

Justus-Liebig-Universität Gießen

I. Physikalisches Institut

# **Spektroskopie an Halbleitermaterialien und Datenspeicherung mit Quantenpunkten**

Spectroscopy of semiconductor materials  
and data storage with quantum dots

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich 07

Mathematik und Informatik, Physik, Geographie

vorgelegt von

**Nils Mengel**

aus Rosenthal

Gießen, August 2024

Vom Fachbereich 07 Mathematik und Informatik, Physik, Geographie der  
Justus-Liebig-Universität Gießen als Dissertation angenommen am: 22.08.2024

Erstgutachter: Prof. Dr. Sangam Chatterjee

Zweitgutachter: Prof. Dr. Dominik Heider

Datum der Disputation: 20.02.2025

*“A lesson without pain is meaningless.  
That’s because no one can gain without sacrificing something.  
But by enduring that pain and overcoming it, he shall obtain a powerful, unmatched heart.  
A fullmetal heart.”*

Hiromu Arakawa, Full Metal Alchemist, Vol. 25

# Abstract

Both optoelectronics and semiconductor physics offer a wide range of research opportunities, spanning from fundamental investigations to applied research. Within the scope of this dissertation, research is conducted at both ends of this range, resulting in two publications. The ongoing miniaturization of semiconductor devices has amplified the importance of understanding charge-carrier transport along interfaces. In today's state-of-the-art semiconductor technology, the characteristic length scales have shrunk to just a few nanometers. This prompts charge-carrier transport to be significantly influenced by interfaces between adjacent layers, rather than being determined solely by the bulk of a single material.

Publication 1 systematically investigates charge-carrier diffusion in type-I direct-gap quantum wells and type-II heterostructures. The proximity of charge-carrier diffusion to the internal interfaces in type-II heterostructures makes them well-suited for revealing the impact of such interfaces. Surprisingly, both type-I and type-II quantum well structures exhibit comparable diffusion rates, given similar inhomogeneous linewidths of excitons. Considering that the latter serve as a measure of the structural quality of the samples, this result suggests that the existence of interfaces themselves has little impact on diffusion and charge-carrier transport compared to the structural quality of those interfaces.

While quasi two-dimensional quantum wells are utilized for their properties in charge carrier transport, the charge carriers in their zero-dimensional relatives, the quantum dots, are confined in all three spatial directions, thus preventing diffusion. This confinement results in special properties, with the optical ones in particular being versatile. Quantum dots are used, for example, as biomarkers and are suitable for creating readable optical structures on various substrates, making them ideal candidates for data storage applications.

In today's information age, the need for higher data density, cost-effectiveness, energy efficiency, and longevity is growing. Despite being introduced to mainstream use as early as 1953, tape storage remains the state-of-the-art method for data archiving. However, as DNA data storage still faces economic and accessibility challenges, there is a high demand for practical and accessible alternatives.

Publication 2 presents a novel method for data storage that combines inkjet printing on paper with the size-dependent emission of quantum dots. The proof of principle application demonstrates the capability to print multiple bits of data on a single dot using an inkjet printer, quantum dot-based inks, and paper as substrate, and read them out using a photoluminescence setup. The study includes simple stability tests, investigation of the additional scaling potential due to controllable emission intensity, and estimation of the potentially achievable data density of the method. Overall, the results provide proof of principle for a method that shows promise as an alternative to tape storage for long-term data storage.

# Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung .....	1
2	Theoretische Grundlagen.....	4
2.1	Halbleiter .....	4
2.2	Quantenfilme.....	5
2.3	Quantenpunkte.....	7
2.4	Photolumineszenz.....	9
2.5	Ladungsträgerdynamik .....	10
2.6	Exzitonen .....	12
2.7	Ladungsträgerdiffusion.....	14
2.8	Homogene und inhomogene Linienverbreiterung.....	15
3	Untersuchte Halbleiter-Heterostruktur Proben.....	18
4	Experimentelle Methoden .....	19
4.1	Photolumineszenz Messplatz .....	19
4.2	Zeitaufgelöste Photolumineszenz.....	20
4.3	Berechnung des Diffusionskoeffizienten mit TRPL.....	21
4.4	Vier-Wellen-Mischen .....	22
4.5	Vier-Wellen-Mischen Messplatz.....	24
4.6	Berechnung des Diffusionskoeffizienten mit VWM .....	26
5	Datenspeicherung mit Quantenpunkten .....	28
5.1	Idee und Motivation .....	28
5.2	Probenpräparation .....	30
5.3	Datenpräparation .....	31
6	Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick .....	33
	Individuelle Beteiligungen.....	36
	Relevante Publikationen .....	37
	Literaturverzeichnis.....	56
	Selbstständigkeitserklärung.....	65

# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Bandstruktur mit Energieniveaus und zugehörigem linearem Absorptionsspektrum.....	5
Abbildung 2: Schematische Bandstruktur einer (Ga,In)As-Ga(As,Sb) Heterostruktur mit Typ-II Übergang.....	6
Abbildung 3: Darstellung der elektronischen Zustandsdichten von 3D-, 2D- und 0D-Strukturen.	7
Abbildung 4: Schematische Darstellung der größenabhängigen Bandlücke von Quantenpunkten.....	8
Abbildung 5: Schematische Abbildung von PL in einem Halbleiter. ....	9
Abbildung 6: Schematische Darstellung der Relaxationsprozesse nach optischer Anregung. ...	11
Abbildung 7: Schematische Abbildung der parabolischen Dispersionsrelation von Exzitonen und Darstellung eines Wannier-Mott-Exzitons. ....	13
Abbildung 8: Schematische Darstellung eines verbreiterten Systems. ....	16
Abbildung 9: Schematische Darstellung der Probenstruktur und Bandverläufe am $\Gamma$ -Punkt. ...	18
Abbildung 10: Schematische Abbildung des PL- und TRPL-Aufbaus.....	19
Abbildung 11: Beispielhafte Diffusionsmessung mittels TRPL.....	21
Abbildung 12: Schematische Abbildung eines VWM-Experiments mit drei Pulsen. ....	23
Abbildung 13: Schematische Darstellung einer VWM-Messung mit drei Pulsen. ....	25
Abbildung 14: Kodierung mit unterschiedlich vielen Zuständen pro Datenpunkt. ....	28
Abbildung 15: Schematische Abbildung von Spektren von Quantenpunkten und deren Spektrum nach dem Mischen. ....	29
Abbildung 16: Beispielhafte Kodierung von 16 möglichen Mischungen oder Kombinationen von Quantenpunkten und deren Spektren.....	29

# Abkürzungsverzeichnis

0D .....	nulldimensional
1D .....	eindimensional
2D .....	zweidimensional
BBO.....	Beta-Bariumborat
CCD.....	engl.: <i>charge-coupled device</i>
CdSe.....	Cadmiumselenid
CTX .....	Charge-Transfer-Exziton (engl.: <i>charge-transfer exciton</i> )
CuInZnS .....	Kupferindiumzinksulfid
CW .....	engl.: <i>continuous wave</i>
FWHM .....	engl.: <i>Full Width at Half Maximum</i>
GaAs .....	Galliumarsenid
Ga(As,P) .....	Galliumarsenidphosphid
Ga(As,Sb).....	Galliumarsenidantimonid
(Ga,In)As.....	Galliumindiumarsenid
MBE .....	Molekularstrahlepitaxie
OPA.....	Optisch parametrisches Verstärkersystem (engl.: <i>optical parametric amplifier</i> )
PL.....	Photolumineszenz
Si .....	Silizium
Streak-Kamera.....	Schmierbild-Kamera
Ti:Sa .....	Titan:Saphir Laser
TRPL.....	Zeitaufgelöste Photolumineszenz (engl.: <i>time-resolved photoluminescence</i> )
VWM .....	Vier-Wellen-Mischen
Yb:YAG-Laser .....	Ytterbium-Ytterbium Aluminium Granat-Laser
ZnS.....	Zinksulfid

# 1 Einleitung

Halbleiter bilden die grundlegenden Elemente von optoelektronischen Geräten wie Solarzellen<sup>1-3</sup>, Leuchtdioden<sup>4,5</sup> und Lasern<sup>6,7</sup>. Der Ladungsträgertransport durch diese Materialien ist entscheidend für die Leistung einer Vielzahl von Bauelementen<sup>8</sup>. Daher spielt ein tiefes Verständnis des Ladungsträgertransports eine wichtige Rolle bei der Verbesserung moderner Geräte. Die optische Spektroskopie bietet hier eine nichtinvasive und direkte Methode zur Untersuchung des Ladungsträgertransports.

Mit der fortschreitenden Miniaturisierung von Bauteilen gewinnt der Einfluss innerer Grenzflächen zunehmend an Bedeutung. Halbleiter-Heterostrukturen vom Typ-II bieten sich als besonders geeignete Modelle zur Untersuchung innerer Grenzflächeneffekte an. Diese Strukturen bestehen in der Regel aus zwei verschiedenen, benachbarten Halbleiterschichten, die durch eine dünne Schicht voneinander getrennt sind. Der niedrigste Energiezustand für die Elektronen des Leitungsbands liegt dabei in einer Halbleiterschicht, während der günstigste Energiezustand der Löcher des Valenzbands in der anderen Halbleiterschicht liegt. Im Gegensatz zu Typ-I Strukturen, bei denen das Maximum der Wellenfunktion im Zentrum des Quantenfilms liegt, befindet es sich bei Typ-II Strukturen deutlich näher an den inneren Grenzflächen. Diese Nähe sollte dazu führen, dass der Einfluss von Grenzflächeneffekten auf den Ladungsträgertransport in Typ-II Strukturen stärker ist. Dies gilt insbesondere für den Ladungsträgertransport von Exzitonen, bei denen die Wellenfunktionen über die inneren Grenzflächen verlaufen und der Transport somit direkt innerhalb oder entlang dieser Grenzflächen abläuft<sup>9</sup>.

In aktuellen Studien wird der Ladungsträgertransport von Exzitonen, insbesondere in Form von Ladungsträgerdiffusion, ausführlich für Quantenstrukturen, Perowskite und Monolagen behandelt<sup>10-13</sup>. Der direkte Einfluss von Grenzflächen auf den Ladungsträgertransport wurde allerdings bisher noch nicht abschließend geklärt. Insbesondere bei Monolagen, die im Wesentlichen selbst Grenzflächen eines Materials darstellen, ist es häufig unklar, ob es sich bei beobachteten Effekten um materialspezifische Eigenschaften oder Grenzflächeneffekte handelt.

Im Rahmen von Publikation 1 wird der dichteabhängige Diffusionskoeffizient, der als Maß für Stärke der Ladungsträgerdiffusion dient, für ein freies Elektron-Loch-Plasma in Typ-II Heterostrukturen und Typ-I Quantenfilmen untersucht<sup>14</sup>. Hierbei werden die Methoden der zeitaufgelösten Photolumineszenz (TRPL) und des Vier-Wellen-Mischens (VWM) mit drei Pulsen verwendet. Zusätzlich wird der Diffusionskoeffizient von Exzitonen in beiden Probenotypen mit VWM bestimmt. Dieser Ansatz ermöglicht es, Informationen über den Einfluss der inneren Grenzflächen auf die Diffusion von Ladungsträgern und Exzitonen bei möglichst gleichen Probenqualitäten zu gewinnen.

Während die in Publikation 1 untersuchten Quantenfilme zu den zweidimensionalen Strukturen gehören und besonders wegen ihrer Eigenschaften im

Ladungsträgertransport Anwendung finden, sind die Ladungsträger bei ihren nulldimensionalen Verwandten, den Quantenpunkten, in allen drei Raumrichtungen eingeschränkt. Diese Einschränkung führt zu sehr speziellen Eigenschaften, die Quantenpunkte äußerst interessant machen. Besonders hervorzuheben sind die optischen Eigenschaften, die ihnen ihre charakteristischen Farben verleihen und sie vielseitig einsetzbar machen<sup>15</sup>. Quantenpunkte werden beispielsweise als Marker in der Biomedizin verwendet und eignen sich zur Erzeugung lesbarer optischer Strukturen auf unterschiedlichen Substraten<sup>16–18</sup>. Eine weitere mögliche Anwendung ist die Datenspeicherung, die besonders im gegenwärtigen Informationszeitalter steigende Ansprüche an Datendichte, Kosten, Energieeffizienz und Langlebigkeit stellt<sup>19–21</sup>. Die momentan bevorzugte Methode zur Datenarchivierung ist die 1928 entwickelte und seit 1953 verbreitete Magnetbandspeicherung<sup>22,23</sup>. Nach über 70 Jahren Verbesserungen arbeitet sie mittlerweile im Bereich weniger Nanometer (nm) und nähert sich damit den Grenzen der erreichbaren Speicherdichte. Besonders in Bezug auf die Langlebigkeit hat diese Methode jedoch auch Schwächen, die sich in einer alle 10-30 Jahre notwendigen Migration der Daten äußern<sup>24–26</sup>.

Eine Methode, die die Magnetbandspeicherung ablösen könnte, ist die DNA-Datenspeicherung. Sie verspricht, mit theoretischen Datendichten im Bereich von Exabytes pro mm<sup>3</sup> und einer Langlebigkeit von Jahrtausenden, völlig neue Dimensionen zu erreichen, benötigt allerdings noch eine unbestimmte Entwicklungszeit bis zur breiten Anwendbarkeit<sup>24,27,28</sup>. Vor diesem Hintergrund ist es wichtig, nach schneller verfügbaren und praktikablen Alternativen zu suchen, die idealerweise das Potenzial haben, einen geringen Energieverbrauch und hohe Datendichten zu vereinen<sup>29</sup>.

Um die Datendichte bei bereits sehr kleinen Strukturen weiter zu erhöhen, wird üblicherweise das Multiplexverfahren verwendet. Dieses Verfahren bündelt Informationen mithilfe verschiedener Eigenschaften wie Polarisation<sup>30,31</sup>, räumlichen Dimensionen<sup>32,33</sup> und Wellenlängen<sup>34,35</sup>. Insbesondere Quantenpunkte eignen sich mit ihren größenabhängigen und gut unterscheidbaren Emissionswellenlängen für letzteres. Durch die Möglichkeit, Quantenpunkte suspendierbar zu machen<sup>36,37</sup>, bieten sie gewissermaßen Ähnlichkeiten zu normalen Druckertinten, da sie sich unter optischer Anregung ebenfalls „farblich“ unterscheiden.

Für die Vervielfältigung von Daten werden schon seit vielen Jahrhunderten Drucktechniken verwendet. Der Tintenstrahldruck hat sich dabei als die meistverbreitete Methode etabliert und erfährt kontinuierlich Verbesserungen im Bereich von Auflösung<sup>38</sup>, Substratkompatibilität<sup>39</sup>, Präzision<sup>40</sup> und 3D-Druck<sup>41</sup>.

In Publikation 2 wird eine innovative Methode zur Datenspeicherung vorgestellt, die den Tintenstrahldruck auf Papier mit der anpassbaren Emission von Quantenpunkten kombiniert<sup>42</sup>. Die Studie demonstriert die Möglichkeit, mehrere Bits an Daten mithilfe eines Tintenstrahldruckers und auf Quantenpunkten basierenden Tinten auf einzelne Punkte zu drucken und diese mithilfe eines Photolumineszenz (PL) Aufbaus auszulesen.

Im Rahmen der Studie werden einfache Stabilitätstest durchgeführt, das zusätzliche Skalierungspotential durch kontrollierbare Emissionsintensität untersucht und die potenziell erreichbare Datendichte der Methode abgeschätzt.

Diese Dissertation beschäftigt sich mit den Themengebieten Optoelektronik und Halbleiterphysik, die von Grundlagenlagenforschung bis hin zu praktischen Anwendungen reichen. Ziel dieser Arbeit ist es, Fortschritte beim Verständnis des Einflusses von Grenzflächen auf den Ladungsträgertransport in Halbleiter-Heterostrukturen zu erzielen und zu untersuchen, ob eine höherwertig kodierende Methode der Datenspeicherung basierend auf Quantenpunkten und Tintenstrahldruck realisierbar ist.

Die Dissertation ist in kumulativer Form verfasst und wie folgt gegliedert:

In Kapitel 2 werden zunächst wichtige Grundlagen für die Inhalte der Arbeit behandelt. Dazu geht es um Halbleiter, Quantenfilme, Quantenpunkte, Photolumineszenz, Ladungsträgerdynamik, Exzitonen, Ladungsträgerdiffusion und Linienverbreiterung.

Kapitel 3 stellt die für Publikation 1 relevanten Quantenfilm-Proben vor. Anschließend gibt Kapitel 4 einen Überblick über die experimentellen Methoden zur Gewinnung der Daten. Hierzu zählen Erläuterungen zum PL-, TRPL- und VWM-Messplatz sowie die Berechnungen zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten, Energiedichte und Ladungsträgerdichte aus den experimentellen Daten.

Kapitel 5 beschäftigt sich mit der Entwicklung der in Publikation 2 vorgestellten Methode zur Datenspeicherung basierend auf Quantenpunkten. Hier werden die grundsätzliche Idee, die Präparation der Tinten auf Basis von Quantenpunkten und die Präparation der druckbaren Daten besprochen.

Kapitel 6 fasst die Ergebnisse beider Publikationen zusammen und gibt einen kurzen Ausblick auf zukünftige Herausforderungen. Abschließend folgt eine Stellungnahme zu meinen individuellen Beiträgen sowie die beiden relevanten Publikationen.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Halbleiter

Halbleiter sind Materialien, deren elektrische Leitfähigkeit zwischen der eines Leiters und der eines Isolators liegt<sup>43,44</sup>. Sie besitzen typischerweise eine Bandlücke im Bereich von wenigen hundert Millielektronenvolt (meV) bis hin zu etwa 4 eV<sup>45</sup>. Um Elektronen des Valenzbands in das Leitungsband anzuheben, reichen also Energien aus, die durch optische Anregung abgedeckt werden. Allgemein wird zwischen Halbleitern mit direkter und indirekter Bandlücke unterschieden. Bei direkten Halbleitern befindet sich der kleinste Abstand zwischen den Bändern beim Energiemaximum des Valenzbands. Der Wellenvektor  $\vec{k}$  erfährt bei einem direkten Übergang also nur eine vernachlässigbar kleine Impulsänderung durch das anregende Photon. Im Gegensatz dazu befinden sich die globalen Extrema von indirekten Halbleitern bei unterschiedlichen Wellenvektoren ( $\Delta\vec{k} \neq 0$ )<sup>45</sup>. Spontane Rekombination von Elektronen im Energieminimum des Leitungsbands ist somit nur mithilfe eines zusätzlichen Impulses, beispielsweise von einem Phonon (Gitterschwingung), möglich. Ein prominentes Beispiel für direkte Halbleiter ist Galliumarsenid (GaAs), während Silizium (Si) ein bekannter Vertreter für indirekte Halbleiter ist<sup>46</sup>.

