506 (2015).

16. Högele, A., Galland, C., Winger, M. & Imamoğlu, A. Photon antibunching in the photoluminescence spectra of a single carbon nanotube. *Physical Review Letters* **100,** 217401 (2008).

17. Kumar, P., Lee, T.-H., Mehta, A., Sumpter, B. G., Dickson, R. M. & Barnes, M. D. Photon antibunching from oriented semiconducting polymer nanostructures. *Journal of the American Chemical Society* **126,** 3376–3377 (2004).

18. Stangl, T., Wilhelm, P., Remmerssen, K., Höger, S., Vogelsang, J. & Lupton, J. M. Mesoscopic quantum emitters from deterministic aggregates of conjugated polymers. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **112,** E5560–E5566 (2015).

19. Lounis, B., Bechtel, H. A., Gerion, D., Alivisatos, P. & Moerner, W. E. Photon antibunching in single CdSe/ZnS quantum dot fluorescence. *Chemical Physics Letters* **329,** 399–404 (2000).

20. Zwiller, V., Blom, H., Jonsson, P., Panev, N., Jeppesen, S., Tsegaye, T., Goobar, E., Pistol, M.-E., Samuelson, L. & Björk, G. Single quantum dots emit single photons at a time: Antibunching experiments. *Applied Physics Letters* **78,** 2476–2478 (2001).

21. Beveratos, A., Brouri, R., Gacoin, T., Villing, A., Poizat, J.-P. & Grangier, P. Single photon quantum cryptography. *Physical Review Letters* **89,** 187901 (2002).

22. Sajid, A., Reimers, J. R. & Ford, M. J. Defect states in hexagonal boron nitride: Assignments of observed properties and prediction of properties relevant to quantum computation. *Physical Review B* **97,** 064101 (2018).

23. Orrit, M. Photon Statistics in Single Molecule Experiments. *Single Molecules* **3,** 255–265 (2002).

24. Weston, K. D., Dyck, M., Tinnefeld, P., Müller, C., Herten, D. P. & Sauer, M. Measuring the Number of Independent Emitters in Single-Molecule Fluorescence Images and Trajectories Using Coincident Photons. *Analytical Chemistry* **74,** 5342–5349 (2002).

25. Kim, J.-S., Ho, P. K. H., Greenham, N. C. & Friend, R. H. Electroluminescence emission pattern of organic light-emitting diodes: Implications for device efficiency calculations. *Journal of Applied Physics* **88,** 1073–1081 (2000).

26. Brütting, W., Frischeisen, J., Schmidt, T. D., Scholz, B. J. & Mayr, C. Device efficiency of organic light-emitting diodes: Progress by improved light outcoupling. *Physica Status Solidi (a)* **210,** 44–65 (2013).

27. Safonov, A. N., Jory, M., Matterson, B. J., Lupton, J. M., Salt, M. G., Wasey, J., Barnes, W. L. & Samuel, I. Modification of polymer light emission by lateral microstructure. *Synthetic Metals* **116,** 145–148 (2001).

28. Backlund, M. P., Lew, M. D., Backer, A. S., Sahl, S. J. & Moerner, W. E. The Role of Molecular Dipole Orientation in Single-Molecule Fluorescence Microscopy and Implications for Super-Resolution Imaging. *ChemPhysChem* **15,** 587–599 (2014).

29. Vogelsang, J., Adachi, T., Brazard, J., Vanden Bout, D. A. & Barbara, P. F. Self-assembly of highly ordered conjugated polymer aggregates with long-range energy transfer. *Nature Materials* **10,** 942–946 (2011).

30. Würsch, D., Hofmann, F. J., Eder, T., Aggarwal, A. V., Idelson, A., Höger, S., Lupton, J. M. & Vogelsang, J. Molecular Water Lilies: Orienting Single Molecules in a Polymer Film by Solvent Vapor Annealing. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **7,** 4451–4457 (2016).

31. Moerner, W. E. & Kador L. Optical detection and spectroscopy of single molecules in a solid. *Physical Review Letters* **62,** 2535–2538 (1989).

32. Barkai, E., Jung, Y. & Silbey, R. Theory of single-molecule spectroscopy: beyond the ensemble average. *Annual Review of Physical Chemistry* **55,** 457–507 (2004).

33. Seeley, A. J. A. B., Friend, R. H., Kim, J.-S. & Burroughes, J. H. Trap-assisted hole injection and quantum efficiency enhancement in poly(9,9′ dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole) polymer light-emitting diodes. *Journal of Applied Physics* **96,** 7643–7649 (2004).

34. Wang, J., Xu, L., Lee, Y.-J., de Anda Villa, M., Malko, A. V. & Hsu, J. W. P. Effects of Contact-Induced Doping on the Behaviors of Organic Photovoltaic Devices. *Nano Letters* **15,** 7627–7632 (2015).

35. Schindler, F., Lupton, J. M., Müller, J., Feldmann, J. & Scherf, U. How single conjugated polymer molecules respond to electric fields. *Nature Materials* **5,** 141–146 (2006).

36. List, E., Kim, C. H., Graupner, W., Leising, G. & Shinar, J. Singlet exciton quenching by polarons in π-conjugated wide bandgap semiconductors: a combined optical and charge transport study. *Materials Science and Engineering: B* **85,** 218–223 (2001).

37. Hofmann, F. J., Vogelsang, J. & Lupton, J. M. Impact of charge carrier injection on single-chain photophysics of conjugated polymers. *Applied Physics Letters* **108,** 263301 (2016).

38. Pope, M. & Swenberg, C. E. *Electronic processes in organic crystals and polymers* 2. ed. (Oxford Univ. Press, New York, 1999).

39. Traub, M. C., Lakhwani, G., Bolinger, J. C., Bout, D. V. & Barbara, P. F. Electronic Energy Transfer in Highly Aligned MEH-PPV Single Chains. *The Journal of Physical Chemistry B* **115,** 9941–9947 (2011).

40. Stryer, L. Fluorescence energy transfer as a spectroscopic ruler. *Annual Review of Biochemistry* **47,** 819–846 (1978).

41. Efros, A. & Efros, A. L. Interband absorption of light in a semiconductor sphere. *Sov. Phys. Semicond.* **16,** 772–775 (1982).

42. Maes, J., Balcaen, L., Drijvers, E., Zhao, Q., de Roo, J., Vantomme, A., Vanhaecke, F., Geiregat, P. & Hens, Z. Light Absorption Coefficient of $CsPbBr_3$ Perovskite Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **9,** 3093–3097 (2018).

43. Walter, P., Welcomme, E., Hallégot, P., Zaluzec, N. J., Deeb, C., Castaing, J., Veyssière, P., Bréniaux, R., Lévêque, J.-L. & Tsoucaris, G. Early use of PbS nanotechnology for an ancient hair dyeing formula. *Nano Letters* **6,** 2215–2219 (2006).

44. Murray, C. B., Norris, D. J. & Bawendi, M. G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites. *Journal of the American Chemical Society* **115,** 8706–8715 (1993).

45. Peng, X., Wickham, J. & Alivisatos, A. P. Kinetics of II-VI and III-V Colloidal Semiconductor Nanocrystal Growth: "Focusing" of Size Distributions. *Journal of the American Chemical Society* **120,** 5343–5344 (1998).

46. Carey, G. H., Abdelhady, A. L., Ning, Z., Thon, S. M., Bakr, O. M. & Sargent, E. H. Colloidal Quantum Dot Solar Cells. *Chemical Reviews* **115,** 12732–12763 (2015).

47. Alphandery, E., Walsh, L., Rakovich, Y. P., Bradley, A. L., Donegan, J. F., Gaponik, N. & Gunko, Y. K. *Highly efficient Förster resonance energy transfer between CdTe nanocrystals and two different dye molecules* in *Biophotonics Micro- and Nano-Imaging* (Hrsg. Anselmetti, D.) (SPIE, 2004), 87.

48. Clapp, A. R., Medintz, I. L., Mauro, J. M., Fisher, B. R., Bawendi, M. G. & Mattoussi, H. Fluorescence resonance energy transfer between quantum dot donors and dye-labeled protein acceptors. *Journal of the American Chemical Society* **126,** 301–310 (2004).