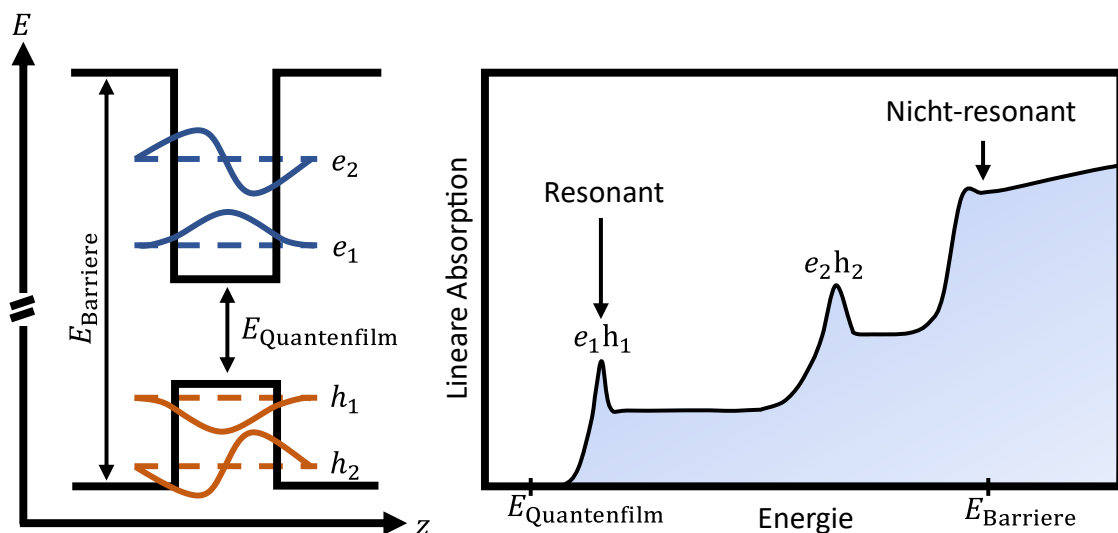
Häufig werden Halbleiter als Bestandteile von Heterostrukturen verwendet, die aus aufeinander gewachsenen Schichten von Halbleitern verschiedener Zusammensetzung und Dicke bestehen. Moderne Methoden wie die Molekularstrahlepitaxie (MBE)<sup>47-49</sup> oder die metallorganische Gasphasenepitaxie<sup>50,51</sup> ermöglichen die Herstellung von Halbleiterschichten mit Genauigkeiten von weniger als einem Nanometer<sup>52,53</sup>. Dadurch ist es möglich, nahezu zweidimensionale, eindimensionale oder nulldimensionale Strukturen zu produzieren<sup>46</sup>. Diese werden als Quantenfilme (2D), Quantendrähte (1D) und Quantenpunkte (0D) bezeichnet. Bei solch kleinen Strukturen im Nanometerbereich werden die elektrischen und optischen Eigenschaften maßgeblich durch quantenmechanische Effekte beeinflusst<sup>54,55</sup>.

Heterostrukturen weisen neben der Grenzfläche Material-Luft (Oberfläche) auch innere Grenzflächen auf, wo die verschiedenen Materialschichten aufeinandertreffen. Diese inneren Grenzflächen beeinflussen maßgeblich die optischen und elektronischen Eigenschaften von Bauteilen und können eine Vielzahl neuer Phänomene hervorrufen, die als Grenzflächeneffekte bezeichnet werden. Ein Beispiel dafür ist, dass elementare Anregungen wie Elektron-Loch-Paare (Exzitonen) an zweidimensionalen Grenzflächen völlig andere Eigenschaften aufweisen können als im dreidimensionalen Volumen. Häufig ist allerdings wenig über Grenzflächeneffekte bekannt, insbesondere wenn der Ladungsträgertransport nicht durch, sondern entlang der Grenzflächen (lateral) verläuft<sup>56</sup>.

## 2.2 Quantenfilme

Als Quantenfilme werden typischerweise wenige Nanometer dünne Schichten von Halbleitern bezeichnet, die von anderen Halbleitermaterialien umgeben sind. Letztere besitzen in der Regel ähnliche Gitterkonstanten und eine größere Bandlücke, was zu einer Energiebarriere in senkrechter Richtung zur Ebene des Quantenfilms (Wachstumsrichtung  $z$ ) führt. Dadurch ist die Beweglichkeit der Elektronen innerhalb des Quantenfilms auf dessen Ebene beschränkt. Die geringen Schichtdicken von Quantenfilmen ( $L$ ) haben einen großen Einfluss auf deren elektrische und optische Eigenschaften, da sie die Energiezustände und Wellenfunktionen der Ladungsträger bestimmen. Ab Schichtdicken im Nanometerbereich müssen schließlich die Effekte des sogenannten Quanteneinschlusses berücksichtigt werden<sup>57</sup>. Dies bedeutet, dass Quasiteilchen innerhalb des Quantenfilms als stehende Wellen betrachtet werden müssen, was wiederum zu einer Quantisierung und damit zur Ausbildung diskreter Energiezustände  $E_n$  senkrecht zur Ebene des Quantenfilms führt. Mit abnehmender Dicke der Quantenfilme werden die elektronischen Zustände immer stärker eingeschlossen, wobei der Abstand zwischen den einzelnen Energiezuständen mit abnehmender Dicke zunimmt. Diese Abhängigkeit kann, unter der vereinfachten Annahme eines unendlich hohen Potentialtopfs, mit  $E_n \sim L^{-2}$  beschrieben werden<sup>58</sup>.

Links in Abbildung 1 ist eine exemplarische Bandstruktur für einen Quantenfilm dargestellt<sup>59,60</sup>. Sie zeigt die Wellenfunktionen für die Elektronen und Löcher in den Zuständen  $E_1(e_1, h_1)$  und  $E_2(e_2, h_2)$ .

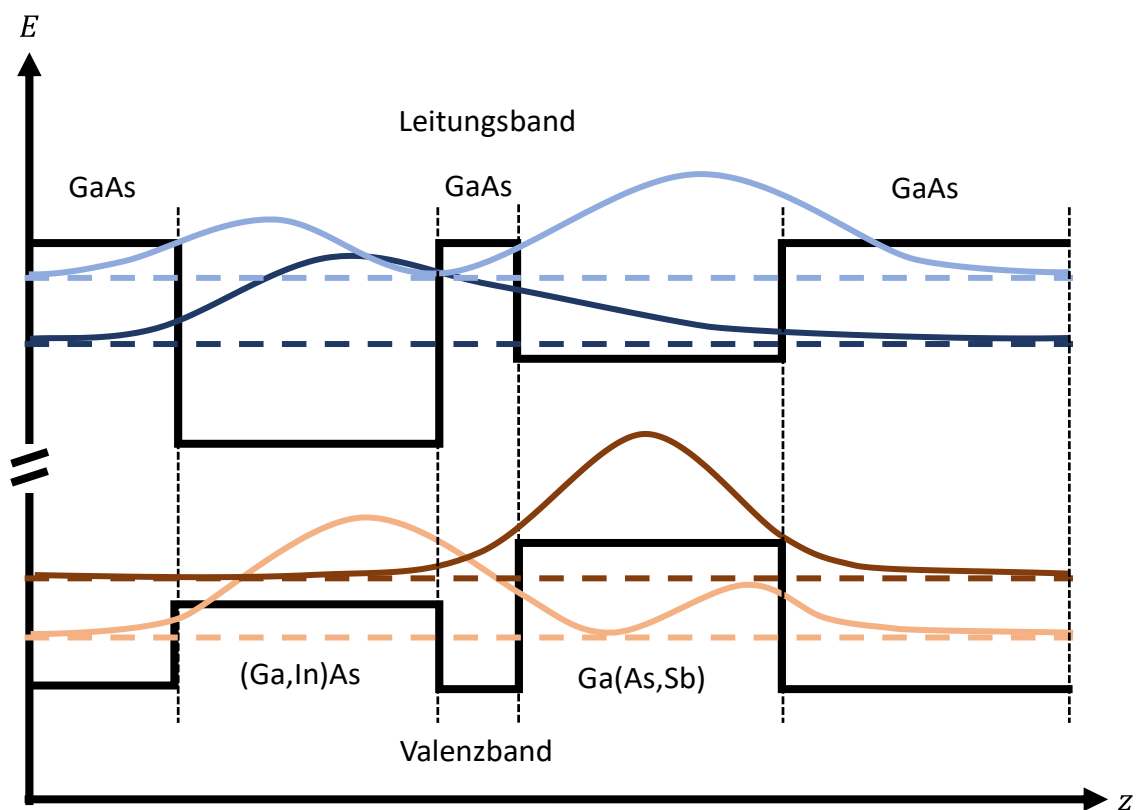


**Abbildung 1: Schematische Bandstruktur mit Energieniveaus und zugehörigem linearem Absorptionsspektrum.**

Schematische Bandstruktur mit den Einzelteilchen Energieniveaus in einem Quantenfilm (links). Zugehöriges lineares Absorptionsspektrum mit Anregungsbereichen (rechts). Die Pfeile kennzeichnen den Bereich der resonanten Anregung und den Bereich, der typischerweise bei nicht-resonanter Anregung gewählt wird.

Die zugehörige lineare Absorption zeigt exzitonische Resonanzen, die durch gebundene Elektron-Loch-Paare (Exzitonen, vgl. Kapitel 2.6) verursacht werden, sowie die Absorption der Kontinuumszustände des Quantenfilms und der umgebenden Barriere. In Experimenten wie PL, TRPL oder VWM wird entweder resonant oder nicht-resonant angeregt. Im resonanten Fall liegt die zentrale Energie des Anregungspulses beim exzitonischen Grundzustand des Quantenfilms, dem Übergang  $(e_1, h_1)$ , sodass ein Teil der Anregungsenergie mit diesem überlappt. Je nach Breite des Pulses gelangt also lediglich ein geringer Teil an Energie oberhalb von  $E_1(e_1, h_1)$  in das System. Bei nicht-resonanter Anregung liegt die Energie des anregenden Laserpulses oberhalb des exzitonischen Grundzustands. Häufig liegt hier die Anregungsenergie oberhalb von  $E_{\text{Barriere}}$ , wodurch es zu Überschussenergie im System kommt, die zu einer erhöhten Temperatur der Ladungsträger im Vergleich zur Gittertemperatur führt.

Neben Typ-I Quantenfilmen, bei denen sich die energetisch günstigsten Zustände in derselben Halbleiterschicht befinden (vgl. Abbildung 1 links) und der Ladungsträgertransport deshalb überwiegend im Quantenfilm stattfindet, werden im



**Abbildung 2: Schematische Bandstruktur einer (Ga,In)As-Ga(As,Sb) Heterostruktur mit Typ-II Übergang.**

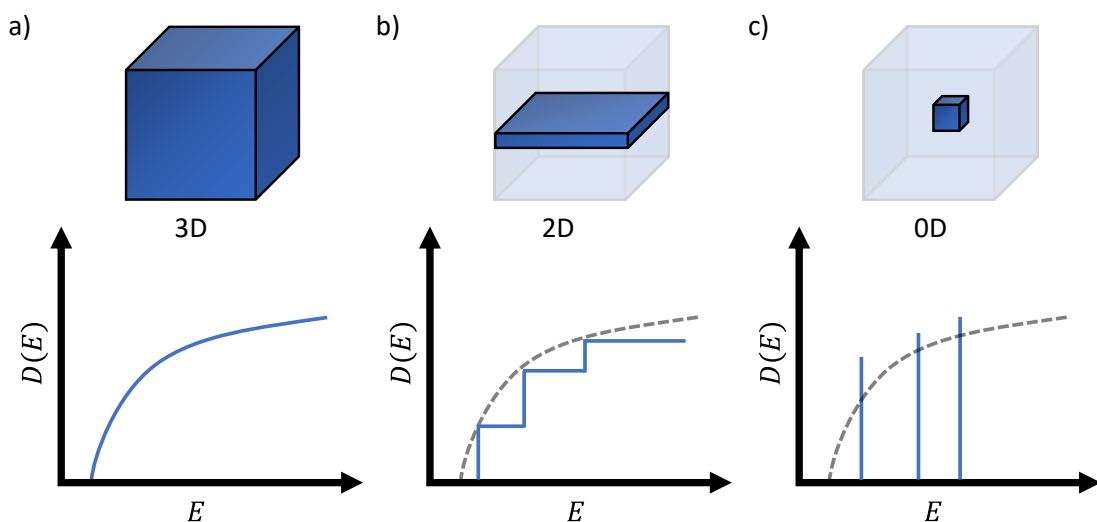
Die Quantenfilme sind durch eine dünne GaAs Barriere voneinander getrennt. Die gestrichelten Linien geben die Energieniveaus an, während die durchgezogenen Linien die zugehörigen Quadrate der Wellenfunktionen darstellen. Sie zeigen, dass sich die Quadrate der Wellenfunktionen und der energetisch günstigste Zustand für das Leitungsband in der (Ga,In)As- bzw. in der Ga(As,Sb)-Schicht für das Valenzband befindet.

Rahmen dieser Arbeit auch Typ-II Heterostrukturen untersucht. Bei diesen befinden sich die energetisch günstigsten Zustände für Übergänge von Valenz- und Leitungsband in den jeweils anderen Halbleiterschichten (vgl. Abbildung 2)<sup>58</sup>. Solche Typ-II Heterostrukturen eignen sich besonders gut für die Untersuchung von Grenzflächeneffekten, da hier der Ladungsträgertransport dementsprechend überwiegend in unmittelbarer Nähe der Grenzflächen stattfindet.

### 2.3 Quantenpunkte

Quantenpunkte sind winzige Partikel oder Nanokristalle, die sich durch eine starke Lichtabsorption sowie eine helle, schmalbandige Emission über den sichtbaren und infraroten Wellenlängenbereich auszeichnen<sup>61</sup>. Ihr Durchmesser liegt typischerweise in der Größenordnung von 2-10 nm<sup>62</sup>. In Quantenpunkten ist die Ladungsträgerbewegung aufgrund ihrer geringen Ausdehnung in allen drei Raumrichtungen stark eingeschränkt, weshalb sie allgemein als 0D bezeichnet werden.

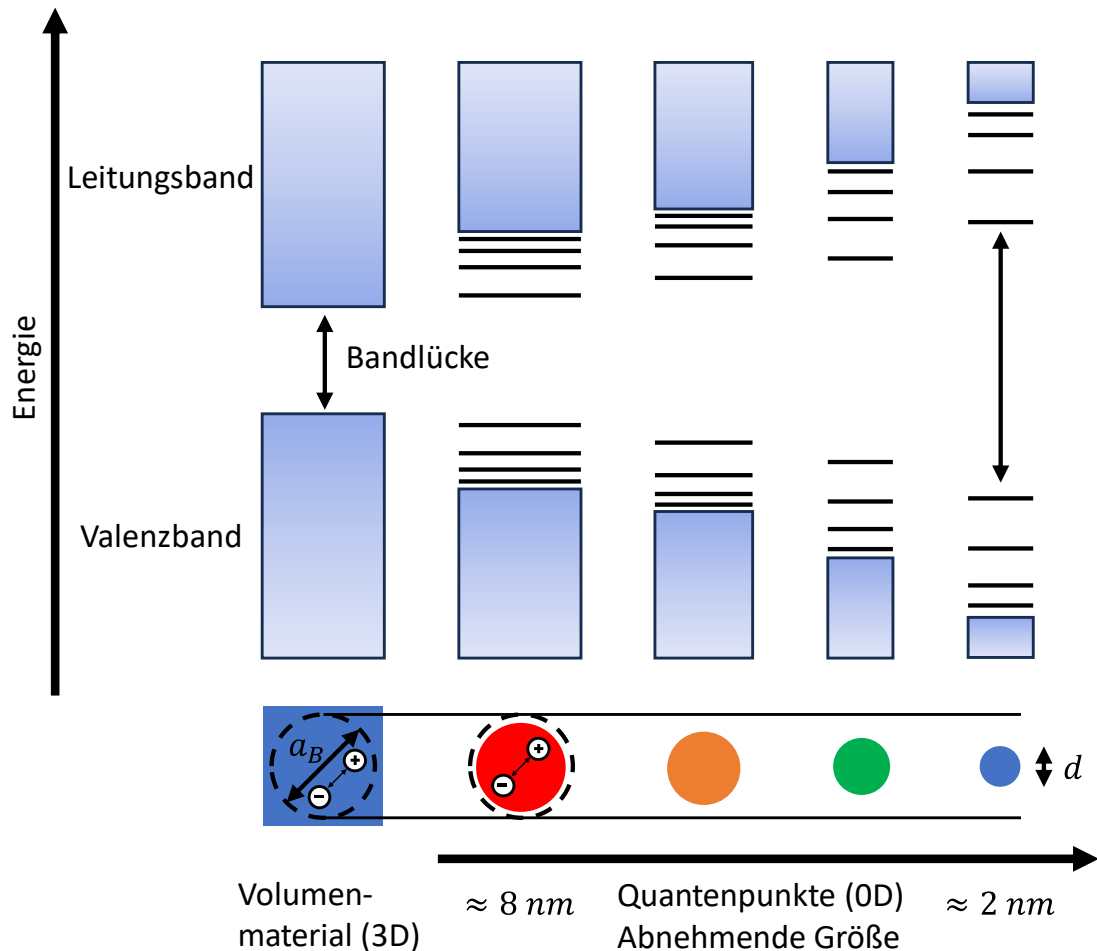
Die Auswirkungen der Einschränkung der Dimensionalität zeigen sich unter anderem in der elektronischen Zustandsdichte  $D(E)$ , welche die Anzahl an möglichen Zuständen in einem System in Abhängigkeit von der Energie  $E$  beschreibt. Anders als bei 3D- und 2D-Strukturen besteht sie bei Quantenpunkten aus diskreten Zuständen, ähnlich wie bei Atomen und Molekülen (vgl. Abbildung 3)<sup>63,64</sup>.



**Abbildung 3: Darstellung der elektronischen Zustandsdichten von 3D-, 2D- und 0D-Strukturen.**

a) Die Zustandsdichte einer 3D-Struktur ist wurzelförmig. b) Für 2D-Strukturen nimmt die Zustandsdichte eine Treppenform an. c) Bei Quantenpunkten können, ähnlich wie bei Atomen und Molekülen, nur Zustände bei diskreten Energien existieren.

Eine der wichtigsten Besonderheiten von Quantenpunkten ist die Abhängigkeit der Bandlücke von ihrer Größe. Je größer die Quantenpunkte, desto kleiner ist die Bandlücke und umgekehrt (vgl. Abbildung 4)<sup>61</sup>. Dadurch ist es möglich, das Emissionsspektrum von Quantenpunkten gezielt zu kontrollieren<sup>65,66</sup>.



**Abbildung 4: Schematische Darstellung der größenabhängigen Bandlücke von Quantenpunkten.**

Mit abnehmender Größe der Quantenpunkte nimmt die Übergangsenergie aufgrund des Quanteneinschlusses zu, wodurch die optischen und elektronischen Eigenschaften von Quantenpunkten stark von denen ihres Volumenmaterials abweichen. Quanteneinschluss tritt auf, wenn die räumliche Ausdehnung der Wellenfunktionen kleiner als der Exziton-Bohr-Radius  $a_B$  ist.

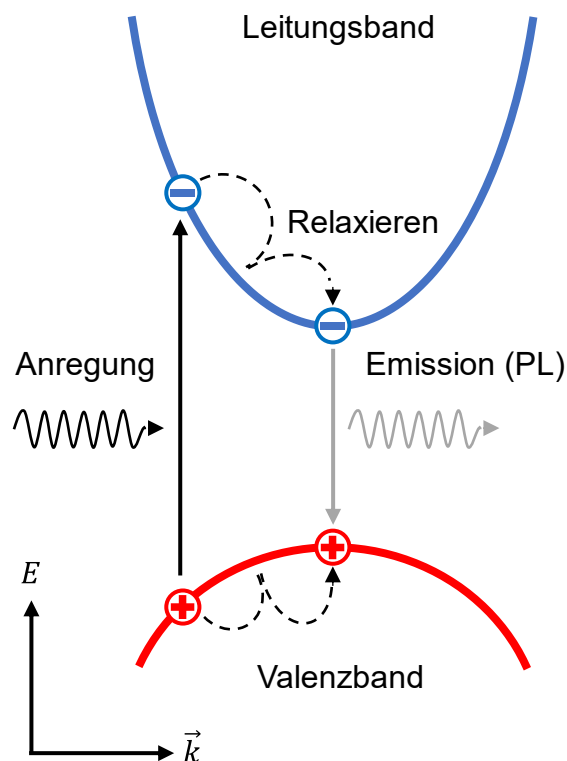
Häufig verwendet wird eine Weiterentwicklung der Kern-Quantenpunkte, die sogenannten Kern-Schale-Quantenpunkte. Während „Core“ (Kern)-Quantenpunkte aus Materialien mit homogener Zusammensetzung bestehen, wie beispielsweise Chalkogeniden von Metallen wie Cadmium, Blei oder Zink, besitzen „Core-Shell“ (Kern-Schale)-Quantenpunkte zusätzlich eine äußere Schale aus einem Material mit größerer Bandlücke. Diese Kombination sorgt dafür, dass die Quantenpunkte deutlich stabiler gegen äußere Einflüsse sind und bessere Quantenausbeuten erzielt werden<sup>67,68</sup>.

Letzteres wird durch den stärkeren Einschluss und die Passivierung der Oberfläche des Kerns erreicht<sup>69</sup>. Ein prominentes Beispiel sind die in dieser Arbeit verwendeten Quantenpunkte aus CdSe-Kern und ZnS-Schale<sup>70</sup>. Zusätzlich zur Kontrolle der Bandlücke durch die Größe der Quantenpunkte gibt es die Möglichkeit Legierungen zu verwenden. Durch das Mischen verschiedener Komponenten mit homogenen und graduellen internen Strukturen ist es nicht mehr nötig die Größe zu variieren, was zu Vorteilen bei einigen Anwendungen führen kann<sup>71</sup>. Dies wird unter dem englischen Begriff „Alloyed Quantum Dots“ zusammengefasst.

Quantenpunkte sind generell nicht wasserlöslich. Besonders für einen Einsatz in der Biomedizin ist es allerdings wichtig, dass sie sich in Wasser lösen<sup>72,73</sup>. Um dies zu erreichen gibt es verschiedene Methoden, die die Oberfläche der Quantenpunkte chemisch modifizieren und sie somit wasserlöslich machen<sup>74</sup>. Auf diese soll hier allerdings nicht weiter eingegangen werden, da die verwendeten Quantenpunkte kommerziell erworben wurden und bereits wasserlöslich waren.

## 2.4 Photolumineszenz

Photolumineszenz bezeichnet die Emission eines Photons nach vorhergegangener Absorption eines Photons (vgl. Abbildung 5)<sup>59,60</sup>.



**Abbildung 5: Schematische Abbildung von PL in einem Halbleiter.**

Ein Elektron im Valenzband absorbiert die Energie des anregenden Photons und wird in das Leitungsband angeregt. Dort relaxiert es Richtung Minimum, um schließlich unter Emission eines Photons mit einem Loch im Valenzband zu rekombinieren.

In einem Halbleiter sorgt die Energie des absorbierten Photons dafür, dass ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband angeregt wird. Dabei entsteht durch das angehobene Elektron ein Loch im Valenzband. Sowohl das Elektron im Leitungsband als auch das Loch im Valenzband relaxieren in der Regel gegen den jeweils energetisch günstigsten Zustand im jeweiligen Band. Dadurch verringert sich ihr energetischer Abstand und findet sein Minimum bei Erreichen der Bandlücke. Schließlich rekombinieren Elektron und Loch und die freiwerdende Energiedifferenz wird bei strahlender Rekombination in Form eines Photons abgegeben.

## 2.5 Ladungsträgerdynamik

Wird ein Halbleiter durch einen kurzen Laserpuls aus seinem thermodynamischen Gleichgewicht gebracht, so relaxiert anschließend die Ladungsträgerverteilung innerhalb einer gewissen Zeitspanne wieder zurück ins thermodynamische Gleichgewicht<sup>58</sup>. Die zeitliche Entwicklung der Polarisation und Ladungsträgerverteilung nach Anregung oberhalb von  $E_{\text{Barriere}}$ , beispielsweise eines Quantenfilms, ist in Abbildung 6a) dargestellt und lässt sich in mehrere, zeitlich überlappende Bereiche einteilen<sup>60,75,76</sup>.

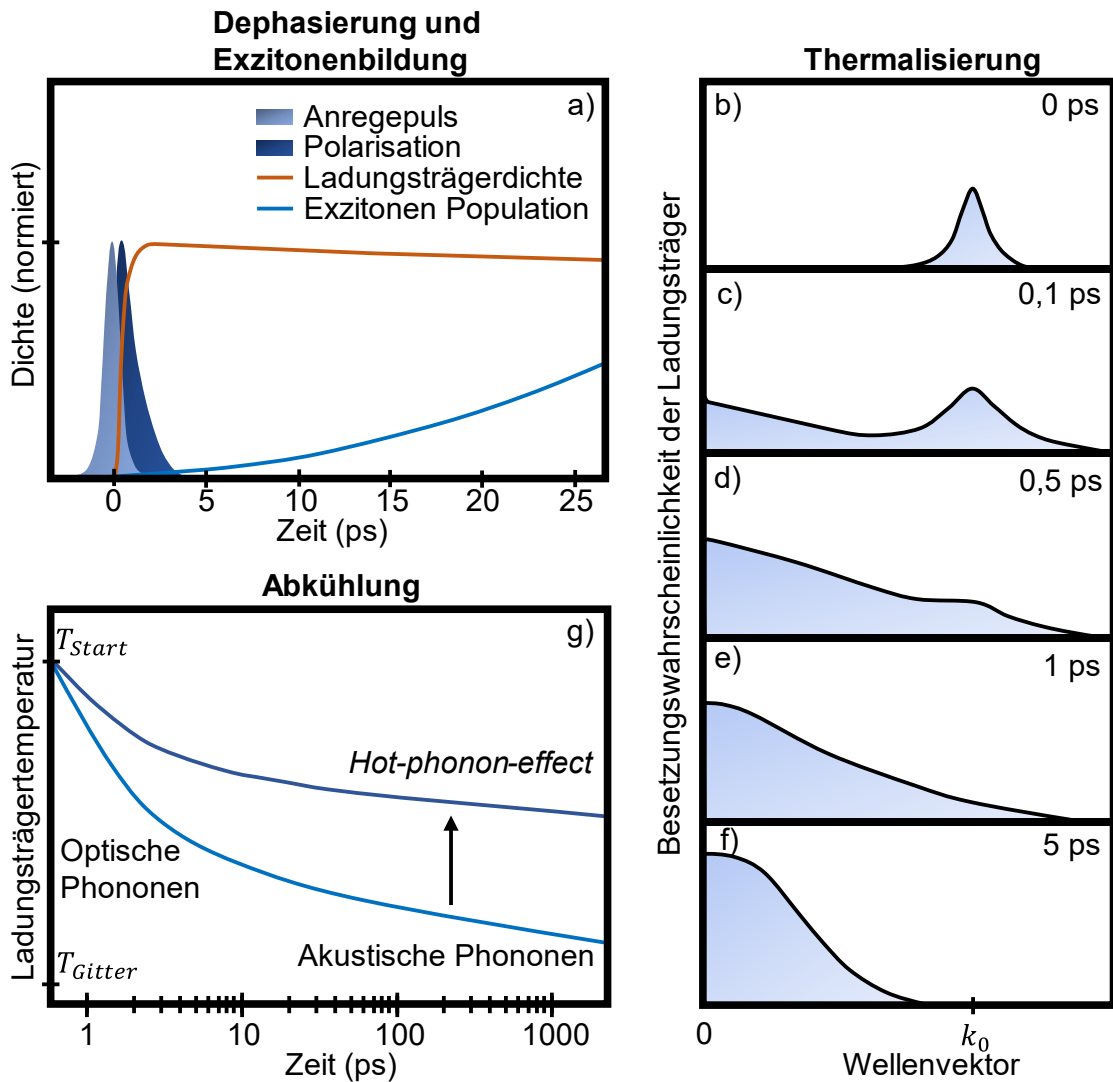
Die Anregung mit einem kurzen Laserpuls induziert eine kohärente Polarisation im Halbleiter. Aufgrund elastischer und inelastischer Streuprozesse (z.B. Coulomb- oder Phononenstreuung) zerfällt die Kohärenz zwischen der Polarisation und dem treibenden Lichtfeld typischerweise auf einer Zeitskala unterhalb von 100 fs<sup>60,77</sup>. Dieser Effekt wird als Dephasierung bezeichnet und führt zur Bildung von Elektronen- und Loch-Populationen im Leitungs- und Valenzband.

Das kohärente Regime liegt typischerweise während der Anregung vor und bleibt bis zum Verlust der Phasenkohärenz für üblicherweise wenige Pikosekunden bestehen<sup>78</sup>. In dieser Zeitspanne können verschiedene Effekte wie Photonechos<sup>79,80</sup> und Vier-Wellen-Misch-Signale<sup>8,81</sup> beobachtet werden.

Unmittelbar nach der Anregung wird die Ladungsträgerverteilung hauptsächlich durch die spektrale Breite des Laserpulses bestimmt und ähnelt einer Normalverteilung (vgl. Abbildung 6b)). Die meisten Ladungsträger streuen auf einer Subpikosekunden-Zeitskala an Phononen oder aufgrund der Coulomb-Wechselwirkung an anderen Ladungsträgern. Dadurch verteilen sich die Ladungsträger auf weitere freie Zustände, und es entsteht eine thermische Energie- und Impulsverteilung (vgl. Abbildung 6c-f)). Damit nimmt die Ladungsträgerverteilung schließlich die Form einer Fermi-Verteilung an.

Anschließend kühlt das Ladungsträgersystem unter der Emission von Phononen ab (vgl. Abbildung 6g)). Dieser Effekt ist stark temperaturabhängig. Typischerweise fällt in den ersten Pikosekunden (ps) die Temperatur der Ladungsträger dabei schnell unter der Emission von energiereichen optischen Phononen ab. Ist die Temperatur der

Ladungsträger unter die Temperatur gefallen, die der Energie der optischen Phononen entspricht (vgl.  $E_{\text{Optische Phononen}} = k_B \cdot T$ ), wird das Abkühlen auf diesem Wege ineffizient. Ab hier dominieren akustische Phononen die Relaxation. Diese sind deutlich energieärmer, und somit verlangsamt sich das Tempo der Abkühlung nach ca. 10 ps stark. Bis zum Erreichen der Gittertemperatur können so mehrere hundert Pikosekunden bis hin zu einigen Nanosekunden (ns) vergehen, was insbesondere für Gittertemperaturen im niedrigen Kelvin Bereich der Fall ist<sup>60,82,83</sup>.



**Abbildung 6: Schematische Darstellung der Relaxationsprozesse nach optischer Anregung.**

a) Zeitliche Entwicklung von Polarisation, Ladungsträgerdichte und Exzitonpopulation. b)-f) Besetzungswahrscheinlichkeit der elektronischen Einteilchenzustände nach verschiedenen Zeiten als Funktion des Wellenvektors  $\vec{k}$ . g) Ladungsträgertemperatur als Funktion der Zeit für niedrige (hellblau) und hohe (dunkelblau) Anregungsleistung.

Alle Darstellungen sind an andere Arbeiten angelehnt und beruhen auf deren theoretischen und experimentellen Ergebnissen<sup>60,82,84,85</sup>.

Bei sehr hohen Anregungsdichten relaxiert eine große Zahl angeregter Ladungsträger, was zu einer erhöhten Emissionsrate von optischen Phononen führt, die größer ist als die Zerfallsrate der optischen in akustische Phononen. Daraus folgt wiederum eine erhöhte Reabsorption von letzteren durch die Ladungsträger und damit ein erheblich langsames Abkühlen der Ladungsträgertemperatur (engl.: *hot-phonon effect*)<sup>86</sup>.

Bis zum Wiedererreichen des thermodynamischen Gleichgewichts rekombinieren die Ladungsträger entweder strahlend oder nichtstrahlend. Dadurch ist die Lebensdauer der Ladungsträgerpopulation ultimativ beschränkt.

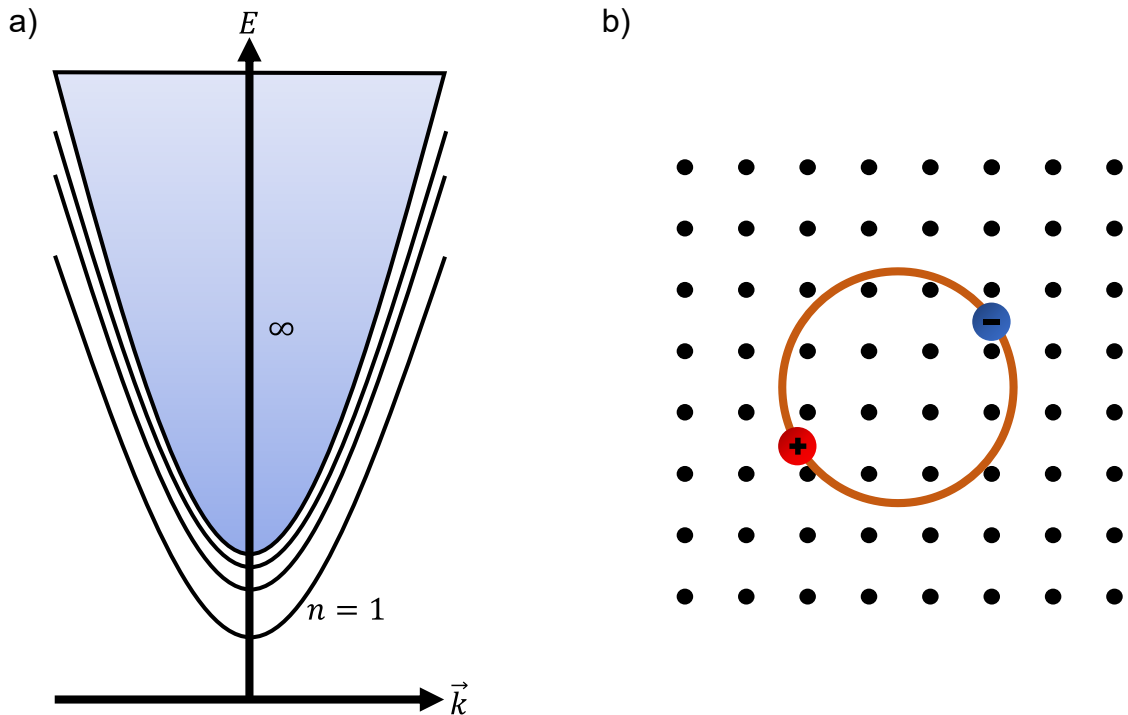
Im nichtstrahlenden Fall wird zwischen Shockley-Read-Hall- und Auger-Rekombination unterschieden<sup>87</sup>. Die SRH-Rekombination tritt auf, wenn Elektronen aus dem Leitungsband in einen Zwischenzustand (Defektniveau) fallen und von dort mit einem Loch aus dem Valenzband rekombinieren. Die freigesetzte Energie wird als Wärme an das Gitter abgegeben, was zu einer Reduktion der Ladungsträgerdichte führt. Dieser Prozess ist besonders relevant bei der Analyse von Halbleiterbauelementen wie Dioden und Transistoren, da er die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger beeinflusst und somit die Leistung und Effizienz dieser Bauelemente bestimmt. Die Auger-Rekombination ist ein Prozess in Halbleitern, bei dem ein Elektron oder Loch durch die Rekombination mit einem anderen Ladungsträger Energie an einen dritten Ladungsträger aus dem gleichen Band (engl.: *intra-band*) oder einen Ladungsträger in einem anderen Band (engl.: *inter-band*) abgibt.

## 2.6 Exzitonen

Die elektrostatische Wechselwirkung zwischen Elektronen und Löchern führt zu gebundenen Elektronen-Loch-Paaren, sogenannten Exzitonen. Sie sind elektrisch neutrale Quasiteilchen, da sich die Ladungen von Elektron und Loch nach außen gegenseitig aufheben. Erstmals beschrieben wurden sie in den 1930er Jahren von Frenkel<sup>88</sup> und Wannier<sup>89</sup>. Abhängig von ihrer Bindungsenergie wird zwischen Frenkel- und Wannier-Mott-Exzitonen (auch einfach als Wannier-Exzitonen bezeichnet) unterschieden.

Frenkel-Exzitonen besitzen eine deutlich höhere Bindungsenergie im Bereich (0,1-1) eV und kommen typischerweise in Materialien mit relativ kleinen Dielektrizitätskonstanten vor (z.B. Alkalihalogenide und Molekülkristalle), da hier die Abschirmung des umgebenden Materials gering ist. Ihr Exziton-Radius (auch Exziton-Bohr-Radius  $a_B$  genannt), also der Abstand zwischen Elektron und Loch, ist aufgrund der somit starken Coulomb-Wechselwirkung relativ klein.

In Halbleitern ist die Dielektrizitätskonstante typischerweise groß und damit die Bindungsenergie kleiner als im vorherigen Fall (in der Größenordnung 0,01 eV). Die Exzitonen haben hier dementsprechend einen größeren Radius und werden Wannier-Exzitonen genannt (vgl. Abbildung 7b))<sup>46,58</sup>.



**Abbildung 7: Schematische Abbildung der parabolischen Dispersionsrelation von Exzitonen und Darstellung eines Wannier-Mott-Exzitons.**

a) Abbildung der parabolischen Dispersionsrelation von Exziton-Zuständen. Gezeigt sind die gebundenen Zustände von  $n = 1$  bis  $n = 3$  und der ab der Bandlückenenergie vorliegende Übergang in das Kontinuum ( $\infty$ ), in dem keine gebundenen Zustände mehr vorliegen können. b) Darstellung eines Wannier-Mott-Exzitons in einem Kristallgitter. Aufgrund hoher Abschirmung, und der daraus resultierenden schwachen Bindung durch die Coulomb-Wechselwirkung, erstreckt sich der Exziton-Radius über mehrere Einheitszellen.

Eine Beschreibung der Wannier-Exzitonen liefert die Wannier-Gleichung:<sup>90</sup>

$$-\left[\frac{\hbar^2 \nabla_{\vec{r}}^2}{2m_r} + V(\vec{r})\right] \Psi_{\lambda}(\vec{r}) = E_{\lambda} \Psi_{\lambda}(\vec{r}) \quad (1)$$

Die reduzierte Exzitonmasse  $m_r$  berechnet sich über  $\frac{1}{m_r} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}$ , wobei  $m_e^*$  und  $m_h^*$  die effektiven Massen des Elektrons und Lochs sind.  $V(\vec{r})$  ist die für die Anziehung verantwortliche Coulomb-Wechselwirkung,  $\hbar$  das Plancksche Wirkungsquantum geteilt durch  $2\pi$  und  $\nabla$  der Nabla-Operator, dessen Komponenten die partiellen Ableitungen sind.

Diese Gleichung lässt sich analog zu der des Wasserstoffatoms lösen und liefert durch die Coulomb-Wechselwirkung aneinander gebundene Zustände von Elektronen und Löchern, die als Wannier-Exzitonen bekannt sind (vgl. Abbildung 7a))<sup>46,91</sup>.

Ihre Bindungsenergien sind  $E_n = \frac{E_0}{n^2}$  in 3D und  $E_n = \frac{E_0}{(n-1/2)^2}$  in 2D mit  $n = 1, 2, \dots$ .