49. Kloepfer, J. A., Cohen, N. & Nadeau, J. L. FRET between CdSe Quantum Dots in Lipid Vesicles and Water- and Lipid-soluble Dyes. *The Journal of Physical Chemistry B* **108,** 17042–17049 (2004).

50. Rogach, A. L., Klar, T. A., Lupton, J. M., Meijerink, A. & Feldmann, J. Energy transfer with semiconductor nanocrystals. *Journal of Materials Chemistry* **19,** 1208–1221 (2009).

51. Soujon, D., Becker, K., Rogach, A. L., Feldmann, J., Weller, H., Talapin, D. V. & Lupton, J. M. Time-Resolved Förster Energy Transfer from Individual Semiconductor Nanoantennae to Single Dye Molecules. *The Journal of Physical Chemistry C* **111,** 11511–11515 (2007).

52. Becker, K., Lupton, J. M., Müller, J., Rogach, A. L., Talapin, D. V., Weller, H. & Feldmann, J. Electrical control of Förster energy transfer. *Nature Materials* **5,** 777–781 (2006).

53. Protesescu, L., Yakunin, S., Bodnarchuk, M. I., Krieg, F., Caputo, R., Hendon, C. H., Yang, R. X., Walsh, A. & Kovalenko, M. V. Nanocrystals of Cesium Lead Halide Perovskites ($CsPbX_3$, X = Cl, Br, and I): Novel Optoelectronic Materials Showing Bright Emission with Wide Color Gamut. *Nano Letters* **15,** 3692–3696 (2015).

54. Melnikau, D., Hendel, T., Linkov, P. A., Samokhvalov, P. S., Nabiev, I. R. & Rakovich, Y. P. Energy Transfer Between Single Semiconductor Quantum Dots and Organic Dye Molecules. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **232,** 1513–1526 (2018).

55. Chen, D. & Chen, X. Luminescent perovskite quantum dots: synthesis, microstructures, optical properties and applications. *Journal of Materials Chemistry C* **7,** 1413–1446 (2019).

56. Huang, H., Bodnarchuk, M. I., Kershaw, S. V., Kovalenko, M. V. & Rogach, A. L. Lead Halide Perovskite Nanocrystals in the Research Spotlight: Stability and Defect Tolerance. *ACS Energy Letters* **2,** 2071–2083 (2017).

57. Kim, Y.-H., Cho, H. & Lee, T.-W. Metal halide perovskite light emitters. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **113,** 11694–11702 (2016).

58. Shi, Z. & Jayatissa, A. H. Perovskites-Based Solar Cells: A Review of Recent Progress, Materials and Processing Methods. *Materials (Basel, Switzerland)* **11** (2018).

59. Park, N.-G. Perovskite solar cells: an emerging photovoltaic technology. *Materials Today* **18,** 65–72 (2015).

60. Hofmann, F. J., Bodnarchuk, M. I., Protesescu, L., Kovalenko, M. V., Lupton, J. M. & Vogelsang, J. Exciton Gating and Triplet Deshelving in Single Dye Molecules Excited by Perovskite Nanocrystal FRET Antennae. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **10,** 1055–1062 (2019).

61. Sharma, D. K., Hirata, S., Biju, V. & Vacha, M. Stark Effect and Environment-Induced Modulation of Emission in Single Halide Perovskite Nanocrystals. *ACS Nano* **13,** 624–632 (2019).

62. Hofmann, F. J., Bodnarchuk, M. I., Dirin, D. N., Vogelsang, J., Kovalenko, M. V. & Lupton, J. M. Energy Transfer from Perovskite Nanocrystals to Dye Molecules Does Not Occur by FRET. *Nano Letters* **19,** 8896–8902 (2019).

63. Kittel, C. & Hunklinger, S. *Einführung in die Festkörperphysik* 15., unveränd. Aufl. (Oldenbourg, München, 2013).

64. Müller, J. *Elektrische Manipulation der Lichtemission von einzelnen CdSe/CdS Nanostäbchen* Dissertation (Ludwig-Maximilians-Universität München, München, 2005).

65. Bloch, F. Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern. *Zeitschrift für Physik* **52,** 555–600 (1929).

66. Ibach, H. & Lüth, H. *Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen ; mit 18 Tafeln und 104 Übungen* 7. Aufl. (Springer, Berlin, 2009).

67. Gross, R. & Marx, A. *Festkörperphysik* (Oldenbourg, München, 2012).

68. Ekimov, A. I., Efros, A. & Onushchenko, A. A. Quantum size effect in semiconductor microcrystals. *Solid State Communications* **56,** 921–924 (1985).

69. Butkus, J., Vashishtha, P., Chen, K., Gallaher, J. K., Prasad, S. K. K., Metin, D. Z., Laufersky, G., Gaston, N., Halpert, J. E. & Hodgkiss, J. M. The Evolution of Quantum Confinement in $CsPbBr_3$ Perovskite Nanocrystals. *Chemistry of Materials* **29,** 3644–3652 (2017).

70. Efros, A. L., Rosen, M., Kuno, M., Nirmal, M., Norris, D. J. & Bawendi, M. Band-edge exciton in quantum dots of semiconductors with a degenerate valence band: Dark and bright exciton states. *Physical Review B* **54,** 4843–4856 (1996).

71. Utzat, H., Shulenberger, K. E., Achorn, O. B., Nasilowski, M., Sinclair, T. S. & Bawendi, M. G. Probing Linewidths and Biexciton Quantum Yields of Single Cesium Lead Halide Nanocrystals in Solution. *Nano Letters* **17,** 6838–6846 (2017).

72. Okrusch, M. & Matthes, S. *Mineralogie: Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde* 7., vollst. überarb., erw. und aktualisierte Aufl. (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2005).

73. Goldschmidt, V. M. US1436164 A (1922).

74. Miyake, S. & Ueda, R. On Polymorphic Change of $BaTiO_3$. *Journal of the Physical Society of Japan* **1,** 32–33 (1946).

75. Wells, H. L. Über die Cäsium- und Kalium-Bleihalogenide. *Zeitschrift für anorganische Chemie* **3,** 195–210 (1893).

76. Jena, A. K., Kulkarni, A. & Miyasaka, T. Halide Perovskite Photovoltaics: Background, Status, and Future Prospects. *Chemical Reviews* **119,** 3036–3103 (2019).

77. Manser, J. S., Christians, J. A. & Kamat, P. V. Intriguing Optoelectronic Properties of Metal Halide Perovskites. *Chemical Reviews* **116,** 12956–13008 (2016).

78. Eley, D. D. Phthalocyanines as Semiconductors. *Nature* **162,** 819 (1948).

79. Kickelbick, G. *Chemie für Ingenieure* (Pearson Studium, München, 2008).

80. Latscha, H. P., Kazmaier, U. & Klein, H. A. *Organische Chemie: Chemie-Basiswissen II* 7. Auflage (Springer Spektrum, Berlin und Heidelberg, 2016).

81. Knupfer, M. Exciton binding energies in organic semiconductors. *Applied Physics A* **77,** 623–626 (2003).

82. Sauer, M., Hofkens, J. & Enderlein, J. *Handbook of fluorescence spectroscopy and imaging: From single molecules to ensembles* (Wiley-VCH, Weinheim, 2011).

83. Kasha, M. Characterization of electronic transitions in complex molecules. *Discussions of the Faraday Society* **9,** 14 (1950).

84. Lupton, J. M. Chromophores in conjugated polymers–all straight? *ChemPhysChem* **13,** 901–907 (2012).

85. Hu, D., Yu, J., Wong, K., Bagchi, B., Rossky, P. J. & Barbara, P. F. Collapse of stiff conjugated polymers with chemical defects into ordered, cylindrical conformations. *Nature* **405,** 1030–1033 (2000).

86. Reinhold, J. *Quantentheorie der Moleküle: Eine Einführung* 2., überarb. u. erw. Auflage (Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 2004).

87. Uoyama, H., Goushi, K., Shizu, K., Nomura, H. & Adachi, C. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature* **492,** 234–238 (2012).