Analog zum Wasserstoffatom ist  $E_0 = \frac{m_r e^4}{8h^2 \epsilon^2}$  die exzitonische Rydberg-Energie, mit der Elementarladung  $e$ , dem Planckschen Wirkungsquantum  $h$  und der aus Dielektrizitätskonstante des Halbleitermaterials  $\epsilon_r$  und Permittivität des Vakuums  $\epsilon_0$  zusammengesetzten, effektiven Permittivität  $\epsilon = \epsilon_r + \epsilon_0$ . Die Ausdrücke für die Bindungsenergie der Wannier-Exzitonen zeigen, dass diese für einen idealen zweidimensionalen Fall mit  $n = 1$ , um einen Faktor vier größer als für den dreidimensionalen Fall wären. Die erhöhten Bindungsenergien implizieren einen geringeren Exziton-Bohr-Radius: von  $a_B$  im dreidimensionalen Fall auf  $\frac{a_B}{2}$  im zweidimensionalen Fall<sup>58</sup>.

Exzitonen in Typ-II Heterostrukturen werden als Charge-Transfer-Exzitonen (engl.: *charge-transfer excitons*, kurz CTX) bezeichnet. Anders als bei regulären Exzitonen befinden sich hier Elektron und Loch des gebundenen Paares in räumlich getrennten Materialschichten. Sie zeigen eine geringere Bindungsenergie und sind daher weiter ausgedehnt. Außerdem bedingt die geometrische Anordnung über die Grenzfläche ein permanentes Dipolmoment.

## 2.7 Ladungsträgerdiffusion

Im Allgemeinen beschreibt Diffusion die Bewegung von Partikeln aus Regionen höherer Konzentration zu Regionen niedrigerer Konzentration<sup>92</sup>. Sowohl Exzitonen als auch freie Elektronen-Loch-Paare sind in der Lage, sich innerhalb des Quantenfilms räumlich zu bewegen und auszubreiten. Dieser Transport der Ladungsträger durch das Material wird unterteilt in ein ballistisches und ein diffusives Regime.

Der ballistische Transport findet unmittelbar nach der optischen Anregung statt und bleibt bis zum ersten Stoß des Ladungsträgers mit einem Teilchen bestehen<sup>58</sup>. Die Ladungsträger bewegen sich hier mit dem Impuls, den sie nach der Anregung haben.

Der diffusive Transport findet zeitlich nach dem ballistischen Transport statt. Er ist gekennzeichnet durch häufige Streuprozesse und damit verbundene Richtungsänderungen. Dadurch ist die im Mittel zurückgelegte Strecke eines Ladungsträgers, bis es zu einem Stoß mit einem anderen Teilchen kommt, die sogenannte mittlere-freie-Weglänge, im Vergleich zur insgesamt zurückgelegten Strecke klein<sup>93</sup>. Unter der Annahme eines Populationsgitters in einem Quantenfilm, also dem Bestehen von Regionen höherer und niedrigerer Ladungsträgerkonzentrationen, sorgt die Diffusion der Ladungsträger für einen Konzentrationsausgleich und somit für den Zerfall des Populationsgitters. Dieser Zerfall ähnelt einem Verschmieren, bei dem die Position des Gitters räumlich konstant bleibt, während die Amplitude monoton abnimmt.

Die allgemeine eindimensionale Diffusionsgleichung lautet:<sup>58,94</sup>

$$\frac{\partial N(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N(x, t)}{\partial x^2} - \frac{N(x, t)}{T_1} + G(x, t) \quad (2)$$

Sie beschreibt die zeitliche und räumliche Abhängigkeit der Ladungsträgerdichte  $N(x, t)$ . Hier ist  $D$  der Diffusionskoeffizient und beschreibt zusammen mit der zweiten räumlichen Ableitung den Diffusionsanteil. Der Quotient aus Ladungsträgerdichte und Populationslebensdauer  $T_1$  bildet den Rekombinationsanteil, während  $G(x, t)$  die direkte Generation der Ladungsträger nach der Anregung berücksichtigt.

## 2.8 Homogene und inhomogene Linienverbreiterung

Als Spektrallinien bezeichnet man die charakteristische Absorption und Emission von elektromagnetischer Strahlung durch Atome oder Moleküle. Spektrallinien sind nicht vollkommen monochromatisch, sondern weisen eine gewisse Linienbreite auf, die durch verschiedene Effekte bestimmt wird<sup>95</sup>. Diese Linienbreite wird in der Regel sowohl durch homogene als auch inhomogene Verbreiterungen beeinflusst.

Für homogene Verbreiterungen gilt, dass die Wahrscheinlichkeit für Emission oder Absorption einer Frequenz  $\omega$  für alle Atome oder Teilchen im Zustand  $E_n$  gleich groß ist. Beispiele hierfür sind die natürliche Linienbreite und die Stoß- oder Druckverbreiterung.

Die natürliche Linienbreite, die auch als intrinsische Linienbreite bezeichnet wird, ist insbesondere durch die Energie-Zeit-Unschärfe  $\Delta E \cdot T_1 \geq \hbar/2$  beschränkt. Aus dieser geht hervor, dass eine endliche Lebensdauer  $T_1$  zu einer gewissen energetischen Mindestbreite  $\Delta E > 0$  führt<sup>96</sup>. Die Dauer, die ein Exziton in einem angeregten Zustand verbringt, bevor es zerfällt, steht dementsprechend im umgekehrten Verhältnis zu seiner natürlichen Linienbreite.

Stoß- oder Druckverbreiterung entsteht aufgrund der Wechselwirkung zwischen sich annähernden Atomen. Diese Wechselwirkung führt zu kurzzeitigen Verschiebungen der Energieniveaus. Anders als inelastische Stöße, führen elastische Stöße hier sowohl zu einer homogenen Verbreiterung als auch zu einer geringen Verschiebung der Spektrallinien.

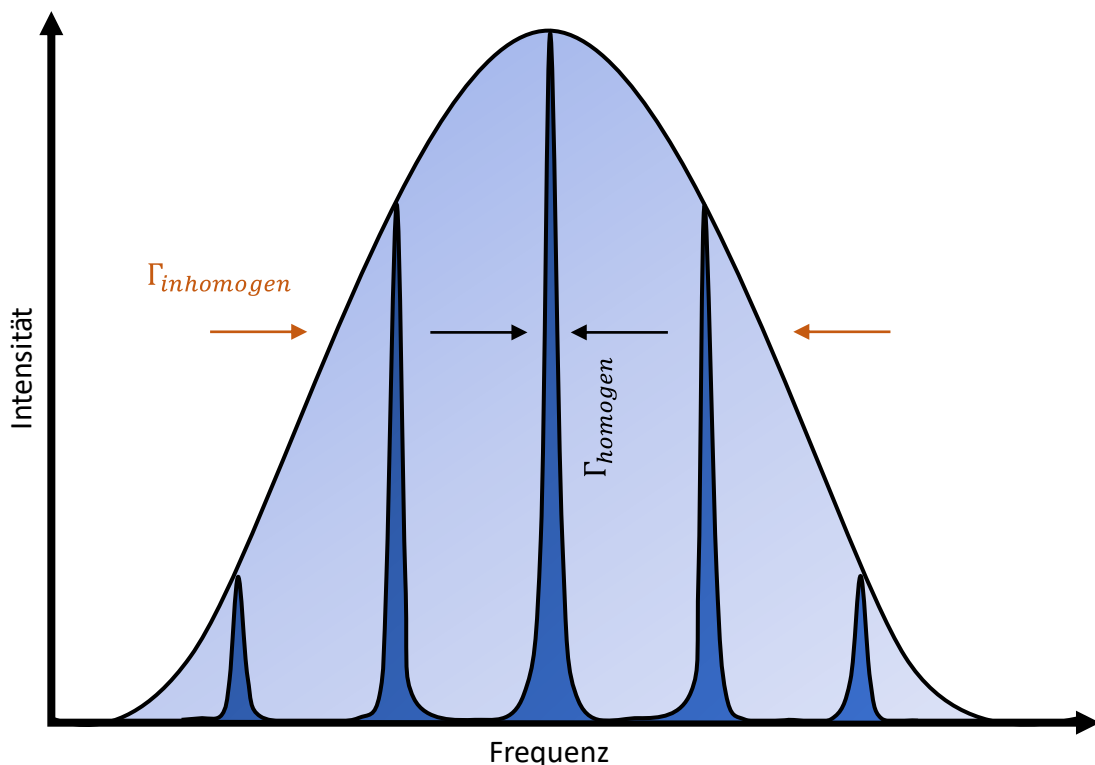
Bei einer homogenen Linienverbreiterung emittieren oder absorbieren alle Atome oder Teilchen schließlich mit den gleichen Frequenzen um eine zentrale Schwingungsfrequenz  $\omega_0$ , was zu einer gleichmäßigen Verbreiterung führt. In der Regel kann diese Verbreiterung durch eine Lorentzsche Linienform (vgl. Abbildung 8, mittlerer Teil) beschrieben werden<sup>97</sup>.

Für inhomogene Verbreiterungen ist die Wahrscheinlichkeit für Emission oder Absorption einer Frequenz  $\omega$  für alle Atome oder Teilchen im Zustand  $E_n$  hingegen nicht gleich groß. Prominente Beispiele hierfür sind die Dopplerverbreiterung und die Legierungsverbreiterung.

Die Dopplerverbreiterung ist auf den Doppler-Effekt zurückzuführen, bei dem es zu einer zeitlichen Dehnung oder Stauchung des Signals kommt, wenn sich der Abstand zwischen Sender und Empfänger eines Signals während dessen Ausbreitung relativ zueinander verändert. Werden bestimmte Spektrallinien betrachtet, so sind die zugehörigen Moleküle Oszillatoren, die mit einer bestimmten Frequenz  $\omega$  schwingen. Aufgrund der thermischen Bewegung verändern die Moleküle ihre Position relativ zueinander und zum Beobachter. Dadurch sieht der Beobachter unterschiedliche Schwingungsfrequenzen, was zu einer inhomogen verbreiterten Spektrallinie führt<sup>95</sup>.

Eine Legierungsverbreiterung entsteht durch Unordnung oder Variationen in der Zusammensetzung eines Materials. Im Beispiel von Halbleitern oder Quantenfilmen führt dies zu lokalen Variationen der Bandlücke und damit zur Emission oder Absorption von Photonen unterschiedlicher Energie.

Generell entsteht eine inhomogene Linienverbreiterung durch Einflüsse, die über die räumlichen Dimensionen des Materials variieren. Diese führen zu einer Ansammlung von Frequenzkomponenten und sorgen für eine Gaußsche Linienform (vgl. Abbildung 8)<sup>97</sup>. Bei Betrachtung einer Ansammlung von Quantenpunkten liegt in der Regel eine statistische Größenverteilung vor, die um einen Mittelwert verteilt ist und dementsprechend zu einer inhomogenen Verbreiterung des Spektrums führt.



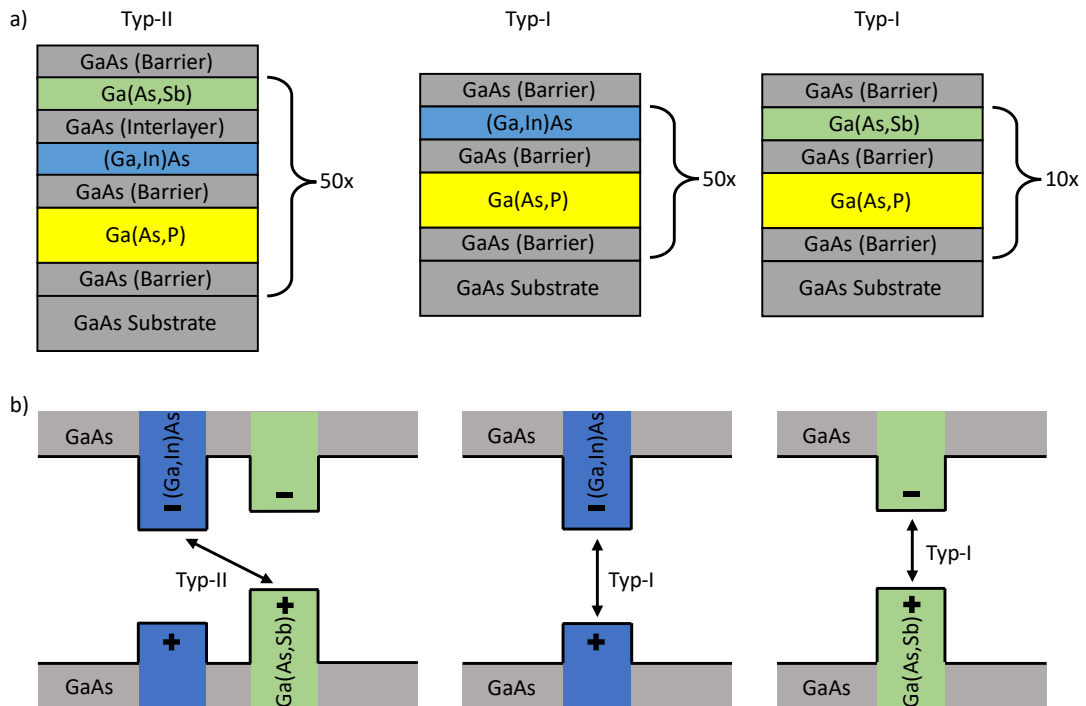
**Abbildung 8: Schematische Darstellung eines verbreiterten Systems.**

Eine inhomogene Verteilung der Exziton-Frequenzen ( $\Gamma_{inhomogen}$ ), die auf eine variierende lokale Potenziellandschaft zurückzuführen ist, überlagert die intrinsische homogene Linienbreite und führt zu einer Gaußschen Linienform. Diese ist breiter als jede der einzelnen Frequenzkomponenten.

Die Stärke der inhomogenen Linienverbreiterung gibt Aufschluss über die Homogenität und damit die Qualität einer Halbleiter-Quantenfilmprobe. Qualitativ hochwertige Proben weisen nur wenige Kristalldefekte, Verunreinigungen, Fluktuationen in der Materialzusammensetzung oder andere Inhomogenitäten auf und besitzen dementsprechend eine gleichmäßige Verteilung der Energieniveaus, was zu einer niedrigen inhomogenen Linienverbreiterung führt<sup>58</sup>.

### 3 Untersuchte Halbleiter-Heterostruktur Proben

Vier Mehrfach-Quantenfilm-Heterostrukturen, die mittels metallorganischer Gasphasenepitaxie hergestellt wurden, stehen im Fokus der Diffusionsmessungen von Publikation 1<sup>14</sup>.



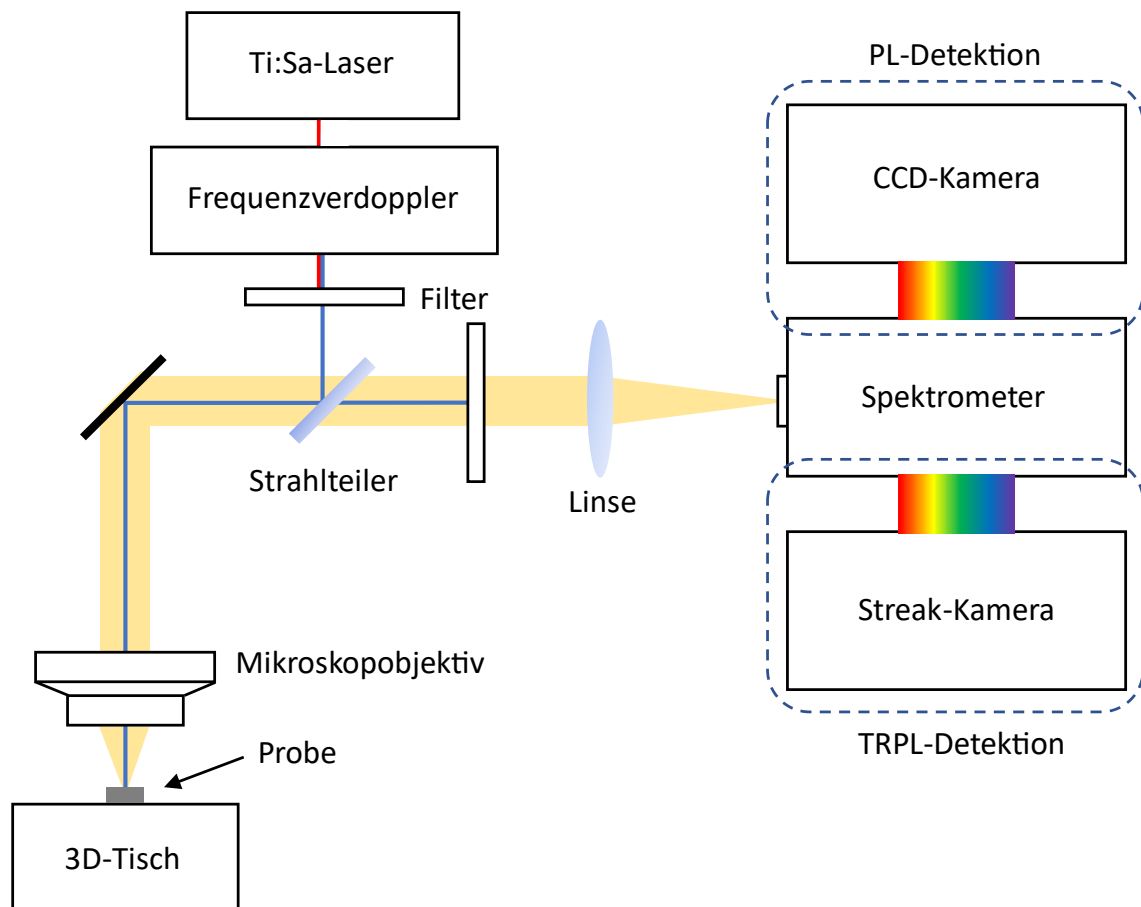
**Abbildung 9: Schematische Darstellung der Probenstruktur und Bandverläufe am  $\Gamma$ -Punkt.**

a) Die Proben bestehen aus einer Abfolge von Quantenfilmen, die je nach Probe 50- oder 10-mal wiederholt wird. b) Schematische Darstellung der Bandkante als Funktion der Wachstumsrichtung in den Typ-I- und Typ-II-Heterostrukturen. Die untersuchten Typ-II-Übergänge treten zwischen den Ga(As,Sb)- und den (Ga,In)As-Quantentöpfen auf, während die Typ-I-Übergänge mit den (Ga,In)As- oder den Ga(As,Sb)-Quantentöpfen verbunden sind.

Zwei dieser Proben sind Typ-II-Heterostrukturen. Sie bestehen aus 50 Wiederholungen von (Ga,In)As-Quantenfilmen mit einer Dicke von 7,7 nm, einer 1 nm dicken GaAs-Zwischenschicht und 7,7 bzw. 7,5 nm dicken Ga(As,Sb)-Quantenfilmen mit einer Sb-Konzentration von 3,3 bzw. 7,0 % (Abbildung 9a)). Die In-Konzentration beträgt etwa 5,8 %. Diese Proben sind von Barrierschichten aus GaAs und Ga(As,P) umgeben. Die anderen beiden Proben bestehen aus entweder 50 Wiederholungen von (Ga,In)As-Quantenfilmen in GaAs-Barrieren oder 10 Wiederholungen von Ga(As,Sb)-Quantenfilmen in GaAs-Barrieren mit einer Sb-Konzentration von 7 %. Diese Proben sind Typ-I-Quantenfilm-Strukturen und ermöglichen räumlich direkte Übergänge. Im Gegensatz dazu ermöglichen die Typ-II-Heterostrukturen einen räumlich indirekten Übergang von einem Quantenfilm zum benachbarten. Die Bandkanten und die möglichen Übergänge der verschiedenen Proben sind in Abbildung 9b) dargestellt.

## 4 Experimentelle Methoden

### 4.1 Photolumineszenz Messplatz



**Abbildung 10: Schematische Abbildung des PL- und TRPL-Aufbaus.**

Die Probe befindet sich auf einem 3D-Tisch und wird mithilfe eines Ti:Sa-Lasers angeregt. Die Emission der Probe, dargestellt in Gelb, wird in reflektiver Geometrie auf den Spalt eines Spektrometers fokussiert. Von dort gelangt die Emission auf den Chip einer CCD- (PL) oder Streak-Kamera (TRPL). Für TRPL-Messungen muss der Ti:Sa eine gepulste Anregung bereitstellen.

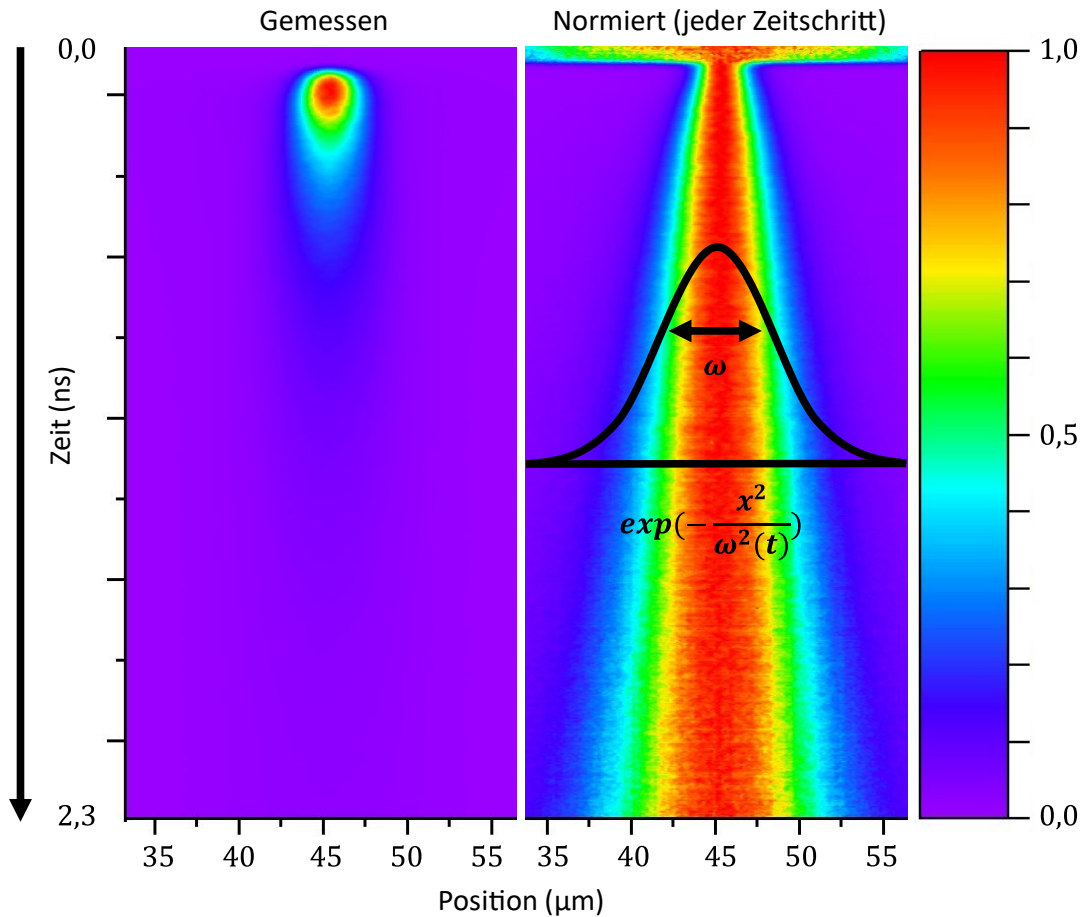
Die Anregungsquelle des PL-Aufbaus ist ein Titan:Saphir-Laser (Ti:Sa), der sowohl kontinuierlich (CW) als auch gepulst betrieben werden kann. Die Anregungswellenlänge ist in einem Bereich einstellbar und wird für die Experimente auf 810 nm gesetzt. Mit einem frequenzverdoppelnden Beta-Bariumborat (BBO) Kristall wird eine für die verwendeten Quantenpunkte geeignete Anregungswellenlänge von 405 nm erreicht. Das Licht wird durch ein Mikroskopobjektiv auf die Probe fokussiert, die sich auf einem 3D-Tisch befindet. Die angeregte Probe emittiert jetzt Strahlung (PL) in alle Richtungen, und ein Teil der emittierten Strahlung folgt dem Weg der Anregung in umgekehrter Richtung. Diese Wegteilung funktioniert mithilfe eines Strahlteilers, der die Hälfte des Lichts reflektiert und die andere Hälfte durchlässt. Ein Filter verhindert, dass

reflektiertes Licht von der Anregung das Spektrometer erreicht, während die PL mit einer Linse auf den Eingangsspalt des Spektrometers fokussiert wird. Im Spektrometer entsteht durch Beugung an einem Gitter eine Wellenlängenauflösung der eingehenden PL. Das abgebeugte Licht trifft schließlich auf eine CCD-Kamera, welche jetzt Informationen über die Intensität des spektral getrennten Lichts liefert. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 10 dargestellt.

## 4.2 Zeitaufgelöste Photolumineszenz

Die Zeitauflösung, die dem TRPL-Aufbau seinen Namen gibt, wird durch die Kombination von gepulster Anregung und einer Streak-Kamera erreicht. Die Anregung mittels Ti:Sa sorgt im Experiment für Pulslängen von etwa 100 fs bei einer Wiederholungsrate von ca. 78 MHz. Der theoretisch mögliche Zeitbereich ist auf den Abstand zwischen zwei aufeinanderfolgenden Pulsen beschränkt und liegt somit unter 12,5 ns. Das durch den Puls entstandene PL-Signal trifft nach Durchlaufen des Spektrometers und des Eingangsspalts der Streak-Kamera auf eine lichtempfindliche Platte. Jedes dort auftreffende Photon führt mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit zur Emission eines Elektrons. Die zeitliche und räumliche Verteilung der Photonen wird aufgrund des quasi instantanen Photoeffekts an die emittierten Elektronen weitergegeben. Diese werden entlang einer Röhre beschleunigt und durch ein horizontales Paar von Kondensatorplatten abgelenkt. An den Kondensatorplatten liegt eine an die Wiederholungsrate des Lasers gekoppelte sinusförmige Spannung an. Diese sorgt dafür, dass zu unterschiedlichen Zeiten ankommende Elektronen verschieden stark abgelenkt werden. Während jedem Pulsfenster entspricht die Ablenkspannung dem nahezu linear ansteigenden Teil der Sinusspannung und ermöglicht dadurch die Zeitauflösung. Nach dem Durchlaufen eines Verstärkersystems treffen die Elektronen schließlich auf einen Phosphorschirm, der sie sichtbar macht und dessen Bild von einer CCD-Kamera aufgenommen wird. Dieses Bild enthält den jetzt durch räumliche Verschiebung sichtbar gemachten zeitlichen Verlauf der PL.

Die Messung der Ladungsträgerdiffusion mithilfe eines TRPL-Aufbaus stellt eine spezielle Anwendung dar, bei der auf eine Wellenlängenauflösung verzichtet wird. Hierbei wird das emittierte Signal bei weit geöffnetem Spalt und nullter Ordnung des Spektrometers gemessen. Der angeregte Bereich wird, wie bei regulären TRPL-Messungen, mittels Optiken auf die lichtempfindliche Platte der Streak-Kamera abgebildet. Während sich die Exzitonen durch das Material bewegen und an Streuprozessen beteiligt sind, rekombiniert ein Teil von ihnen strahlend in einer endlichen Entfernung von ihrem Ursprungsort. Diese strahlende Rekombination macht hier die Diffusion anhand der Verbreiterung des Signals mit der Zeit sichtbar (vgl. Abbildung 11).



**Abbildung 11: Beispielhafte Diffusionsmessung mittels TRPL.**

Links ist die unbearbeitete Messung zu sehen, die den starken Abfall der PL-Intensität nach der Anregung zeigt. Rechts sind die gleichen Messdaten in einer für jeden Zeitschritt normierten Darstellung gezeigt. Dadurch wird die Verbreiterung des Signals und damit die Diffusion sichtbar.

### 4.3 Berechnung des Diffusionskoeffizienten mit TRPL

Der Diffusionskoeffizient  $D_{eff}$  kann mithilfe der Formel

$$w^2(t) = w_0^2 + 4 \cdot D_{eff} \cdot t \quad (3)$$

bestimmt werden<sup>98</sup>. Um die Breite  $w(t)$  aus den Messdaten zu bestimmen, werden diese zunächst über den gesamten Bereich innerhalb von frei gewählten 50 ps großen Fenstern integriert. Anschließend wird für jedes Fenster mithilfe einer Gauß-Kurve die volle Halbwertsbreite (FWHM) bestimmt. Die in Formel (3) verwendete Breite  $w(t)$  ist über den Ausdruck  $e^{-\frac{x^2}{w^2(t)}}$  gegeben und lässt sich mithilfe von

$$w(t) = \frac{FWHM}{1,66} \quad (4)$$

berechnen. Anschließend ergibt sich  $D_{eff}$  aus einem Viertel der Steigung einer linearen Näherung an eine Auftragung von  $w^2$  gegen  $t$ .

Um die Ergebnisse sinnvoll angeben zu können, wurde für jede Anregungsenergie die Energiedichte pro Quadratzentimeter berechnet. Die hierfür benötigte Spotgröße (Anregungsfläche auf der Probe) kann direkt mit dem gleichen Messplatz gemessen werden. Durch die Verwendung eines USAF-Charts (einer 1951 entwickelten Auflösungsstufe der amerikanischen Luftwaffe) anstelle der Probe entsteht ein Bild mit Maxima und Minima auf der Streak-Kamera. Bei bekannter Position auf dem USAF-Chart sind auch die Abstände zwischen diesen bekannt, sodass die x-Achse der Kamera in Form einer Längenskala angegeben werden kann. Unter der Annahme eines runden Spots lässt sich dessen Fläche über die volle Halbwertsbreite, bei  $t = 0$ , bestimmen. Im Experiment ergibt sich eine Spotgröße von etwa  $6,5 \mu\text{m}^2$ . Bei bekannter Anregungsleistung (auf der Probe) kann damit eine Energiedichte angegeben werden.

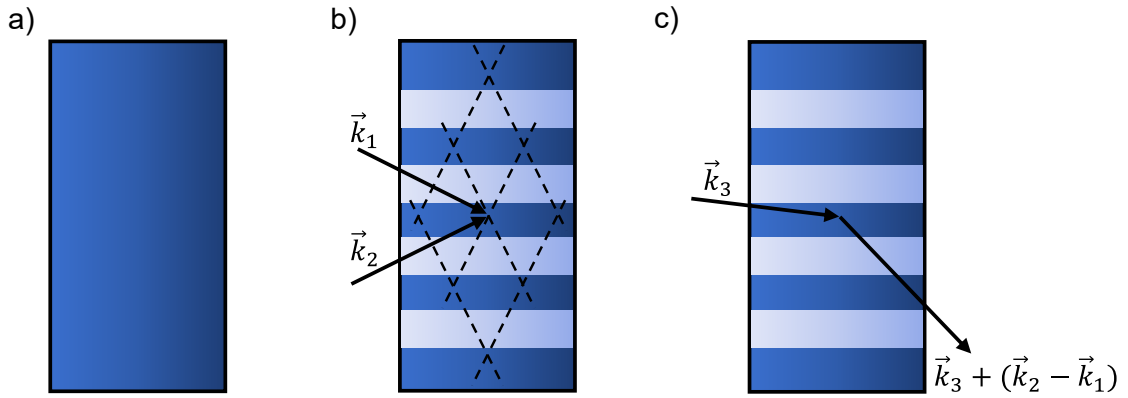
#### 4.4 Vier-Wellen-Mischen

VWM ist ein nichtlineares optisches Verfahren der Spektroskopie, das durch die Erzeugung eines laserinduzierten Gitters Informationen über die Dynamik der im Halbleiter induzierten makroskopischen Polarisation auf ultrakurzen Zeitskalen liefern kann<sup>58</sup>. Zusätzlich ermöglicht VWM die Untersuchung der Beweglichkeit der durch ein Material diffundierenden Ladungsträger, welche durch den Diffusionskoeffizienten  $D$  beschrieben wird.

In der Regel treffen beim VWM drei optische Pulse auf die Probe. Aufgrund der nichtlinearen Wechselwirkung der elektromagnetischen Pulse mit der Probe kommt es zu einer Polarisation dritter Ordnung. Dies führt zu einer abgebeugten, vierten elektromagnetischen Welle.

Treffen die ersten beiden Pulse während der Kohärenzzeit unter einem Winkel  $\alpha$  auf die Probe, so interferiert die Polarisation innerhalb der Probe konstruktiv und destruktiv miteinander (Abbildung 12b))<sup>58,75,91</sup>. Dies führt zu Bereichen mit Anregung (konstruktiv) und Bereichen ohne Anregung (destruktiv). Daraus folgt eine räumlich veränderliche Absorption der Probe. Die Modulation ist sinusförmig und fungiert wie ein Beugungsgitter, welches durch die Laserpulse induziert wird<sup>59</sup>. Die zugehörige Gitterkonstante  $g$  lässt sich bei bekannter Anregungswellenlänge  $\lambda$  und dem Winkel  $\alpha$  zwischen  $\vec{k}_1$  und  $\vec{k}_2$  mit folgender Formel bestimmen:<sup>59</sup>

$$g = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \quad (5)$$



**Abbildung 12: Schematische Abbildung eines VWM-Experiments mit drei Pulsen.**

a) Zustand der Probe ohne Anregung. b) Die beiden Laserpulse mit Wellenvektor  $\vec{k}_1$  und  $\vec{k}_2$  treffen zeitgleich auf die Probe. Beide Polarisierungen interferieren miteinander und es kommt zur Ausbildung von Ladungsträgerpopulationen im angeregten Zustand (dunkelblau). Es entsteht ein Populationsgitter. c) Ein zeitlich verzögerter dritter Puls mit Wellenvektor  $\vec{k}_3$  trifft auf die Probe und wird am Populationsgitter gebeugt. Der gebeugte Anteil verlässt die Probe in Richtung  $\vec{k}_3 + (\vec{k}_2 - \vec{k}_1)$ .

Trifft ein dritter Puls, zeitlich verzögert, auf die Probe, so wird dieser am laserinduzierten Gitter gebeugt. Der am Gitter gebeugte (vierte) Puls verlässt die Probe dann in Richtung  $\vec{k}_3 + (\vec{k}_2 - \vec{k}_1)$  (Abbildung 12c).

Es wird üblicherweise angenommen, dass Exzitondiffusion einer Zufallsbewegung folgt und der Diffusionskoeffizient  $D$  somit eine zeitunabhängige Konstante ist<sup>58,99,100</sup>. Zusätzlich wird angenommen, dass der Ladungsträgertransport diffusiv ist<sup>58,101</sup>. Zur Bestimmung von  $D$  wird dann der Zusammenhang zwischen der Zerfallszeit der Gitteramplitude  $T_G$ , der Populationslebensdauer  $T_1$  und der von  $g$  und  $D$  abhängigen diffusiven Zerfallszeit  $T_{Diff} = g^2 / (4\pi^2 D)$  betrachtet:<sup>58,102</sup>

$$\frac{1}{T_G} = \frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_{Diff}} \quad (6)$$

Die Intensität des am Populationsgitter gebeugten VWM-Signals ist proportional zur Tiefe des Gitters  $\Delta n$ , welche der Differenz zwischen den Maxima und Minima der räumlich modulierten Ladungsträgerdichte entspricht<sup>58</sup>. Damit kann die Intensität des gebeugten Signals  $I(t)$  in Abhängigkeit der Intensität des Abfragepulses  $I_p$  und der Anregungspulse  $I_e$  durch folgenden Ausdruck beschrieben werden:<sup>103</sup>

$$I(t) = I_p (I_e \Delta n)^2 \quad (7)$$

$\Delta n$  zerfällt mit  $T_G$  und somit lässt sich der exponentielle Zerfall des VWM-Signals näherungsweise (für kurze Anregungspulse) mit

$$I(t) \propto \exp\left(-\frac{t}{T_G}\right)^2 = \exp\left(2 \cdot \frac{-t}{T_G}\right) = \exp\left(-\frac{t}{T_S}\right) \quad (8)$$

beschreiben<sup>58,104</sup>.

Mit der Annahme, dass sowohl der Diffusionskoeffizient  $D$  als auch die Populationslebensdauer  $T_1$  unabhängig von der Ladungsträgerdichte  $N(x, t)$  sind, gilt folgender Ausdruck für die Zerfallszeit  $T_S$  des VWM-Signals:<sup>58,105-107</sup>

$$\frac{1}{T_S} = \frac{2}{T_1} + \frac{8\pi^2 D}{g^2} \quad (9)$$

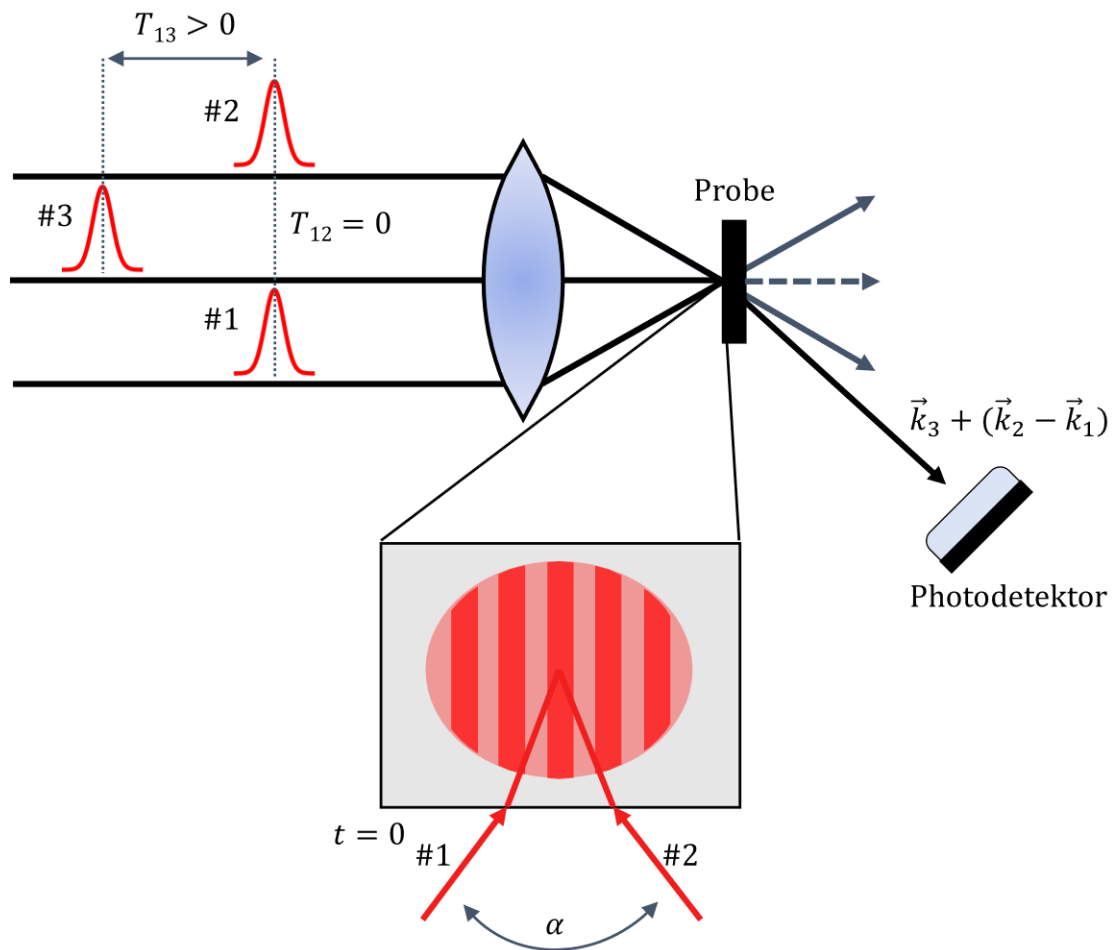
Damit gibt es eine direkte Möglichkeit, den Diffusionskoeffizienten von Exzitonen und freien Elektron-Loch-Paaren aus dem Zerfall des abgebeugten Signals eines VWM-Experiments mit drei Pulsen zu bestimmen.