88. Lewis, G. N., Lipkin, D. & Magel, T. T. Reversible Photochemical Processes in Rigid Media. A Study of the Phosphorescent State. *Journal of the American Chemical Society* **63,** 3005–3018 (1941).

89. Baldo, M. A., Lamansky, S., Burrows, P. E., Thompson, M. E. & Forrest, S. R. Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence. *Applied Physics Letters* **75,** 4–6 (1999).

90. Kondakov, D. Y., Pawlik, T. D., Hatwar, T. K. & Spindler, J. P. Triplet annihilation exceeding spin statistical limit in highly efficient fluorescent organic light-emitting diodes. *Journal of Applied Physics* **106,** 124510 (2009).

91. Simon, Y. C. & Weder, C. Low-power photon upconversion through triplet–triplet annihilation in polymers. *Journal of Materials Chemistry* **22,** 20817 (2012).

92. Steiner, F., Vogelsang, J. & Lupton, J. M. Singlet-triplet annihilation limits exciton yield in poly(3-hexylthiophene). *Physical Review Letters* **112,** 137402 (2014).

93. Holleman, A. F., Wiberg, E. & Wiberg, N. *Lehrbuch der anorganischen Chemie* 102., stark umgearb. u. verb. Aufl. (de Gruyter, Berlin, 2007).

94. Keller, R. A. Excited triplet — singlet intersystem crossing. *Chemical Physics Letters* **3,** 27–29 (1969).

95. Kobayashi, S., Kikuchi, K. & Kokubun, H. Fluorescence of the antharacenes following $T_n \rightarrow T_1$ excitation studied by a double excitation method. *Chemical Physics Letters* **42,** 494–497 (1976).

96. Jaffe, H. H. & Miller, A. L. The fates of electronic excitation energy. *Journal of Chemical Education* **43,** 469 (1966).

97. Hu, D., Yao, L., Yang, B. & Ma, Y. Reverse intersystem crossing from upper triplet levels to excited singlet: a 'hot excition' path for organic light-emitting diodes. *Philosophical Transactions: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **373,** 20140318 (2015).

98. Marian, C. M., Etinski, M. & Rai-Constapel, V. Reverse intersystem crossing in rhodamines by near-infrared laser excitation. *The Journal of Physical Chemistry A* **118,** 6985–6990 (2014).

99. Reindl, S. & Penzkofer, A. Higher excited-state triplet-singlet intersystem crossing of some organic dyes. *Chemical Physics* **211,** 431–439 (1996).

100. Larkin, J. M., Donaldson, W. R., Foster, T. H. & Knox, R. S. Reverse intersystem crossing from a triplet state of rose bengal populated by sequential 532-+1064-nm laser excitation. *Chemical Physics* **244,** 319–330 (1999).

101. Redmond, R. W., Kochevar, I. E., Krieg, M., Smith, G. & McGimpsey, W. G. Excited State Relaxation in Cyanine Dyes: A Remarkably Efficient Reverse Intersystem Crossing from Upper Triplet Levels. *The Journal of Physical Chemistry A* **101,** 2773–2777 (1997).

102. Tokumura, K., Kurauchi, M. & Oyama, O. Reverse intersystem crossing from higher triplet to excited singlet in 2,2′-bipyridine-3,3′-diol phototautomer. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **81,** 151–158 (1994).

103. Kikuchi, K., Fukumura, H. & Kokubun, H. The $S_m \leftarrow T_1$ absorption spectrum of 9,10-dibromoanthracene. *Chemical Physics Letters* **123,** 226–228 (1986).

104. Sato, T., Hayashi, R., Haruta, N. & Pu, Y.-J. Fluorescence via Reverse Intersystem Crossing from Higher Triplet States in a Bisanthracene Derivative. *Scientific Reports* **7,** 4820 (2017).

105. Müller, J. G., Lupton, J. M., Feldmann, J., Lemmer, U. & Scherf, U. Ultrafast intramolecular energy transfer in single conjugated polymer chains probed by polarized single chromophore spectroscopy. *Applied Physics Letters* **84,** 1183–1185 (2004).

106. Wood, P., Samuel, I. D. W., Schrock, R. & Christensen, R. L. Conformational disorder in long polyenes. *The Journal of Chemical Physics* **115,** 10955–10963 (2001).

107. Förster, T. Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz. *Annalen der Physik* **437,** 55–75 (1948).

108. Gadella, T. W. J. *FRET and FLIM techniques* (Elsevier, Amsterdam und London, 2009).

109. Wong, K. F., Bagchi, B. & Rossky, P. J. Distance and Orientation Dependence of Excitation Transfer Rates in Conjugated Systems: Beyond the Förster Theory. *The Journal of Physical Chemistry A* **108,** 5752–5763 (2004).

110. Reynolds, J. R. & Skotheim, T. A. *Handbook of conducting polymers* 3rd ed. (CRC, Boca Raton, FL und London, 2007).

111. Barbara, P. F., Gesquiere, A. J., Park, S.-J. & Lee, Y. J. Single-molecule spectroscopy of conjugated polymers. *Accounts of Chemical Research* **38,** 602–610 (2005).

112. List, E. J. W., Kim, C.-H., Naik, A. K., Scherf, U., Leising, G., Graupner, W. & Shinar, J. Interaction of singlet excitons with polarons in wide band-gap organic semiconductors: A quantitative study. *Physical Review B* **64,** 1090 (2001).

113. Zozoulenko, I., Singh, A., Singh, S. K., Gueskine, V., Crispin, X. & Berggren, M. Polarons, Bipolarons, And Absorption Spectroscopy of PEDOT. *ACS Applied Polymer Materials* **1,** 83–94 (2019).

114. Hodgkiss, J. M., Albert-Seifried, S., Rao, A., Barker, A. J., Campbell, A. R., Marsh, R. A. & Friend, R. H. Exciton-Charge Annihilation in Organic Semiconductor Films. *Advanced Functional Materials* **22,** 1567–1577 (2012).

115. Brown, P. J., Sirringhaus, H., Harrison, M., Shkunov, M. & Friend, R. H. Optical spectroscopy of field-induced charge in self-organized high mobility poly(3-hexylthiophene). *Physical Review B* **63,** 4108 (2001).

116. Li, H., Gauthier-Houle, A., Grégoire, P., Vella, E., Silva-Acuña, C. & Bittner, E. R. Probing polaron excitation spectra in organic semiconductors by photoinduced-absorption-detected two-dimensional coherent spectroscopy. *Chemical Physics* **481,** 281–286 (2016).

117. Bout, D. A. V., Yip, W.-T., Hu, D., Fu, D.-K., Swager, T. M. & Barbara, P. F. Discrete Intensity Jumps and Intramolecular Electronic Energy Transfer in the Spectroscopy of Single Conjugated Polymer Molecules. *Science* **277,** 1074–1077 (1997).

118. Bolinger, J., Lee, K.-J., Palacios, R. E. & Barbara, P. F. Detailed Investigation of Light Induced Charge Injection into a Single Conjugated Polymer Chain. *The Journal of Physical Chemistry C* **112,** 18608–18615 (2008).

119. Dexter, D. L. A Theory of Sensitized Luminescence in Solids. *The Journal of Chemical Physics* **21,** 836–850 (1953).

120. Turro, N. J., Ramamurthy, V. & Scaiano, J. C. *Modern molecular photochemistry of organic molecules* (Univ. Science Books, Sausalito, Calif., 2010).

121. Vogelsang, J., Brazard, J., Adachi, T., Bolinger, J. C. & Barbara, P. F. Watching the annealing process one polymer chain at a time. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **50,** 2257–2261 (2011).

122. Dobrovinskaya, E. R., Lytvynov, L. A. & Pishchik, V. *Properties of Sapphire* in *Sapphire* (Hrsg. Pishchik, V., Lytvynov, L. A. & Dobrovinskaya, E. R.) (Springer US, Boston, MA, 2009), 55–176.

123. Mouhamad, Y., Mokarian-Tabari, P., Clarke, N., Jones, R. A. L. & Geoghegan, M. Dynamics of polymer film formation during spin coating. *Journal of Applied Physics* **116,** 123513 (2014).