#### 4.5 Vier-Wellen-Mischen Messplatz

Eine Kombination aus einem Yb:YAG-Verstärker mit einer zentralen Wellenlänge von 1030 nm und einem optisch parametrischen Verstärkersystem (engl. *optical parametric amplifier*, OPA) mit einer Repetitionsrate von 1 MHz sorgt für die gepulste Anregung im Experiment. Hinter dem OPA beträgt die Pulslänge etwa 50 fs und die Wellenlänge ist im für das Experiment relevanten Bereich von 800-900 nm frei durchstimmbare. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 13 dargestellt<sup>14</sup>.

Die Pulse des OPA werden mithilfe eines Strahlteilers in zwei geteilt. Einer dieser beiden Pulse läuft über eine lineare Verzögerungsstrecke und wird danach mithilfe dielektrischer Kurz- und Langpassfilter für das Experiment spektral beschnitten. Der beschnittene Puls wird mittels eines zweiten Strahlteilers nochmal in zwei geteilt. Diese beiden Pulse sind mit #1 und #2 in Abbildung 13 gekennzeichnet. Beide Pulse werden unter einem relativen Winkel  $\alpha$  auf die Probe fokussiert. Zusätzlich wird sichergestellt, dass sowohl räumliche als auch zeitliche Überlappung gegeben ist.

Die beiden Pulse interferieren auf der Probe und schreiben dort ein laserinduziertes Gitter. Der beim ersten Strahlteiler entstandene und bisher unbeachtete Teil ist der Abfragepuls (#3, Abbildung 13). Dieser wird ebenfalls spektral beschnitten, abgeschwächt und über eine zweite lineare Verzögerungsstrecke geschickt, bevor er ebenfalls auf die gleiche Probenposition fokussiert wird. Puls #3 wird nun vom induzierten Gitter abgelenkt und trifft in Richtung  $\vec{k}_3 + (\vec{k}_2 - \vec{k}_1)$  auf die zur Detektion verwendete Photodiode. Für die Messung des Signals wird die Lock-In Technik eingesetzt. Hierbei wird die Detektion des vergleichsweise schwachen VWM-Signals verbessert, indem die Anregung durch Zerhacken mit einer Frequenz moduliert wird und anschließend Signale mit genau dieser Frequenz im Lock-In ausgelesen werden.



**Abbildung 13: Schematische Darstellung einer VWM-Messung mit drei Pulsen.**

Die Pulse #1 und #2 treffen zeitgleich unter einen Winkel  $\alpha$  auf die Probe. Puls #3 trifft zeitlich verzögert auf die Probe und wird an dem zuvor erzeugten Dichtegitter abgelenkt. Das VWM-Signal verlässt die Probe in Richtung  $\vec{k}_3 + (\vec{k}_2 - \vec{k}_1)$  und wird von einem Photodetektor detektiert.

Während der Messung befindet sich die Probe in einem Kryostaten und wird auf 7 K gekühlt. Zur Gewinnung der Daten wird die zeitliche Verzögerung zwischen dem Pulspaar #1-#2 und dem Abfragepuls #3 variiert. Puls #3 trifft also zunächst wenige Pikosekunden früher als das Pulspaar #1-#2 auf die Probe, dann zur gleichen Zeit und schließlich mehrere Nanosekunden später. Die Schrittweite der Verzögerung wird variiert und bewegt sich zwischen wenigen Femtosekunden im Bereich des zeitlichen Überlapps hin zu mehreren Pikosekunden, je weiter sie sich von diesem entfernt.

Die Anregungsenergie des Pulspaares #1-#2 wird in Abhängigkeit von den in der linearen Absorption sichtbaren Exziton-Resonanzen so gewählt, dass sie je nach Probe entweder beim Typ-I bzw. Typ-II Übergang (resonant) oder zwischen 20 und 80 meV oberhalb dieser Übergänge (nicht-resonant) liegt.

#### 4.6 Berechnung des Diffusionskoeffizienten mit VWM

Zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten  $D$  wird Gleichung (9) umgeformt:<sup>105,106</sup>

$$D = \left( \frac{1}{T_S} - \frac{2}{T_1} \right) \cdot \frac{g^2}{8 * \pi^2} \quad (10)$$

Die Zerfallszeit des VWM-Signals  $T_S$  wird mithilfe einer an die Messdaten angepassten Exponentialfunktion gewonnen. Die Lebenszeit  $T_1$  der Ladungsträgerpopulation ist für alle Proben bereits bekannt und liegt im Bereich weniger Nanosekunden<sup>58</sup>. Damit ist sie um mehrere Größenordnungen größer als die meist im Bereich von ein- bis zweistelligen Pikosekunden liegende Zerfallszeit und hat somit nur einen geringen Einfluss auf den Diffusionskoeffizienten. Mithilfe von Formel (5) wird die effektive Gitterkonstante  $g$  des laserinduzierten Gitters berechnet<sup>59</sup>. Für die im Experiment verwendete Anregungsenergie (nicht-resonant) von 1,467 eV (845 nm) und einem Winkel  $\alpha$  von 15,65° ergibt sich eine Gitterkonstante von 3,103  $\mu\text{m}$ .

Die Unsicherheit des mit (10) berechneten Diffusionskoeffizienten lässt sich mit folgender Fehlerrechnung abschätzen:

$$\Delta D = \sqrt{\left( \left( \frac{1}{T_S} - \frac{2}{T_1} \right) \cdot \frac{g}{4\pi^2} \cdot \Delta g \right)^2 + \left( -\frac{g^2}{8\pi^2 T_S^2} \cdot \Delta T_S \right)^2 + \left( \frac{g^2}{4\pi^2 T_1^2} \cdot \Delta T_1 \right)^2} \quad (11)$$

Der Messfehler bei der Bestimmung von  $g$  mit Formel (5) wird durch die Unsicherheiten der Anregungsenergie (hier in Form der Wellenlänge  $\lambda$ ) und des Winkels  $\alpha$  bestimmt:

$$\Delta g = \sqrt{\left( -\frac{\lambda}{4} \cdot \frac{1}{\tan\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \cdot \frac{1}{\sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \cdot \Delta\alpha \right)^2 + \left( \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)} \cdot \Delta\lambda \right)^2} \quad (12)$$

Während die Unsicherheit der Anregungsenergie nur eine untergeordnete Rolle spielt und daher nicht weiter betrachtet wird, ergibt sich mit einer abgeschätzten Unsicherheit von  $\pm 2^\circ$  für den Winkel  $\alpha$  ein Fehler von etwa  $\pm 0,394 \mu\text{m}$  für  $g$ . Daraus ergibt sich eine Unsicherheit von ca. 25 % für den später berechneten Diffusionskoeffizienten. Die Fehler für  $T_1$  und  $T_S$  ergeben sich direkt bei deren Bestimmung aus den Unsicherheiten der Exponentialfunktionen. Sie bewegen sich zwischen (2-5) % relativ zu den bestimmten Zeiten. Zusammenfassend ergeben sich damit individuelle Unsicherheiten von bis zu 30 % für den final berechneten Diffusionskoeffizienten.

Für die Angabe einer Energiedichte muss auch hier die Spotgröße bekannt sein. Diese konnte mithilfe einer Webcam bestimmt werden, die anstelle der Probe in den Fokus gestellt wurde. Um eine Überbelichtung und damit einen zu großen Spot zu vermeiden, wurde hier mit möglichst geringer Intensität gearbeitet. Mit einer Gauß-Kurve wurde

dann in horizontaler und vertikaler Richtung die volle Halbwertsbreite bestimmt. Bei bekanntem Abstand zweier benachbarter Pixel kann damit die Fläche einer Ellipse berechnet werden, die mit hoher Genauigkeit der Spotgröße entspricht. Hier beträgt sie etwa  $3868\mu\text{m}^2$ .

Um zusätzlich zur Energiedichte noch eine Ladungsträgerdichte angeben zu können, muss die von der Probe absorbierte Energie bekannt sein. Dafür wurde bei jeder Messung die Leistung vor und hinter der Probe gemessen. Für die Bestimmung der absorbierten Energie werden die Fresnel-Gleichungen verwendet<sup>108,109</sup>. Die Berechnung kann je nach ausgeweiteter Berücksichtigung von Mehrfachreflexionen an Glas und Probe endlos lang werden, ohne dass sich das Resultat signifikant ändert. Aus diesem Grund wird sich hier auf einen Rückreflex innerhalb der Probe ohne Berücksichtigung von Mehrfachreflexionen durch das Kryostat-Glas beschränkt.

Mit einem abgeschätzten Verlust durch Reflexion am Kryostat-Glas von etwa 6 % und einem angenommenen Brechungsindex von 3,5 für GaAs ergibt sich damit folgender Ausdruck<sup>14</sup>:

$$\begin{aligned}
 &P_{\text{vorher}} \cdot 0,94 \cdot \left(1 - \left(\frac{2,5}{4,5}\right)^2\right) \cdot (1 - x) \cdot \left(1 - \left(\frac{2,5}{4,5}\right)^2\right) \cdot 0,94 + \\
 &P_{\text{vorher}} \cdot 0,94 \cdot \left(1 - \left(\frac{2,5}{4,5}\right)^2\right) \cdot (1 - x) \cdot \left(\frac{2,5}{4,5}\right)^2 \cdot (1 - x) \cdot \\
 &\quad \left(\frac{2,5}{4,5}\right)^2 \cdot (1 - x) \cdot \left(1 - \left(\frac{2,5}{4,5}\right)^2\right) \cdot 0,94 = P_{\text{nachher}}.
 \end{aligned} \tag{13}$$

Der erste Durchlauf ergibt sich aus der Leistung vor der Probe, dem Verlust durch Reflexion am vorderen Kryo-Glas, dem Verlust durch Reflexion an der Vorderseite der Probe, dem Verlust durch Absorption innerhalb der Probe, dem Verlust durch Reflexion an der Rückseite der Probe und dem Verlust durch Reflexion am hinteren Kryo-Glas. Der Rückreflex beginnt beim Auftreffen des Lichts an der Rückseite der Probe und besteht aus der Reflexion an der Rückseite der Probe, dem Verlust durch Absorption innerhalb der Probe, der Reflexion an der Vorderseite der Probe, dem Verlust durch Absorption innerhalb der Probe, dem Verlust durch Reflexion an der Rückseite der Probe und dem Verlust durch Reflexion am hinteren Kryo-Glas.

Mit den aufgenommenen Messwerten für  $P_{\text{vorher}}$  und  $P_{\text{nachher}}$  kann somit die Absorption  $x$  und damit die absorbierte Leistung der Probe berechnet werden. Die Ladungsträgerdichte wird als Anzahl absorbiertes Photonen pro Fläche angegeben (in der Regel mit  $1/\text{cm}^2$ ) und ergibt sich aus<sup>14</sup>:

$$\text{Ladungsträgerdichte} = \frac{\text{Leistung vor der Probe} \cdot \text{Absorption}}{\text{Repetitionsrate}} \cdot \frac{\lambda}{h \cdot c} \cdot \frac{1}{\text{Spotgröße}} \cdot \frac{1}{\text{\#Quantenfilme}}. \tag{14}$$

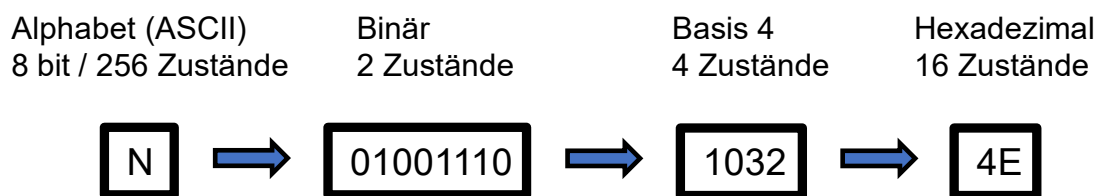
Hier ist  $\lambda$  die Anregungswellenlänge,  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit.

## 5 Datenspeicherung mit Quantenpunkten

### 5.1 Idee und Motivation

Mithilfe des kontrollierbaren Emissionsspektrums von Quantenpunkten lassen sich Daten speichern. Dafür werden Datenpunkte in Form von Quantenpunkten auf ein Medium, wie z.B. Papier, aufgebracht und anschließend ihre Emission mit einem PL-Aufbau ausgelesen.

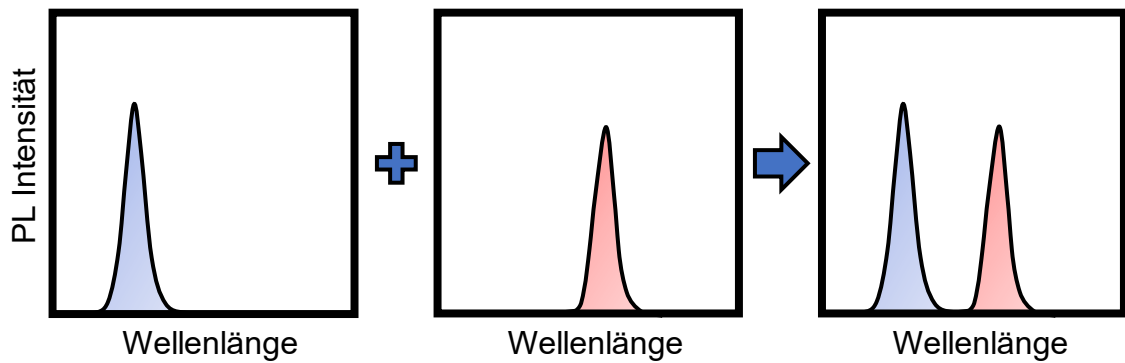
Digitale Speichermedien beruhen auf abfragbaren „an-aus“ Zuständen. In dieser binären Kodierung werden Daten als Abfolge solcher Zustände gespeichert. Jeder einzelne Datenpunkt enthält also entweder die Information „an“ oder „aus“. Eine Kette von acht Datenpunkten hat somit  $2^8 = 256$  mögliche Kombinationen. Das ist genau die Anzahl, die der „American Standard Code for Information“ (ASCII) (z.B. auf Windows Computern) zum Kodieren verwendet. Diese Kodierung ordnet jeder Kette von acht Bits, oder einem Byte, ein Zeichen (z.B. ein Buchstabe oder eine Zahl) aus einer Tabelle zu. Erhöht sich die Anzahl der möglichen Zustände pro Datenpunkt, so werden weniger Datenpunkte benötigt, um die gleiche Anzahl an Kombinationen abzudecken und somit kann die gleiche Menge Daten mit einer kleineren Anzahl Datenpunkten gespeichert werden (vgl. Abbildung 14).



**Abbildung 14: Kodierung mit unterschiedlich vielen Zuständen pro Datenpunkt.**

Um einen Buchstaben des Alphabets als binären Code auszudrücken, also mit 2 Zuständen pro Datenpunkt, benötigt es 8 Datenpunkte (hier Bits) oder 1 Byte. Wechselt die Basis von 2 auf 4, so werden noch 4 Zeichen benötigt. In einem hexadezimalen System gibt es 16 mögliche Zustände pro Datenpunkt und damit sinkt die benötigte Anzahl an Datenpunkten, um die 256 Möglichkeiten von ASCII-Code zu erreichen, auf 2.

Um eine größere Anzahl von Zuständen zu erreichen, können Daten beispielsweise mithilfe von PL-Spektren gespeichert werden, sofern die PL-Spektren gut unterscheidbare Eigenschaften aufweisen und somit als Zustände verwendet werden können. Besonders geeignet sind dafür Quantenpunkte, da sie ein zuordbares Emissionsmaximum an einer spezifischen Stelle im Spektrum aufweisen. Wenn jedem Zeichen anhand einer Kodierungstabelle ein eindeutiges PL-Maximum zugeordnet wird, lassen sich so Daten schreiben, indem beispielsweise Quantenpunkte nebeneinander auf Papier gedruckt werden. Anders ausgedrückt würde also jedes Zeichen einer Farbe entsprechen, die mit einem PL-Aufbau sichtbar gemacht werden kann.

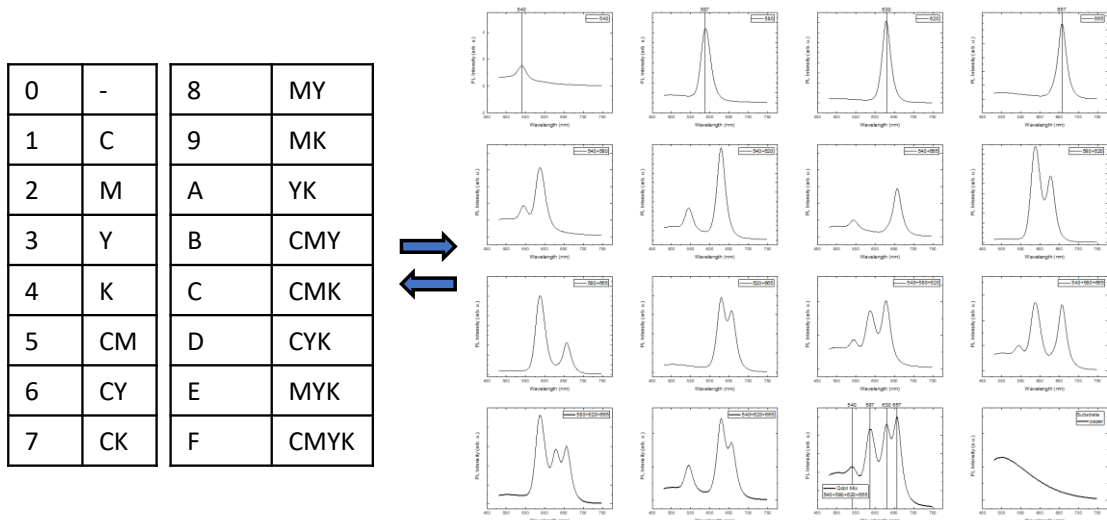


**Abbildung 15: Schematische Abbildung von Spektren von Quantenpunkten und deren Spektrum nach dem Mischen.**

Werden Quantenpunkte mit verschiedenen Emissionsspektren gemischt, so bleiben diese erhalten und es ergibt sich ein neues Spektrum, welches in guter Näherung einer Addition der Einzelspektren entspricht.

Für den Erfolg dieser Idee ist es entscheidend, dass die individuellen Emissionsspektren erhalten bleiben, wenn die Quantenpunkte gemischt werden (vgl. Abbildung 15). Ist dies gegeben, so lassen sich auch die Kombinationen verschiedener Quantenpunkte eindeutig zuordnen.

An einem Beispiel von vier unterscheidbaren Quantenpunkten würden also 15+1 mögliche Kombinationen entstehen (vgl. Abbildung 16). Die +1 steht hier für den Fall, dass kein Quantenpunkt verwendet wird, was ebenfalls ein lesbarer Zustand ist.



**Abbildung 16: Beispielhafte Kodierung von 16 möglichen Mischungen oder Kombinationen von Quantenpunkten und deren Spektren.**

Links ist eine Kodierungstabelle zu sehen, die einem Hexadezimal-Code entspricht und jedem Zeichen eine Farbkombination zuordnet. „C“ steht für die Farbe Cyan, „M“ für Magenta, Y für Gelb (engl.: „Yellow“) und K für Schwarz. Diese Farben werden durch 4 verschiedene Quantenpunkte mit unterschiedlichen Emissionsspektren ersetzt und deren Kombinationen ergeben 16 verschiedene, zugeordnete Spektren (rechts).