124. Miller, S., Fanchini, G., Lin, Y.-Y., Li, C., Chen, C.-W., Su, W.-F. & Chhowalla, M. Investigation of nanoscale morphological changes in organic photovoltaics during solvent vapor annealing. *Journal of Materials Chemistry* **18,** 306–312 (2008).

125. Bolinger, J. C., Traub, M. C., Adachi, T. & Barbara, P. F. Ultralong-range polaron-induced quenching of excitons in isolated conjugated polymers. *Science* **331,** 565–567 (2011).

126. Hofmann, F. J. *Spektroskopische Auflösung der Photophysik einzelner konjugierter Polymere durch teilweise Deaktivierung ihrer Fluoreszenz* Masterarbeit (Universität Regensburg, Regensburg, 2014).

127. Becker, W. *Advanced time correlated single photon counting techniques* (Springer, Berlin, Heidelberg und New York, NY, 2005).

128. Demas, J. *Excited State Lifetime Measurements* (Elsevier Science, Oxford, 1983).

129. Mangum, B. D., Ghosh, Y., Hollingsworth, J. A. & Htoon, H. Disentangling the effects of clustering and multi-exciton emission in second-order photon correlation experiments. *Optics Express* **21,** 7419–7426 (2013).

130. Yip, W.-T., Hu, D., Yu, J., Vanden Bout, D. A. & Barbara, P. F. Classifying the Photophysical Dynamics of Single- and Multiple-Chromophoric Molecules by Single Molecule Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry A* **102,** 7564–7575 (1998).

131. Becker, K., Da Como, E., Feldmann, J., Scheliga, F., Csanyi, E. T., Tretiak, S. & Lupton, J. M. How chromophore shape determines the spectroscopy of phenylene-vinylenes: origin of spectral broadening in the absence of aggregation. *The Journal of Physical Chemistry B* **112,** 4859–4864 (2008).

132. Adachi, T., Lakhwani, G., Traub, M. C., Ono, R. J., Bielawski, C. W., Barbara, P. F. & Vanden Bout, D. A. Conformational effect on energy transfer in single polythiophene chains. *The Journal of Physical Chemistry B* **116,** 9866–9872 (2012).

133. Camacho, R., Täuber, D. & Scheblykin, I. G. Fluorescence Anisotropy Reloaded-Emerging Polarization Microscopy Methods for Assessing Chromophores' Organization and Excitation Energy Transfer in Single Molecules, Particles, Films, and Beyond. *Advanced Materials* **31,** 1805671 (2019).

134. Aggarwal, A. V., Thiessen, A., Idelson, A., Kalle, D., Würsch, D., Stangl, T., Steiner, F., Jester, S.-S., Vogelsang, J., Höger, S. & Lupton, J. M. Fluctuating exciton localization in giant π-conjugated spoked-wheel macrocycles. *Nature Chemistry* **5,** 964–970 (2013).

135. Burroughes, J. H., Bradley, D. D. C., Brown, A. R., Marks, R. N., Mackay, K., Friend, R. H., Burns, P. L. & Holmes, A. B. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature* **347,** 539–541 (1990).

136. Hu, D., Yu, J. & Barbara, P. F. Single-Molecule Spectroscopy of the Conjugated Polymer MEH-PPV. *Journal of the American Chemical Society* **121,** 6936–6937 (1999).

137. Ebihara, Y. & Vacha, M. Relating conformation and photophysics in single MEH-PPV chains. *The Journal of Physical Chemistry B* **112,** 12575–12578 (2008).

138. Nguyen, T.-Q., Yee, R. Y. & Schwartz, B. J. Solution processing of conjugated polymers: the effects of polymer solubility on the morphology and electronic properties of semiconducting polymer films. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **144,** 21–30 (2001).

139. Masuo, S., Tanaka, T., Machida, S. & Itaya, A. Influence of molecular weight and conformation on single-photon emission from isolated conjugated polymer chains. *Applied Physics Letters* **92,** 233114 (2008).

140. Masuo, S., Tanaka, T., Murakami, T., Masuhara, A., Machida, S., Kasai, H., Oikawa, H. & Itaya, A. Single-photon emission from a single nanoparticle consisting of a single conjugated polymer chain. *Synthetic Metals* **159,** 805–808 (2009).

141. Koutselas, I. B., Ducasse, L. & Papavassiliou, G. C. Electronic properties of three- and low-dimensional semiconducting materials with Pb halide and Sn halide units. *Journal of Physics: Condensed Matter* **8,** 1217–1227 (1996).

142. Indari, E. D., Wungu, T. D. K. & Hidayat, R. Ab-Initio Calculation of Electronic Structure of Lead Halide Perovskites with Formamidinium Cation as an Active Material for Perovskite Solar Cells. *Journal of Physics: Conference Series* **877,** 012054 (2017).

143. Borriello, I., Cantele, G. & Ninno, D. Ab initio investigation of hybrid organic-inorganic perovskites based on tin halides. *Physical Review B* **77,** 29 (2008).

144. Eperon, G. E., Stranks, S. D., Menelaou, C., Johnston, M. B., Herz, L. M. & Snaith, H. J. Formamidinium lead trihalide: a broadly tunable perovskite for efficient planar heterojunction solar cells. *Energy & Environmental Science* **7,** 982 (2014).

145. Doja, M. Q. The Cyanine Dyes. *Chemical Reviews* **11,** 273–321 (1932).

146. Mishra, A., Behera, R. K., Behera, P. K., Mishra, B. K. & Behera, G. B. Cyanines during the 1990s: A Review. *Chemical Reviews* **100,** 1973–2012 (2000).

147. Fei, X. & Gu, Y. Progress in modifications and applications of fluorescent dye probe. *Progress in Natural Science* **19,** 1–7 (2009).

148. Ernst, L. A., Gupta, R. K., Mujumdar, R. B. & Waggoner, A. S. Cyanine dye labeling reagents for sulfhydryl groups. *Cytometry* **10,** 3–10 (1989).

149. Shalhoub, G. M. Visible Spectra Conjugated Dyes: Integrating Quantum Chemical Concepts with Experimental Data. *Journal of Chemical Education* **74,** 1317 (1997).

150. Backlund, M. P., Lew, M. D., Backer, A. S., Sahl, S. J., Grover, G., Agrawal, A., Piestun, R. & Moerner, W. E. Simultaneous, accurate measurement of the 3D position and orientation of single molecules. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **109,** 19087–19092 (2012).

151. Mortensen, K. I., Churchman, L. S., Spudich, J. A. & Flyvbjerg, H. Optimized localization analysis for single-molecule tracking and super-resolution microscopy. *Nature Methods* **7,** 377–381 (2010).

152. Ruckstuhl, T., Enderlein, J., Jung, S. & Seeger, S. Forbidden light detection from single molecules. *Analytical Chemistry* **72,** 2117–2123 (2000).

153. Haase, M., Hübner, C. G., Reuther, E., Herrmann, A., Müllen, K. & Basché, T. Exponential and Power-Law Kinetics in Single-Molecule Fluorescence Intermittency. *The Journal of Physical Chemistry B* **108,** 10445–10450 (2004).

154. Brûlet, A., Boué, F., Menelle, A. & Cotton, J. P. Conformation of Polystyrene Chain in Ultrathin Films Obtained by Spin Coating. *Macromolecules* **33,** 997–1001 (2000).

155. Franke, E. K. & Birnie, D. P. Fibre orientation during spin coating of composite solutions. *Journal of Materials Science Letters* **14,** 1807–1809 (1995).

156. Lin, H., Tabaei, S. R., Thomsson, D., Mirzov, O., Larsson, P.-O. & Scheblykin, I. G. Fluorescence blinking, exciton dynamics, and energy transfer domains in single conjugated polymer chains. *Journal of the American Chemical Society* **130,** 7042–7051 (2008).

157. Hübner, C. G., Zumofen, G., Renn, A., Herrmann, A., Müllen, K. & Basché, T. Photon antibunching and collective effects in the fluorescence of single bichromophoric molecules. *Physical Review Letters* **91,** 093903 (2003).

158. Bolinger, J. C., Fradkin, L., Lee, K.-J., Palacios, R. E. & Barbara, P. F. Light-assisted deep-trapping of holes in conjugated polymers. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **106,** 1342–1346 (2009).

159. Yu, J., Hu, D. & Barbara, P. F. Unmasking electronic energy transfer of conjugated polymers by suppression of O_2 quenching. *Science* **289,** 1327–1330 (2000).

160. Lim, T.-S., Hsiang, J.-C., White, J. D., Hsu, J. H., Fan, Y. L., Lin, K. F. & Fann, W. S. Single short-chain conjugated polymer studied with optical spectroscopy: A donor-accepter system. *Physical Review B* **75,** 165204 (2007).

161. Protesescu, L., Yakunin, S., Bodnarchuk, M. I., Bertolotti, F., Masciocchi, N., Guagliardi, A. & Kovalenko, M. V. Monodisperse Formamidinium Lead Bromide Nanocrystals with Bright and Stable Green Photoluminescence. *Journal of the American Chemical Society* **138,** 14202–14205 (2016).

162. Rainò, G., Landuyt, A., Krieg, F., Bernasconi, C., Ochsenbein, S. T., Dirin, D. N., Bodnarchuk, M. I. & Kovalenko, M. V. Underestimated Effect of a Polymer Matrix on the Light Emission of Single $CsPbBr_3$ Nanocrystals. *Nano Letters* **19,** 3648–3653 (2019).

163. Casas Espínola, J. L. & Hernández Contreras, X. A. Effect of dielectric constant on emission of CdSe quantum dots. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **28,** 7132–7138 (2017).

164. Miloszewski, J. M., Walsh, T. & Tomić, S. Influence of dielectric environment on exciton and bi-exciton properties in colloidal, type II quantum dots. *Journal of Physics: Conference Series* **609,** 012003 (2015).

165. Giannini, V., Fernández-Domínguez, A. I., Heck, S. C. & Maier, S. A. Plasmonic nanoantennas: fundamentals and their use in controlling the radiative properties of nanoemitters. *Chemical Reviews* **111,** 3888–3912 (2011).

166. Ambrose, W. P., Basché, T. & Moerner, W. E. Detection and spectroscopy of single pentacene molecules in a *p*–terphenyl crystal by means of fluorescence excitation. *Annalen der Physik* **95,** 7150–7163 (1991).

167. Cho, H., Kim, Y.-H., Wolf, C., Lee, H.-D. & Lee, T.-W. Improving the Stability of Metal Halide Perovskite Materials and Light-Emitting Diodes. *Advanced Materials* **30,** 1704587 (2018).

168. Wu, B., Yuan, H., Xu, Q., Steele, J. A., Giovanni, D., Puech, P., Fu, J., Ng, Y. F., Jamaludin, N. F., Solanki, A., Mhaisalkar, S., Mathews, N., Roeffaers, M. B. J., Grätzel, M., Hofkens, J. & Sum, T. C. Indirect tail states formation by thermal-induced polar fluctuations in halide perovskites. *Nature Communications* **10,** 484 (2019).

169. Li, J., Gan, L., Fang, Z., He, H. & Ye, Z. Bright Tail States in Blue-Emitting Ultrasmall Perovskite Quantum Dots. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **8,** 6002–6008 (2017).

170. Li, B., Huang, H., Zhang, G., Yang, C., Guo, W., Chen, R., Qin, C., Gao, Y., Biju, V. P., Rogach, A. L., Xiao, L. & Jia, S. Excitons and Biexciton Dynamics in Single $CsPbBr_3$ Perovskite Quantum Dots. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **9,** 6934–6940 (2018).

171. Galland, C., Ghosh, Y., Steinbrück, A., Sykora, M., Hollingsworth, J. A., Klimov, V. I. & Htoon, H. Two types of luminescence blinking revealed by spectroelectrochemistry of single quantum dots. *Nature* **479,** 203–207 (2011).

172. Klimov, V. I. Multicarrier Interactions in Semiconductor Nanocrystals in Relation to the Phenomena of Auger Recombination and Carrier Multiplication. *Annual Review of Condensed Matter Physics* **5,** 285–316 (2014).

173. Kim, T., Jung, S. I., Ham, S., Chung, H. & Kim, D. Elucidation of Photoluminescence Blinking Mechanism and Multiexciton Dynamics in Hybrid Organic-Inorganic Perovskite Quantum Dots. *Small* **15,** 1900355 (2019).

174. Klimov, Mikhailovsky, McBranch, Leatherdale & Bawendi. Quantization of multiparticle auger rates in semiconductor quantum dots. *Science* **287,** 1011–1013 (2000).

175. Gibson, N. A., Koscher, B. A., Alivisatos, A. P. & Leone, S. R. Excitation Intensity Dependence of Photoluminescence Blinking in $CsPbBr_3$ Perovskite Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry C* **122,** 12106–12113 (2018).

176. Bimberg, D. *Semiconductor Nanostructures* (Springer, Berlin, 2010).

177. Trinh, C. T., Minh, D. N., Ahn, K. J., Kang, Y. & Lee, K.-G. Organic–Inorganic $FAPbBr_3$ Perovskite Quantum Dots as a Quantum Light Source: Single-Photon Emission and Blinking Behaviors. *ACS Photonics* **5,** 4937–4943 (2018).

178. Tang, J. & Marcus, R. A. Mechanisms of fluorescence blinking in semiconductor nanocrystal quantum dots. *The Journal of Chemical Physics* **123,** 054704 (2005).

179. *Fluorescence-based biosensors: From concepts to applications* 1. ed. (Hrsg. Morris, M. C.) (Elsevier Acad. Press, Amsterdam, 2013).

180. Barford, W. *Electronic and Optical Properties of Conjugated Polymers* (Oxford Univ Pr, 2009).

181. Lu, W.-G., Wu, X.-G., Huang, S., Wang, L., Zhou, Q., Zou, B., Zhong, H. & Wang, Y. Strong Polarized Photoluminescence from Stretched Perovskite-Nanocrystal-Embedded Polymer Composite Films. *Advanced Optical Materials* **5,** 1700594 (2017).

182. Peng, X., Manna, L., Yang, W., Wickham, J., Scher, E., Kadavanich, A. & Alivisatos, A. P. Shape control of CdSe nanocrystals. *Nature* **404,** 59–61 (2000).

183. Hu, J., Li, L., Yang, W., Manna, L., Wang, L. & Alivisatos, A. P. Linearly polarized emission from colloidal semiconductor quantum rods. *Science* **292,** 2060–2063 (2001).

184. Ghosh, S., Chizhik, A. M., Yang, G., Karedla, N., Gregor, I., Oron, D., Weiss, S., Enderlein, J. & Chizhik, A. I. Excitation and Emission Transition Dipoles of Type-II Semiconductor Nanorods. *Nano Letters* **19,** 1695–1700 (2019).

185. Täuber, D., Dobrovolsky, A., Camacho, R. & Scheblykin, I. G. Exploring the Electronic Band Structure of Organometal Halide Perovskite via Photoluminescence Anisotropy of Individual Nanocrystals. *Nano Letters* **16,** 5087–5094 (2016).

186. Raja, S. N., Bekenstein, Y., Koc, M. A., Fischer, S., Zhang, D., Lin, L., Ritchie, R. O., Yang, P. & Alivisatos, A. P. Encapsulation of Perovskite Nanocrystals into Macroscale Polymer Matrices: Enhanced Stability and Polarization. *ACS Applied Materials & Interfaces* **8,** 35523–35533 (2016).

187. Wang, D., Wu, D., Di Dong, Chen, W., Hao, J., Qin, J., Xu, B., Wang, K. & Sun, X. Polarized emission from $CsPbX_3$ perovskite quantum dots. *Nanoscale* **8,** 11565–11570 (2016).

188. Tang, J., Lee, D.-H., Yeh, Y.-C. & Yuan, C.-T. Short-time power-law blinking statistics of single quantum dots and a test of the diffusion-controlled electron transfer model. *The Journal of Chemical Physics* **131,** 064506 (2009).