Wird die Größe einzelner Datenpunkte als limitierender Faktor angesehen, so wäre das Ergebnis eine deutliche Steigerung der erreichbaren Datendichte.

Um zu testen, ob sich diese Idee zur Datenspeicherung umsetzen lässt und sie funktioniert, werden druckbare Tinten aus Quantenpunkten hergestellt. Zusätzlich werden Daten in einen druckbaren Code überführt und mithilfe eines Tintenstrahldruckers auf Papier gedruckt. In einem letzten Schritt werden die Daten mithilfe eines PL-Aufbaus ausgelesen.

## 5.2 Probenpräparation

Der erste Schritt für die Präparation der Proben besteht in der Herstellung von druckbarer Tinte aus Quantenpunkten. CdSe/ZnS Kern-Schale-Quantenpunkte haben sich als geeignet für einen Grundsatzbeweis erwiesen. Diese sind nicht teuer, gut verfügbar und weisen die benötigten schmalbandigen Emissionsspektren (PL) auf. Gleichzeitig sind sie kommerziell in wasserlöslicher Form erhältlich (Carbonsäure Liganden, -COOH).

Die Quantenpunkte werden mit einer Tintenlösung gemischt, die aus demineralisiertem Wasser, Triethylenglykol-monobutylether (TEGME) und Ethylenglykol besteht, was den Hauptbestandteilen der Standardtinte des verwendeten Tintenstrahldrucker Epson Eco Tank 2720 entspricht. Zusätzlich werden zwei bis drei Tropfen Cyan-Tinte hinzugefügt, um ihre Sichtbarkeit auf Papier mit dem Auge zu gewährleisten. Dies ist für das Mischverhältnis nicht relevant. Anschließend wird die Druckbarkeit der neuen Tinten unter Variation des Mischverhältnisses der Lösung getestet, indem Bilder mit Quadraten in den Standardfarben (Cyan, Magenta, Gelb, Schwarz) gedruckt werden. Auf diese Art hat sich ein funktionierendes Mischverhältnis von 75 % Wasser und jeweils 12,5 % TEGME und Ethylenglykol für die Tintenlösung gefunden. Als nächster Schritt werden die PL-Eigenschaften der gedruckten Tinten auf Papier untersucht. Das Ziel ist es, eine möglichst homogene Intensitätsverteilung der einzelnen PL-Maxima durch Anpassen ihrer Konzentration in der Tinte zu erhalten, um später ein direktes Auslesen zu ermöglichen.

Interessanterweise hat das PL-Spektrum für die „Farbe Schwarz“ eine Mischung aller vier PL-Maxima gezeigt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass beim normalen Drucken immer eine Mischung aller Farben für Schwarz beim Epson Drucker verwendet wird. Während dies eine Herausforderung beim Drucken der Daten darstellt, da alle Farben individuell ansteuerbar und kombinierbar sein müssen, zeigt sich hier bereits, dass die wichtigste Voraussetzung für das Funktionieren der Idee erfüllt ist - nämlich die Mischbarkeit der Quantenpunkte ohne Verlust ihrer individuellen PL-Maxima. Das einzelne Anwählen der Farbbehälter wird schließlich durch eine angepasste Druckeransteuerung softwareseitig gelöst<sup>42</sup>.

Für die Quantenpunkte mit PL-Maxima bei 540 nm, 580 nm, 620 nm und 665 nm haben sich schließlich geeignete Mischverhältnisse von 1:1,5, 1:3 und jeweils 1:5 zur Tintenlösung herauskristallisiert.

### 5.3 Datenpräparation

Um Daten zu speichern, werden diese in ein System überführt, welches vollständig von einer Kodierungstabelle abgedeckt wird. Somit bekommt jede Kombination von PL-Maxima einen bestimmten Wert zugeordnet. Für die verwendeten Quantenpunkte mit vier verschiedenen PL-Maxima folgen daraus 16 mögliche Werte, wobei einer dieser 16 dem Wert 0 oder blankem Papier entspricht (vgl. Abbildung 16).

Über ein Python Skript ist es möglich, Daten (z.B. Text) in einen auf einer beliebigen Anzahl an Zeichen, z.B. 16, basierenden Reed-Solomon-Code umzuwandeln<sup>42</sup>. Dadurch werden die Daten in ein Format überführt, das einer Abfolge von Kombinationen der PL-Maxima entspricht. Anders formuliert, entsprechen die einzelnen Datenpunkte Kombinationen gemischter Farben, bei denen jeweils alle einzelnen Farbkomponenten gleichzeitig sichtbar sind.

Die nächste Herausforderung besteht in der Erstellung von druckbaren Dateien, die den Drucker anweisen, bestimmte Farbkombinationen bzw. Kombinationen aus Quantenpunkten auf einzelne Punkte zu drucken. Digitale Speicherformate für Farben arbeiten in der Regel mit den drei Grundfarben Rot, Grün und Blau für „additive Farbmischung“. Das bedeutet, dass jeder Pixel in der Form (R, G, B) gespeichert wird, wobei Zahlen zwischen 0 und 255 den jeweiligen Anteil an Rot, Grün und Blau angeben. Dieses Format ist hier allerdings ungeeignet, da zum einen nur drei anstelle von vier Farbkomponenten benutzt werden und zum anderen Rot, Grün und Blau bereits gemischte Farben für den Standard-Tintenstrahldrucker (Cyan, Magenta, Gelb, Schwarz, „subtraktive Farbmischung“) darstellen.

Um diese Herausforderung zu lösen, erlaubt ein weiteres, auf Python basierendes Programm die Daten in eine druckbare Matrixform zu bringen<sup>42</sup>. Jeder Eintrag in dieser Matrix entspricht dabei einer der Düsen des Druckkopfes (einer Farbe) und bekommt zusätzlich eine Zahl (0, 1, 2 oder 3) zugewiesen, die die Menge an Tinte steuert. Damit lassen sich alle Farben (Cyan, Magenta, Gelb, Schwarz) und somit alle Tinten einzeln ansteuern.

Der Druckkopf des Epson 2720 Druckers ist in Bereiche oder Felder mit einer bestimmten Anzahl an Düsen unterteilt. Diese Felder bilden zusammen ein größeres Rechteck und sind innerhalb von diesem nebeneinander oder untereinander verteilt. Für die Farben Cyan, Magenta und Gelb existiert jeweils ein Feld mit 59 Düsen. Für Schwarz gibt es drei Felder mit ebenfalls jeweils 59 Düsen. Jeder Matrix wird eine Druckposition (lateral und vertikal) mit einer x- und y-Koordinate zugewiesen. Eine Schwierigkeit mit diesem einfachen, kommerziellen Drucker besteht darin, dass sich der

Druckkopf nur entlang der x-Achse bewegen kann. Die Bewegung in y-Richtung erfolgt durch den Papierzug und dieser lässt sich nur in einer Richtung steuern. Damit verbundene Veränderungen der y-Koordinate sind also endgültig. Aufgrund der unterschiedlichen Positionen der Felder und Düsen von verschiedenen Farben (und damit teilweise auch der y-Koordinaten), müssen die Druckkoordinaten für übereinanderliegende Punkte entsprechend angepasst werden. Dies führt hier dazu, dass die Tinte aus den Feldern für Gelb und Magenta, je nach Zeilenbreite, später (also nach einer bestimmten y-Verschiebung) gedruckt werden muss, was wiederum die Erstellung der druckbaren Dateien erschwert.

Aufgrund der eingeschränkten Möglichkeiten des verwendeten Druckers ist eine vollständige Automatisierung für das Erstellen der druckbaren Dateien im Rahmen dieses Projektes nicht möglich. Deshalb wurde sich auf kleine Datenmengen in Form eines Grundsatzbeweises beschränkt.

An dieser Stelle soll erwähnt werden, dass theoretisch eine weitere Möglichkeit zur Erhöhung der Datendichte über verschiedene Intensitätslevel der Emission gegeben ist. Um diese zu nutzen, kann die Konzentration der Quantenpunkte in den Tintenlösungen signifikant verändert, oder Stellen mehrfach bedruckt werden. Tests mit verschiedenen Konzentrationen wurden erfolgreich mithilfe von Pipetten durchgeführt<sup>42</sup>. Beim Mehrfachdruck mit dem in dieser Arbeit verwendeten Drucker waren die Abweichungen der PL-Intensitäten allerdings zu groß, um zusätzliche Intensitätslevel für den Grundsatzbeweis in Betracht zu ziehen. Die Gründe hierfür liegen vermutlich in einem Verschmieren der Datenpunkte und einer Inkonsistenz der Tintenmengen beim Drucken.

## 6 Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick

Die kontinuierliche Miniaturisierung von Halbleiterbauelementen führt dazu, dass der Ladungsträgertransport an den Grenzflächen zwischen aufeinanderliegenden Materialschichten zunehmend an Bedeutung gewinnt. In diesem Kontext untersucht und vergleicht Publikation 1 systematisch den Ladungsträgertransport in Typ-II ((Ga,In)As-Ga(As,Sb)) Heterostrukturen und Typ-I ((Ga,In)As, Ga(As,Sb)) Quantenfilmen mithilfe von VWM und TRPL<sup>14</sup>.

Die Ergebnisse zeigen für beide Probenstrukturen, dass die Diffusionskoeffizienten für Exzitonen (resonante Anregung) kleiner sind als die von freien Elektron-Loch-Paaren (nicht-resonante Anregung). Zusätzlich zur Beobachtung eines Anstiegs des Diffusionskoeffizienten mit zunehmender Ladungsträgerdichte wurde eine deutliche Abhängigkeit zwischen der Probenqualität, gemessen an der inhomogenen Linienverbreiterung der Exzitonen, und dem Diffusionskoeffizienten festgestellt. Interessanterweise legen die Ergebnisse nahe, dass der Einfluss von Grenzflächeneffekten in den Typ-II-Heterostrukturen auf den Ladungsträgertransport im Vergleich zur Probenqualität vergleichsweise gering ist.

Dieses Ergebnis ist von besonderem Interesse, da in Typ-II Heterostrukturen Elektron- und Loch-Wellenfunktionen eines Exzitons in verschiedenen Halbleiterschichten lokalisiert sind, wodurch hier der Ladungsträgertransport direkt innerhalb oder entlang der Grenzflächen stattfindet. Im Gegensatz dazu findet der Ladungsträgertransport bei Typ-I Strukturen entsprechend der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten überwiegend innerhalb des Quantenfilms statt. Daher sollte davon ausgegangen werden, dass die Grenzflächen einen größeren Einfluss auf den Ladungsträgertransport in Typ-II Heterostrukturen haben als in Typ-I Strukturen. Daraus lässt sich schließen, dass nicht die bloße Existenz von Grenzflächen, sondern vielmehr die Veränderung ihrer strukturellen Qualität für die Veränderung der Diffusion und des Ladungsträgertransports verantwortlich ist.

Publikation 1 liefert einen wesentlichen Beitrag zur aktuellen Forschung, indem sie den direkten Einfluss von Grenzflächen auf den Ladungsträgertransport untersucht. Bislang war es häufig unklar, ob es sich bei beobachteten Änderungen des Ladungsträgertransports um materialspezifische Eigenschaften oder Grenzflächeneffekte gehandelt hat.

Eine Erkenntnis dieser Publikation für die Halbleiterindustrie könnte sein, dass Grenzflächen an sich nicht der limitierende Faktor für die Miniaturisierung sein müssen, vorausgesetzt, die Qualität der Halbleiterschichten bleibt trotz ihrer unmittelbaren Nähe zu diesen erhalten. Dies unterstreicht die Notwendigkeit, bei der Miniaturisierung von Heterostrukturen den Fokus auf eine präzise Aufrechterhaltung von

Schichtqualitäten zu legen, um weitere Fortschritte bei der Leistungsfähigkeit und Effizienz von typischen Bauteilen wie Prozessoren, Solarzellen und Sensoren zu erzielen.

Während sich Publikation 1 mit der Untersuchung von Ladungsträgerdiffusion in Quantenfilmen (2D) und damit elektronischen Eigenschaften befasst, geht es in Publikation 2 um Quantenpunkte (0D), in denen Ladungsträger in allen drei Raumrichtungen gefangen sind. Dadurch gibt es in Quantenpunkten keine Diffusion. Die eingeschlossenen Ladungsträger führen zu speziellen optischen Eigenschaften und erlauben es beispielsweise, wie in Publikation 2 gezeigt, Daten höherwertig zu kodieren und zu speichern<sup>42</sup>.

Die Datenspeicherung gewinnt aufgrund der stetig wachsenden Datenmengen und zunehmenden Anforderungen an deren Verfügbarkeit und Langlebigkeit immer mehr an Bedeutung<sup>24,110</sup>. Während die DNA-Datenspeicherung theoretische Datendichten im Bereich von Exabytes pro  $\text{mm}^3$  und eine bisher unerreichte Langzeitstabilität verspricht, wird es noch eine unbestimmte Zeit in Anspruch nehmen bis sie auf dem Entwicklungsstand stand ist, die vor über 70 Jahren erfundene Magnetbandspeicherung abzulösen<sup>23,24,27,110–113</sup>. Daher ist es wichtig nach praktikablen Alternativen zu suchen, die diese Zeit überbrücken können.

Publikation 2 stellt den Grundsatzbeweis für eine Idee zur Datenspeicherung vor, die vor allem im Bereich der Verfügbarkeit und des Energieverbrauchs ihre Stärken hat und somit eine alternative Methode zur Langzeitdatenspeicherung darstellen könnte<sup>42</sup>. Es wird gezeigt, dass es mit Tinte aus CdSe/ZnS-Quantenpunkten möglich ist, Daten auf Papier zu drucken und damit zu speichern. Dazu genügt ein einfacher, kommerziell erhältlicher Tintenstrahldrucker. Um die Daten zu speichern, wird die Emission der Quantenpunkte kodiert, die je nach Größe verschiedene Emissionsspektren bietet. Zum Auslesen der Daten wird ein PL-Aufbau verwendet.

Eine Besonderheit dieser Methode ist die Möglichkeit, über die standardmäßige „an“ oder „aus“ Kodierung hinauszugehen, was wiederum zu einer erhöhten Datendichte bei gleicher Größe der Datenpunkte führt. Dies wird erreicht, indem verschiedene Quantenpunkte auf einen Datenpunkt gebracht werden, wobei ihre unterschiedlichen Emissionsspektren auch nach dem Mischen erhalten und somit unterscheidbar bleiben.

Die Stabilität dieser Methode wurde durch das Erhitzen von auf Papier gedruckten Quantenpunkten und anschließendes Auslesen mittels PL-Aufbau unter Raumtemperatur getestet. Die Ergebnisse zeigen ein hohes Maß an Stabilität im Temperaturbereich von  $-4^\circ\text{C}$  bis  $+35^\circ\text{C}$ . Ein Test unter zehnstündiger Dauerbelichtung im PL-Aufbau hat keine signifikante Abnahme in der PL-Intensität der Quantenpunkte gezeigt. Unter der Annahme, dass zum Auslesen eines Datenpunkts 100 ms benötigt werden, führt dies zu mindestens 360.000 möglichen Auslesungen der Daten. Während

diese beiden Stabilitätstests zukünftige Langzeittests nicht ersetzen, so liefern sie zumindest erste Hinweise auf eine mögliche Langzeitstabilität der Methode.

Dieser auf Quantenpunkten basierende neue Ansatz zur Speicherung von Daten kombiniert bekannte Technologien wie den Tintenstrahldruck und das optische Auslesen um potenziell Fortschritte, vor allem im Bereich der Energieeffizienz und Langlebigkeit zu erzielen. Zusätzlich entsteht durch die höherwertigen Kodierungen die Möglichkeit, spezialisierten Code zu verwenden, der neben erhöhten Datendichten auch Vorteile im Bereich der Fehlerkorrektur und Datensicherheit mit sich bringen könnte.

Um diese Methode effektiv und für größere Datenmengen zugänglich zu machen, benötigt es spezialisierte Druck-Hardware und -Software. Entscheidend ist hier eine möglichst vollständig automatisierte Konvertierung der zu speichernden Daten zu druckbaren Dateien. Ist dieser Schritt gemeistert, ergeben sich eine Reihe von interessanten Herausforderungen, die zur weiteren Entwicklung und abschließenden Einordnung dieser Speichermethode bearbeitet werden sollten. Dazu gehört die Entwicklung von verbesserten, umweltfreundlicheren Tinten (basierend auf anderen Quantenpunkten wie etwa CuInZnS), umfangreiche Langzeitstudien zur Stabilität, Verbesserungen im Bereich der Auflösung des Tintenstrahldrucks und der Nutzung von Intensitätsleveln als zusätzliche Möglichkeit zur Steigerung der Datendichte.

## Individuelle Beteiligungen

### **Publikation 1**

Sangam Chatterjee, Markus Stein und ich konzipierten die Studie. Christian Fuchs stellte die Proben in der Arbeitsgruppe von Kerstin Volz her. Markus Stein und ich passten den VWM-Messplatz an und führten die Messungen gemeinsam durch. Die TRPL-Messungen wurden von mir durchgeführt. Ich wertete alle Daten aus und besprach diese zunächst mit Markus Stein und Sangam Chatterjee. Ich erstellte alle Abbildungen und verfasste das Grundgerüst des Manuskripts. Anschließend besprachen Sangam Chatterjee, Markus Stein und ich das Manuskript zusammen. Alle Mitautoren haben daraufhin zur finalen Version beigetragen. Abschließend waren Markus Stein und ich gemeinsam für den Veröffentlichungsprozess verantwortlich.

### **Publikation 2**

Sangam Chatterjee konzipierte die Studie. Gemeinsam mit Woldemar Niedenthal habe ich die Tintenlösungen auf Quantenpunktebasis zusammengestellt. Marius Welzel war in Zusammenarbeit mit mir und unter der Leitung von Dominik Heider für die Kodierung und Drucksoftware verantwortlich. Ich erstellte die Testdateien, führte alle Experimente durch und analysierte die Daten. Die Abbildungen für das Manuskript wurden von mir konzipiert und erhielten von der Grafikdesignerin Elisa Monte ihre finale Form. Ich schrieb das Grundgerüst des Manuskripts und besprach dieses zunächst mit Sangam Chatterjee. Marius Welzel und Dominik Heider ergänzten das Manuskript mit einem Abschnitt zur Funktionsweise der Software und der Reed-Solomon-Kodierung. Das Manuskript wurde schließlich mit allen Mitautoren besprochen. Abschließend war ich für den Veröffentlichungsprozess verantwortlich.

## Relevante Publikationen

### Publikation 1

The Influence of Internal Interfaces on Charge-Carrier Diffusion in Semiconductor Heterostructures

Nils Mengel, Lukas Gümbel, Philip Klement, Melanie Fey, Christian Fuchs, Kerstin Volz, Sangam Chatterjee and Markus Stein\*

Phys. Status Solidi B 2023, 260, 2300103, DOI: [10.1002/pssb.202300103](https://doi.org/10.1002/pssb.202300103)

# The Influence of Internal Interfaces on Charge-Carrier Diffusion in Semiconductor Heterostructures

Nils Mengel, Lukas Gümbel, Philip Klement, Melanie Fey, Christian Fuchs, Kerstin Volz, Sangam Chatterjee, and Markus Stein\*

The ongoing miniaturization of semiconductor devices renders charge-carrier transport along interfaces increasingly important. The characteristic length scales in state-of-the-art semiconductor technology span only a few nanometers. Consequently, charge-carrier transport inevitably occurs directly at interfaces between adjacent layers rather than being confined to a single material. Herein, charge-carrier diffusion is systematically studied in prototypical active layer systems, namely, in type-I direct-gap quantum wells and in type-II heterostructures. The impact of internal interfaces is revealed in detail as charge-carrier diffusion takes place much closer to or even across the internal interfaces in type-II heterostructures. Type-I quantum wells and type-II heterostructures exhibit comparable diffusion rates given similar inhomogeneous exciton linewidths. Consequently, the changes in the structural quality of the interfaces are responsible for changes in diffusion and charge-carrier transport along interfaces rather than the existence of the interfaces themselves.

local excitation gradients around laser spots. Understanding the light-induced charge-carrier transport plays a critical role in improving modern technologies, as it affects the performance of many semiconductor devices. One example is the critical importance of the diffusion length for the efficiency in solar cells.<sup>[9]</sup> Charge carriers that recombine before diffusing to the space charge layer do not contribute to current generation, which, in turn, results in a loss in efficiency.