189. Hoogenboom, J. P., Hernando, J., van Dijk, E. M. H. P., van Hulst, N. F. & García-Parajó, M. F. Power-law blinking in the fluorescence of single organic molecules. *ChemPhysChem* **8,** 823–833 (2007).

190. Bradac, C., Gaebel, T., Naidoo, N., Sellars, M. J., Twamley, J., Brown, L. J., Barnard, A. S., Plakhotnik, T., Zvyagin, A. V. & Rabeau, J. R. Observation and control of blinking nitrogen-vacancy centres in discrete nanodiamonds. *Nature Nanotechnology* **5,** 345–349 (2010).

191. Auer, J. *Magnetresonanz- und Korrelationsmessungen an Stickstoff-Fehlstellen-Zentren in Nanodiamanten* Masterarbeit (Universität Regensburg, Regensburg, 2016).

192. Jia, K., Wan, Y., Xia, A., Li, S., Gong, F. & Yang, G. Characterization of photoinduced isomerization and intersystem crossing of the cyanine dye Cy3. *The Journal of Physical Chemistry A* **111,** 1593–1597 (2007).

193. Chibisov, A. K., Zakharova, G. V., Goerner, H., Sogulyaev, Y. A., Mushkalo, I. L. & Tolmachev, A. I. Photorelaxation Processes in Covalently Linked Indocarbocyanine and Thiacarbocyanine Dyes. *The Journal of Physical Chemistry* **99,** 886–893 (1995).

194. Wilkinson, F., McGarvey, D. J. & Olea, A. F. Factors governing the efficiency of singlet oxygen production during oxygen quenching of singlet and triplet states of anthracene derivatives in cyclohexane solution. *Journal of the American Chemical Society* **115,** 12144–12151 (1993).

195. Shulenberger, K. E., Ashner, M. N., Ha, S. K., Krieg, F., Kovalenko, M. V., Tisdale, W. A. & Bawendi, M. G. Setting an Upper Bound to the Biexciton Binding Energy in $CsPbBr_3$ Perovskite Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **10,** 5680–5686 (2019).

196. Park, Y.-S., Guo, S., Makarov, N. S. & Klimov, V. I. Room Temperature Single-Photon Emission from Individual Perovskite Quantum Dots. *ACS Nano* **9,** 10386–10393 (2015).

197. Nair, G., Zhao, J. & Bawendi, M. G. Biexciton quantum yield of single semiconductor nanocrystals from photon statistics. *Nano Letters* **11,** 1136–1140 (2011).

198. Zhang, L., Yu, Y.-J., Chen, L.-G., Luo, Y., Yang, B., Kong, F.-F., Chen, G., Zhang, Y., Zhang, Q., Luo, Y., Yang, J.-L., Dong, Z.-C. & Hou, J. G. Electrically driven single-photon emission from an isolated single molecule. *Nature Communications* **8,** 580 (2017).

199. Huang, X., Xu, Q., Zhang, C., Wang, X. & Xiao, M. Energy Transfer of Biexcitons in a Single Semiconductor Nanocrystal. *Nano Letters* **16,** 2492–2496 (2016).

200. Güttler, F., Irngartinger, T., Plakhotnik, T., Renn, A. & Wild, U. P. Fluorescence microscopy of single molecules. *Chemical Physics Letters* **217,** 393–397 (1994).

201. Basché, T. Single Molecule Spectroscopy: Methodological Developments and Experiments at Low Temperature. *Single Molecules* **2,** 237–240 (2001).

202. Plakhotnika, T., Moerner, W. E., Irngartinger, T. & Wild, U. P. Single Molecule Spectroscopy in Shpol'skii Matrices. *CHIMIA International Journal for Chemistry* **48,** 31–32 (1994).

203. Tchénio, P., Myers, A. B. & Moerner, W. E. Optical studies of single terrylene molecules in polyethylene. *Journal of Luminescence* **56,** 1–14 (1993).

204. Yu, Y.-J., Kim, K. S., Nam, J., Kwon, S. R., Byun, H., Lee, K., Ryou, J.-H., Dupuis, R. D., Kim, J., Ahn, G., Ryu, S., Ryu, M.-Y. & Kim, J. S. Temperature-dependent resonance energy transfer from semiconductor quantum wells to graphene. *Nano Letters* **15,** 896–902 (2015).

205. Pfingsten, O., Klein, J., Protesescu, L., Bodnarchuk, M. I., Kovalenko, M. V. & Bacher, G. Phonon Interaction and Phase Transition in Single Formamidinium Lead Bromide Quantum Dots. *Nano Letters* **18,** 4440–4446 (2018).

206. Heitz, R., Mukhametzhanov, I., Stier, O., Madhukar, A. & Bimberg, D. Enhanced Polar Exciton-LO-Phonon Interaction in Quantum Dots. *Physical Review Letters* **83,** 4654–4657 (1999).

207. Robinson, H. D. & Goldberg, B. B. Light-induced spectral diffusion in single self-assembled quantum dots. *Physical Review B* **61,** R5086–R5089 (2000).

208. Sun, Y.-N., Zou, Y., Chen, G., Tang, J.-S., Ni, H.-Q., Li, M.-F., Zha, G.-W., Niu, Z.-C., Han, Y.-J., Li, C.-F. & Guo, G.-C. Measurement of the inhomogeneous broadening of a bi-exciton state in a quantum dot using Franson-type nonlocal interference. *Optics Express* **25,** 1778–1788 (2017).

209. Fu, M., Tamarat, P., Trebbia, J.-B., Bodnarchuk, M. I., Kovalenko, M. V., Even, J. & Lounis, B. Unraveling exciton-phonon coupling in individual $FAPbI_3$ nanocrystals emitting near-infrared single photons. *Nature Communications* **9,** 3318 (2018).

210. Naumov, A. V. Low-temperature spectroscopy of organic molecules in solid matrices: from the Shpol'skii effect to laser luminescent spectromicroscopy for all effectively emitting single molecules. *Physics-Uspekhi* **56,** 605–622 (2013).

211. Kiraz, A., Ehrl, M., Bräuchle, C. & Zumbusch, A. Low temperature single molecule spectroscopy using vibronic excitation and dispersed fluorescence detection. *The Journal of Chemical Physics* **118,** 10821–10824 (2003).

212. Iaru, C. M., Geuchies, J. J., Koenraad, P. M., Vanmaekelbergh, D. & Silov, A. Y. Strong Carrier-Phonon Coupling in Lead Halide Perovskite Nanocrystals. *ACS Nano* **11,** 11024–11030 (2017).

213. Kowerko, D., Schuster, J., Amecke, N., Abdel-Mottaleb, M., Dobrawa, R., Würthner, F. & von Borczyskowski, C. FRET and ligand related NON-FRET processes in single quantum dot-perylene bisimide assemblies. *Physical Chemistry Chemical Physics : PCCP* **12,** 4112–4123 (2010).

214. Stupak, A. P., Blaudeck, T., Zenkevich, E. I., Krause, S. & von Borczyskowski, C. The nature of non-FRET photoluminescence quenching in nanoassemblies from semiconductor quantum dots and dye molecules. *Physical Chemistry Chemical Physics : PCCP* **20,** 18579–18600 (2018).

215. van Uitert, L. G. & Johnson, L. F. Energy Transfer Between Rare–Earth Ions. *The Journal of Chemical Physics* **44,** 3514–3522 (1966).

216. Vuojola, J., Hyppänen, I., Nummela, M., Kankare, J. & Soukka, T. Distance and temperature dependency in nonoverlapping and conventional Förster resonance energy-transfer. *The Journal of Physical Chemistry B* **115,** 13685–13694 (2011).

217. Vuojola, J., Lamminmäki, U. & Soukka, T. Resonance energy transfer from lanthanide chelates to overlapping and nonoverlapping fluorescent protein acceptors. *Analytical Chemistry* **81,** 5033–5038 (2009).

218. Wang, L., Wang, K. & Zou, B. Pressure-Induced Structural and Optical Properties of Organometal Halide Perovskite-Based Formamidinium Lead Bromide. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **7,** 2556–2562 (2016).

219. Steele, J. A., Puech, P., Keshavarz, M., Yang, R., Banerjee, S., Debroye, E., Kim, C. W., Yuan, H., Heo, N. H., Vanacken, J., Walsh, A., Hofkens, J. & Roeffaers, M. B. J. Giant Electron–Phonon Coupling and Deep Conduction Band Resonance in Metal Halide Double Perovskite. *ACS Nano* **12,** 8081–8090 (2018).

220. Franzl, T., Klar, T. A., Schietinger, S., Rogach, A. L. & Feldmann, J. Exciton Recycling in Graded Gap Nanocrystal Structures. *Nano Letters* **4,** 1599–1603 (2004).

221. Kühlbrandt, W. Many wheels make light work. *Nature* **374,** 497–498 (1995).

222. Berggren, M., Dodabalapur, A., Slusher, R. E. & Bao, Z. Light amplification in organic thin films using cascade energy transfer. *Nature* **389,** 466–469 (1997).

223. Tamarat, P., Bodnarchuk, M. I., Trebbia, J.-B., Erni, R., Kovalenko, M. V., Even, J. & Lounis, B. The ground exciton state of formamidinium lead bromide perovskite nanocrystals is a singlet dark state. *Nature Materials* **18,** 717–724 (2019).

Anhang A

Anpassung der Zerfallskurve des Akzeptors

Der Zerfallswahrscheinlichkeit eines isolierten Zwei-Niveau-Systems, das hier jeweils als Modell für den Donator und den Akzeptor verwendet wird, folgt einer Exponentialfunktion:

$$P(t) = \frac{1}{\tau} \exp(-\frac{t}{\tau}) \tag{A.1}$$

Hier entspricht τ der Lebensdauer des angeregten Zustandes. Bestimmt werden soll die Wahrscheinlichkeit, dass in einem Donator-Akzeptor-Paar zum Zeitpunkt t Emission des Akzeptors stattfindet. Diese ist das Produkt aus der Wahrscheinlichkeit, dass der Donator zu einem Zeitpunkt t_0 mit $0 < t_0 < t$ und der Akzeptor zum Zeitpunkt t, also $t - t_0$ Zeiteinheiten nach dem Übergang des Donators in den Grundzustand, zerfällt, integriert über alle möglichen t_0:

$$P^*(t) = \frac{1}{\tau_\mathrm{d}\tau_\mathrm{a}} \int_0^t \exp(-\frac{t_0}{\tau_\mathrm{d}}) \cdot \exp(-\frac{t-t_0}{\tau_\mathrm{a}}) \mathrm{dt}_0. \tag{A.2}$$

Hier entspricht τ_d der Lebensdauer des Donators unter Akzeptoreinfluss und τ_a der intrinsischen Lebensdauer des Akzeptors. Es ergibt sich

$$P^*(t) = \frac{1}{\tau_\mathrm{d}\tau_\mathrm{a}} \left[\exp(-\frac{t_0}{\tau_\mathrm{d}} - \frac{t}{\tau_\mathrm{a}} + \frac{t_0}{\tau_\mathrm{a}})\right]_0^t = \frac{1}{\tau_\mathrm{d} - \tau_\mathrm{a}} \cdot \left(\exp(\frac{-t}{\tau_\mathrm{d}}) - \exp(\frac{-t}{\tau_\mathrm{a}})\right). \tag{A.3}$$

Bis auf eine multiplikative Konstante lässt sich eine gemessene Zerfallskurve also durch Gleichung A.3 angepasst werden. Ist τ_d aus separater Messung bekannt, lässt sich also τ_a bestimmen.

Anhang B

Automatisierte Zählung von Fluoreszenzpunkten in Weitfeldbildern

Der Algorithmus zur Identifizierung und Zählung von lumineszenten Punkten wurde von Dr. Sebastian Bange in Mathematica implementiert. Das Vorgehen wird anhand einer Zeichnung veranschaulicht, die das Signal entlang einer Bildzeile des Kamerabildes repräsentiert. Abbildung B.1a zeigt eine solche, nicht hintergrundkorrigierte Bildzeile mit drei Lumineszenzpunkten und Signalhintergrund. Um inhomogene Laserausleuchtung darzustellen, ist das Signal in der Mitte höher dargestellt als in den Randbereichen. Qualitative Zeichnungen veranschaulichen das weitere Vorgehen zur Hintergrundbestimmung und Punkterkennung.

1. Zunächst wird ein Hintergrundniveau definiert. Dies geschieht nach Kapur et al.[1] mittels einer entropiebasierten Segmentierung des Originalbildes B.1a in Hintergrundbereiche und in Bereiche mit Photolumineszenz. Der Mittelwert der Intensität aus den Bildbereichen, die dem Hintergrund zugeordnet werden, wird als Hintergrundniveau definiert.

2. Im zweiten Schritt wird das Bild mit einer Gaußfunktion gefaltet, so dass sich ein verschmiertes Abbild des Signals ergibt (siehe B.1b).

3. Nun wird dieses verschmierte Bild vom ursprünglichen Signal abgezogen. So ergibt sich ein erstes, grob hintergrundkorrigiertes Bild, in dem die Fluoreszenzpunkte noch sichtbar sind (siehe Abbildung B.1c).

4. In diesem neuen Bild wird nun die vierfache Standardabweichung des im ersten Schritt bestimmten Hintergrundes als Grenze verwendet, um das Bild zu binarisieren. Intensitätswerte über dieser Grenze entsprechen 1, Intensitätswerte unterhalb dieser Grenze 0. In einem weiteren Schritt werden die hellen Bereiche erweitert, indem um jeden hellen Pixel eine Matrix von

[1] Kapur, J. N., Sahoo, P. K. & Wong, A. K. C. A new method for gray-level picture thresholding using the entropy of the histogram. *Signal Process.* **2**, 223-237 (1980).

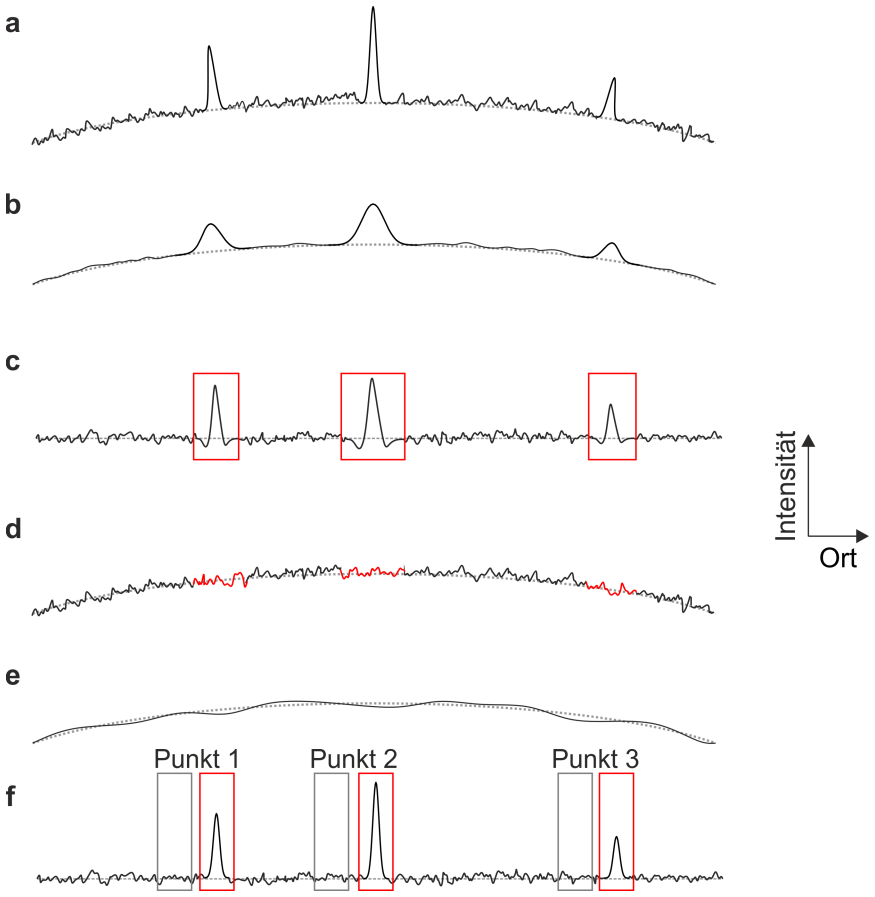


ABBILDUNG B.1: Zeichnungen zur qualitativen Darstellung des Vorgehens bei der Hintergrundkorrektur und Zählung von Lumineszenzpunkten aus Weitfeldbildern.

3x3 Pixeln ebenfalls den hellen Pixeln zugeordnet wird (markiert durch rote Kästen in Abbildung B.1c).

5. Die im letzten Schritt als helle Bereiche definierten Bildteile werden im Originalbild ausgeschnitten und durch Werte ersetzt, die den Werten in der unmittelbaren Umgebung ähneln. Dies geschieht durch einen Inpainting-Algorithmus (siehe Abbildung B.1d).

6. Das so entstandene Bild wird abermals mit einer Gaußfunktion gefaltet, um den finalen Signalhintergrund zu bestimmen. Das Ergebnis ist in Abbildung B.1e dargestellt. Das korrigierte Bild ergibt sich durch Subtraktion dieses Hintergrundes vom Originalbild (siehe Abbildung B.1f).

7. Zum Finden von Punkten wird anhand des korrigierten Bildes erneut das Hintergrundniveau bestimmt. Dies geschieht wieder anhand der Methode nach Kapur. Als lumineszierender Punkt wird nun ein Bildbereich erkannt, in dem das Signal höher ist als die Summe aus dem mittleren Hintergrund und dem fünffachen von dessen Standardabweichung.

8. Um die Intensität eines gefundenen Photolumineszenzpunktes zu berechnen, werden alle Pixelwerte innerhalb eines Quadrates definierter Größe um den Punkt addiert (rote Markierung in Abbildung B.1f). In der Nähe des Punktes wird ein weiteres Quadrat gesucht, in dem keine Lumineszenzpunkte vorliegen (graue Markierung). Die Helligkeit in diesem zweiten Quadrat wird als Signalhintergrund von der Intensität des Lumineszenzpunktes abgezogen, um dessen hintergrundbereinigte PL zu berechnen.

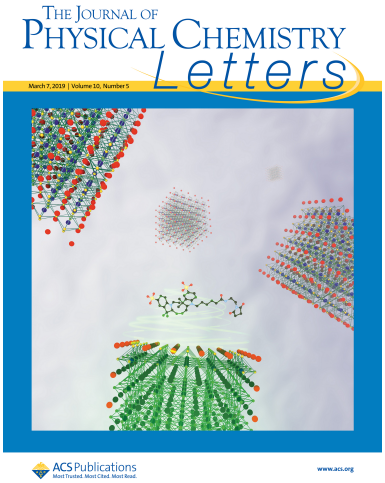
Publikationsliste

1. Hofmann, F. J., Vogelsang, J. & Lupton, J. M. Impact of charge carrier injection on single-chain photophysics of conjugated polymers. *Appl. Phys. Lett.* **108,** 263301 (2016).

2. Würsch, D., Hofmann, F. J., Eder, T., Aggarwal, A. V., Idelson, A., Höger, S., Lupton, J. M. & Vogelsang, J. Molecular Water Lilies: Orienting Single Molecules in a Polymer Film by Solvent Vapor Annealing. *J. Phys. Chem. Lett.* **7,** 4451-4457 (2016).

3. Puchert, R. P., Steiner, F., Plechinger, G., Hofmann, F. J., Caspers, I., Kirschner, J., Nagler, P., Chernikov, A., Schüller, C., Korn, T., Vogelsang, J., Bange, S. & Lupton, J. M. Spectral focusing of broadband silver electroluminescence in nanoscopic FRET-LEDs. *Nature Nanotechnology* **12,** 637-641 (2017).

4. Hofmann, F. J., Bodnarchuk, M. I., Protesescu, L., Kovalenko, M. V., Lupton, J. M. & Vogelsang, J. Exciton Gating and Triplet Deshelving in Single Dye Molecules Excited by Perovskite Nanocrystal FRET Antennae. *J. Phys. Chem. Lett.* **10,** 1055-1062 (2019).



5. Hofmann, F. J., Bodnarchuk, M. I., Dirin, D. N., Vogelsang, J., Kovalenko, M. V. & Lupton, J. M. Energy Transfer from Perovskite Nanocrystals to Dye Molecules Does Not Occur by FRET. *Nano Letters* **19,** 8896-8902 (2019).

Danksagung

Allem voran möchte ich mich bei Prof. Dr. John Lupton für die Möglichkeit bedanken, meine Promotion in seiner Arbeitsgruppe anzufertigen. Er gewährte stets die nötige Freiheit, den eigenen Forschungsinteressen nachzugehen und stand trotzdem immer mit Rat in allen wissenschaftlichen Belangen zur Seite. Auch für die Gelegenheit, an Konferenzen teilzunehmen, möchte ich mich herzlich bei ihm bedanken. Nicht weniger möchte ich mich bei PD Dr. Jan Vogelsang bedanken. Auch seine Betreuung und die vielen Diskussionen haben entscheidend zu dieser Arbeit beigetragen.

Den weiteren Mitgliedern des Prüfungsausschusses, Prof. Patrick Nürnberger, PD Andrea Donarini und Prof. Josef Zweck, bin ich für ihre Bereitschaft, meine Arbeit innerhalb recht kurzer Zeit zu begutachten, zu großem Dank verpflichtet.

Dr. Sebastian Bange danke ich für seine große Hilfsbereitschaft bei allen Belangen im Zusammenhang mit Messaufbauten und dem Programmieren von Auswertesoftware sowie von Simulationen. Sein Bestreben, stets die optimale Lösung für ein Problem zu finden, hat mich immer wieder beeindruckt.

Für die Versorgung mit Perowskitproben möchte ich Prof. Maksym Kovalenko und seinem Team an der ETH Zürich danken. Des Weiteren gilt mein Dank Prof. Sigurd Höger sowie Dr. Vikas Aggarwal von der Universität Bonn für die Synthese der Ringmoleküle.

Der vorangegangenen Doktorandengeneration, Dr. Thomas Stangl, Dominik Würsch und Dr. Florian Steiner gilt mein Dank für ihre Hilfe vor allem in der Anfangsphase meiner Zeit am Lehrstuhl. Sie vermittelten mir alles, was für die Arbeit im Labor und für die Datenauswertungen notwendig war.

Ein sehr herzliches Dankeschön möchte ich meinen Bürokollegen aussprechen. Den Gesprächen mit Philipp Wilhelm verdanke ich unzählige Einsichten über alles, was mit unserem Forschungsfeld zu tun hat und darüber hinaus. Auch bei Hermann Kraus möchte ich mich für die angenehme Atmosphäre im Büro bedanken.

Beim Team Einzelmolekülspektroskopie, bestehend aus Jakob Schedlbauer, Theresa Eder und Dr. Josef Haimerl möchte ich mich für die unkomplizierte und kooperative Zusammenarbeit in den Labors bedanken.

Mein Dank für ein Arbeitsklima, das von gegenseitiger Rücksichtnahme geprägt war, erstreckt sich auch auf alle anderen Mitglieder der Arbeitsgruppe. Hier

sind Dr. Wolfram Ratzke, Tobias Grünbaum, Tobias Scharff und Dr. Kai-Qiang Lin zu nennen. Robin Puchert danke ich darüber hinaus für gemeinsame Aktivitäten auch fernab des Laboralltags.

Eva Weiß möchte ich sehr herzlich für ihre Hilfe im Zusammenhang mit allen Angelegenheiten der Verwaltung danken. Unserem Techniker Sebastian Krug möchte ich ebenfalls für die stets kurzfristige Hilfe bei allen Problemen, die handwerkliches Geschick erforderten, danken.

Mein größter Dank geht an meine Familie und meine Freunde. Fürs Zuhören, Beraten, Ermutigen. Für die gemeinsame Zeit. Für eure Unterstützung, bei allem.