The influence of internal interfaces on device performance becomes increasingly significant as optoelectronic devices continue to be miniaturized. Type-II semiconductor heterostructures provide ideal model systems for studying the effects of these interfaces. In our study, two adjacent quantum wells are separated by an extremely

## 1. Introduction

Semiconductors are the fundamental components of optoelectronic devices such as electronics, solar cells,<sup>[1–3]</sup> light-emitting diodes,<sup>[4,5]</sup> photodetectors, and lasers.<sup>[6,7]</sup> The charge-carrier transport through these materials is presumably the vital factor for the success of such devices.<sup>[8]</sup> Optical spectroscopy easily accesses these properties without the need for additional processing. For example, optically injected charge-carriers diffuse through the semiconducting materials without external bias due to the


thin intermittent barrier, such that the lowest energy state of the electrons in the conduction band is in one quantum well while that of the holes in the valence band is in the other quantum well. The wave function maximum of the electrons and holes is much closer to the internal interfaces in the type-II heterostructures compared to type-I quantum-well structures. In the latter, the wave function maximum is in the center of the quantum well when internal fields are absent. Consequently, charge-carrier transport should be significantly more affected by interfaces in type-II heterostructures. This is especially true for the transport of charge-transfer excitons (CTXs).<sup>[10]</sup> Their wave functions, by definition, span across the internal interface. As a result, the carrier transport occurs directly within or along the interface.

Current studies are intensively investigating carrier diffusion in perovskites, quantum structures and monolayers.<sup>[11–15]</sup> In the latter, in particular, charge-carrier transport also takes place directly at the interfaces and is presumably strongly influenced by them. However, so far, the explicit influence of the interface on charge-carrier transport has not been investigated.

In this study, we determine the density-dependent diffusion coefficient for a free electron–hole plasma in type-II heterostructures as well as the respective type-I quantum wells constituting them by time-resolved photoluminescence (TRPL) imaging spectroscopy and three-pulse four-wave mixing (FWM) spectroscopy. In addition, we use FWM spectroscopy to determine the diffusion coefficients of excitons in both sample types. This systematic approach allows us to uncover the impact of the internal interface on the diffusion of charge carriers and excitons while

N. Mengel, L. Gümbel, P. Klement, M. Fey, S. Chatterjee, M. Stein  
Institute of Experimental Physics and Center for Materials Research  
Justus-Liebig-Universität Gießen  
Heinrich-Buff-Ring 16, 35392 Gießen, Germany  
E-mail: markus.stein@exp1.physik.uni-giessen.de

C. Fuchs, K. Volz  
Department of Physics and Material Sciences Center  
Philipps-Universität Marburg  
Renthof 5, 35032 Marburg, Germany

 The ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under <https://doi.org/10.1002/pssb.202300103>.

© 2023 The Authors. physica status solidi (b) basic solid state physics published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs License, which permits use and distribution in any medium, provided the original work is properly cited, the use is non-commercial and no modifications or adaptations are made.

DOI: 10.1002/pssb.202300103

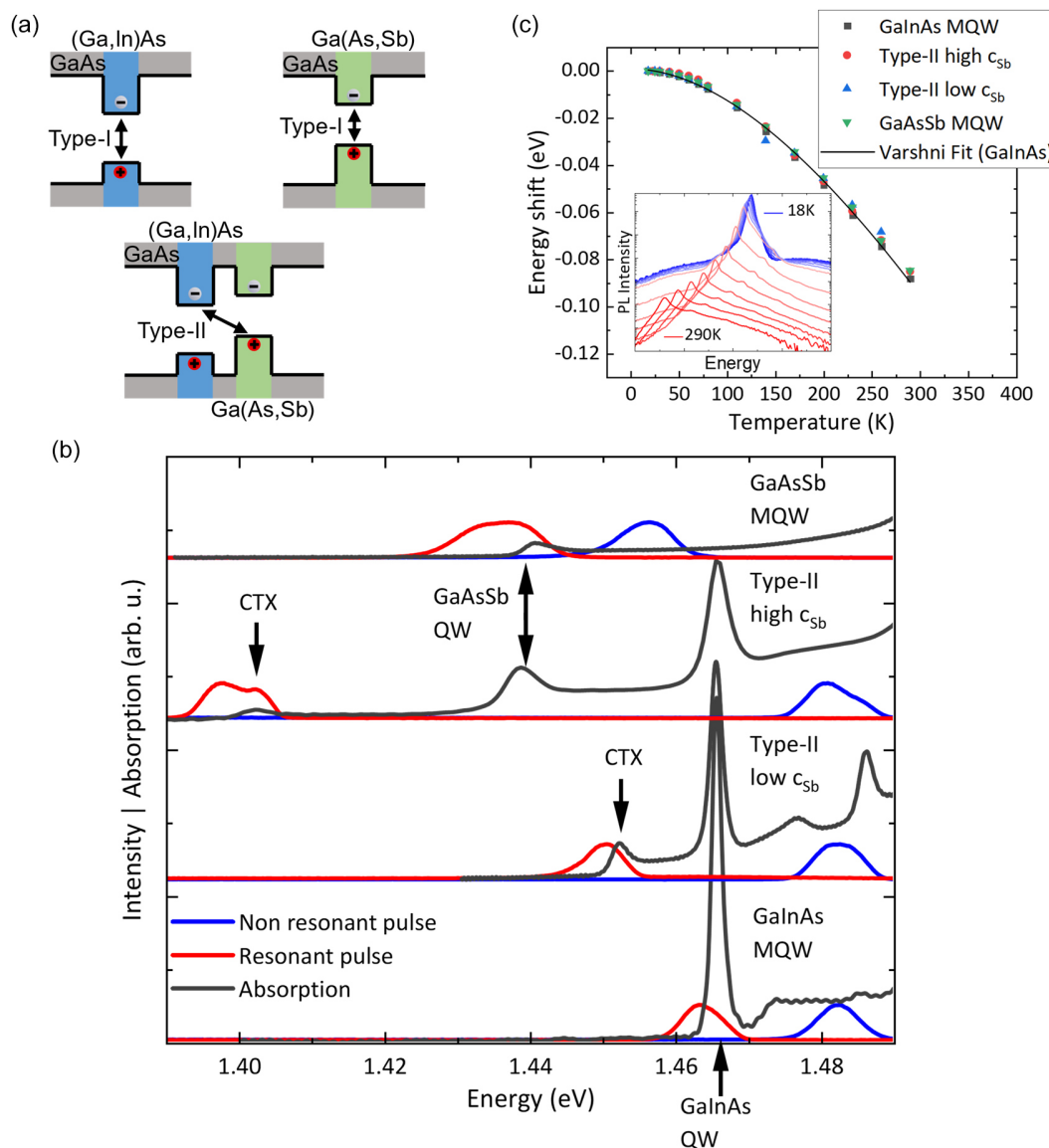
minimizing effects due to sample quality variations. We find that diffusion is much more related to the inhomogeneous linewidth of the exciton resonances in the samples than to the presence of an internal interface. Intriguingly, this should result in interfaces not being the limiting factor in miniaturized structures as long as the quality of the semiconductor layer is maintained despite the proximity to interfaces.

## 2. Sample Design

We study four multiple quantum-well heterostructures grown by metal-organic vapor-phase epitaxy. Two of the four samples are type-II heterostructures consisting of 50 repetitions of 7.7 nm thick

(Ga,In)As quantum wells followed by a 1 nm thick interlayer, 7.7 and 7.5 nm thick Ga(As,Sb) quantum wells with Sb concentration of 3.3% and 7.0%, respectively. The In concentration in both samples is about 5.8%. The other two samples consist of either 50 repetitions of (Ga,In)As quantum wells embedded in GaAs barriers or 10 repetitions of Ga(As,Sb) quantum wells embedded in GaAs barriers with a Sb concentration of 7%. While the latter two samples provide type-I quantum-well structures with spatially direct transitions, the type-II heterostructures allow a spatially indirect transition from one quantum well to the adjacent one. The band edges and the possible transitions of the different samples are shown in **Figure 1a**.

We identify the respective transition energies and exciton resonances from the linear absorption of the samples derived from transmission measurements shown in Figure 1b. The type-I



**Figure 1.** a) Schematic illustration of the band edge as function of growth direction in the type-I and the type-II heterostructures. The investigated type-I transitions are associated with the (Ga,In)As or the Ga(As,Sb) quantum wells while the type-II transitions occur between the Ga(As,Sb) and the (Ga,In)As quantum wells. b) Resonant and off-resonant excitation pulses used in the FWM experiments in addition to the sample absorption. c) Temperature-dependent energy shift of the PL maximum for all four samples. Representative temperature dependent PL spectra of the (Ga,In)As multi-quantum-well sample are given in the inset.

quantum-well structures each show one 1s exciton resonance at 1.440 and 1.465 eV in the Ga(As,Sb) and the (Ga,In)As quantum-well sample, respectively. The type-II heterostructure with the same Sb content also shows exciton resonances at these two energies, corresponding to the spatially direct transitions of the Ga(As,Sb) and the (Ga,In)As quantum wells. We attribute the additional exciton resonance at 1.402 eV to the CTX. The other type-II heterostructure with lower Sb content shows the exciton resonance of Ga(As,Sb) quantum wells at 1.485 eV and, correspondingly, the CTX resonance at 1.452 eV. The respective optical excitation pulses used for resonant excitation of the lowest energy excitons as well as the pulses used for nonresonant excitation of the free electron–hole plasma are also plotted for the specific samples in Figure 1b.

The measured temperature-dependent photoluminescence (PL) spectra for an excitation energy of 1.95 eV are given in Figure 1c. Traditionally, they are considered as a measure of the disorder in the sample and thus the sample quality.<sup>[16]</sup> In our case, all samples show the same temperature dependence which follows a Varshni-like behavior without any indications of a disorder-induced S-shape. This confirms the high structural sample quality with negligible disorder and only few or very shallow localized states.

### 3. Experimental Section

The diffusion for resonant and nonresonant excitation is monitored by a three-pulse four-wave mixing experiment. We use the output of a 1 MHz repetition rate ultrafast laser amplifier operating at a center wavelength of 1030 nm to drive an optical parametric amplifier (OPA). The OPA generates approximately 50 fs pulses which are tunable across the relevant range from 800 to 900 nm. The pulses of the OPA are divided into two using a beam splitter. One part propagates over a linear delay stage and is then trimmed to the desired spectrum using appropriate dielectric short-pass and long-pass filters. This part is then split into two once more; the pulses are marked as pulse #1 and pulse #2 in Figure 2a. Both are focused on the sample under a relative angle  $\alpha$  of 15.65° ensuring spatial and temporal overlap. To determine the spot size, we took a camera image at the optical focus and used the full width at half maximum in the horizontal and vertical directions to calculate the ellipsoid area. The resulting spot size is  $3868 \pm 341 \mu\text{m}^2$ . The interference pattern of both pulses creates a laser-induced density grating on the sample. The residual beam exiting the first beam splitter is labeled pulse #3. It is spectrally tailored to probe the desired exciton resonances of the samples and is subsequently focused on the sample overlapping the density grating. A second linear delay stage defines the time difference between the pulse pair #1–#2 and pulse #3. The latter diffracts by the density grating in the direction  $\vec{k}_3 + (\vec{k}_2 - \vec{k}_1)$ . The diffracted signal is detected by a photodiode (PD) and measured by lock-in technique. The optically generated density grating decays with time due to both diffusion and recombination of the charge carriers. Optical pump-optical probe spectroscopy is employed to determine the recombination. Using this data, the diffusion coefficient can be derived from the decay time of the diffracted signal intensity.

We corroborate our findings by data from TRPL spatial imaging as an independent approach to determine the diffusion of charge carriers.<sup>[17,18]</sup>

Here, the excitation light source is an 80 fs Ti:Sa laser oscillator operating at a repetition rate of 78 MHz tuned to a central energy of 1.49 eV. A microscope objective focuses the beam onto the sample. A 1951 USAF resolution test chart imaged into the streak camera is used to calibrate the spatial resolution. The spot size of  $6.5 \pm 0.5 \mu\text{m}^2$  is determined directly from the streak camera image. The horizontal pixels of the streak camera map the spatial distribution of the excitation across the sample. The diffusion is determined from the time dynamics of the spatial profile of the emission spot imaged to the streak camera. It displays the horizontal extension of the PL on its horizontal axis while the vertical axis represents the time axis. A typical spatially resolved image taken with the streak camera is shown on the left-hand side of Figure 3a. The diffusion becomes visible in the form of a spatial broadening by normalizing the detected light intensity for all time steps (Figure 3a, right). The samples are mounted in a liquid helium flow cryostat featuring cylindrical heat exchangers at a temperature of 6 K.

### 4. Results and Discussion

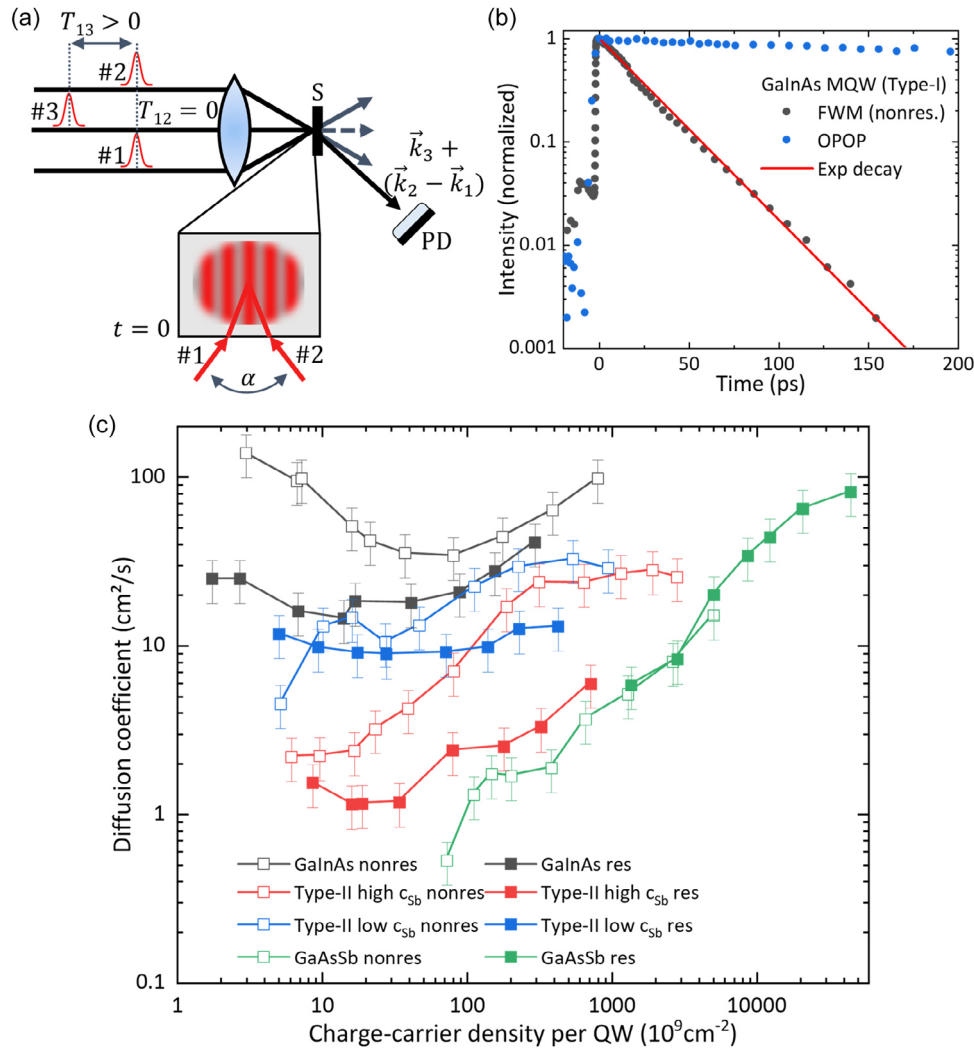
The diffusion becomes directly evident when plotting the FWM decay. Figure 2b gives exemplary data as function of the time delay between pulse #3 and the pulse pair #1–#2. For negative time delays, pulse #3 impinges on the sample first, that is, before the pulse pair #1–#2 injects the diffraction grating. Consequently, pulse #3 does not experience diffraction by a density grating and the signal intensity of the PD is very low. At time  $t = 0$  ps, the pulse pair #1–#2 controls the lateral carrier distribution determined by the common beam cross-section of the two laser pulses. Pulse #3 diffracts most efficiently for times close to  $t = 0$  ps when the density grating is at its maximum. Scattering between the carriers leads to a lateral expansion of the charge carriers within the quantum wells and, thus, to a degradation of the density grating. This is directly probed by the decreased diffraction efficiency of pulse #3 with increasing time delay.

We use exponential fits to extract the decay dynamics of the density grating ( $T_S$ ) after nonresonant excitation (cf. Figure 2b). For resonant excitation, a coherent FWM process initially contributes but decays within the first picoseconds in addition to the incoherent FWM process driven by the population grating.<sup>[19]</sup> This initial rapid decay of the coherent contribution is accounted for by a biexponential fit. Here, the fast decay of the biexponential fit characterizes the coherent regime, while the slower time constant ( $T_S$ ) relates to the incoherent decay of the population grating due to diffusion.

In principle, the density grating also decays by recombination. However, the recombination in these samples is about an order of magnitude slower than the decay of the density grating by diffusion. We confirm this by optical transmission experiments (Figure 2b). The change of the optical transmission for the (Ga,In)As quantum-well sample yields the population lifetime  $T_1$ , which we use to calculate the diffusion coefficient from the FWM data according to

$$D = \left( \frac{1}{T_S} - \frac{2}{T_1} \right) \times \frac{g^2}{8 \times \pi^2} \quad (1)$$

Here, the diffusion coefficient is denoted by  $D$ , while the decay time  $T_S$  is determined from the exponential fit to the FWM



**Figure 2.** a) Illustration of the correlation between the three pulses in FWM. While pulses #1 and #2 reach the sample at the exact same time to induce the density grating, pulse #3 hits the sample after a temporal delay and may then be diffracted by the grating in the direction  $\vec{k}_3 + (\vec{k}_2 - \vec{k}_1)$ , where it is detected by a photodetector. b) FWM data after nonresonant excitation of the type-I (Ga,In)As sample at a charge-carrier density of  $1.76 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ . The black dots show the monoexponential decay, which is much faster than the decay of the population (blue dots) measured via optical-pump optical-probe spectroscopy under the same excitation conditions. c) Diffusion coefficients obtained by three-pulse FWM of the four samples for resonant and nonresonant excitation conditions.

decay. Additionally,  $g$  represents the lattice constant of the injected grating. We calculate an effective lattice constant of  $3.103 \mu\text{m}$  for an excitation energy of  $1.467 \text{ eV}$  according to

$$g = \lambda / \left( 2 \times \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) \right) \quad (2)$$

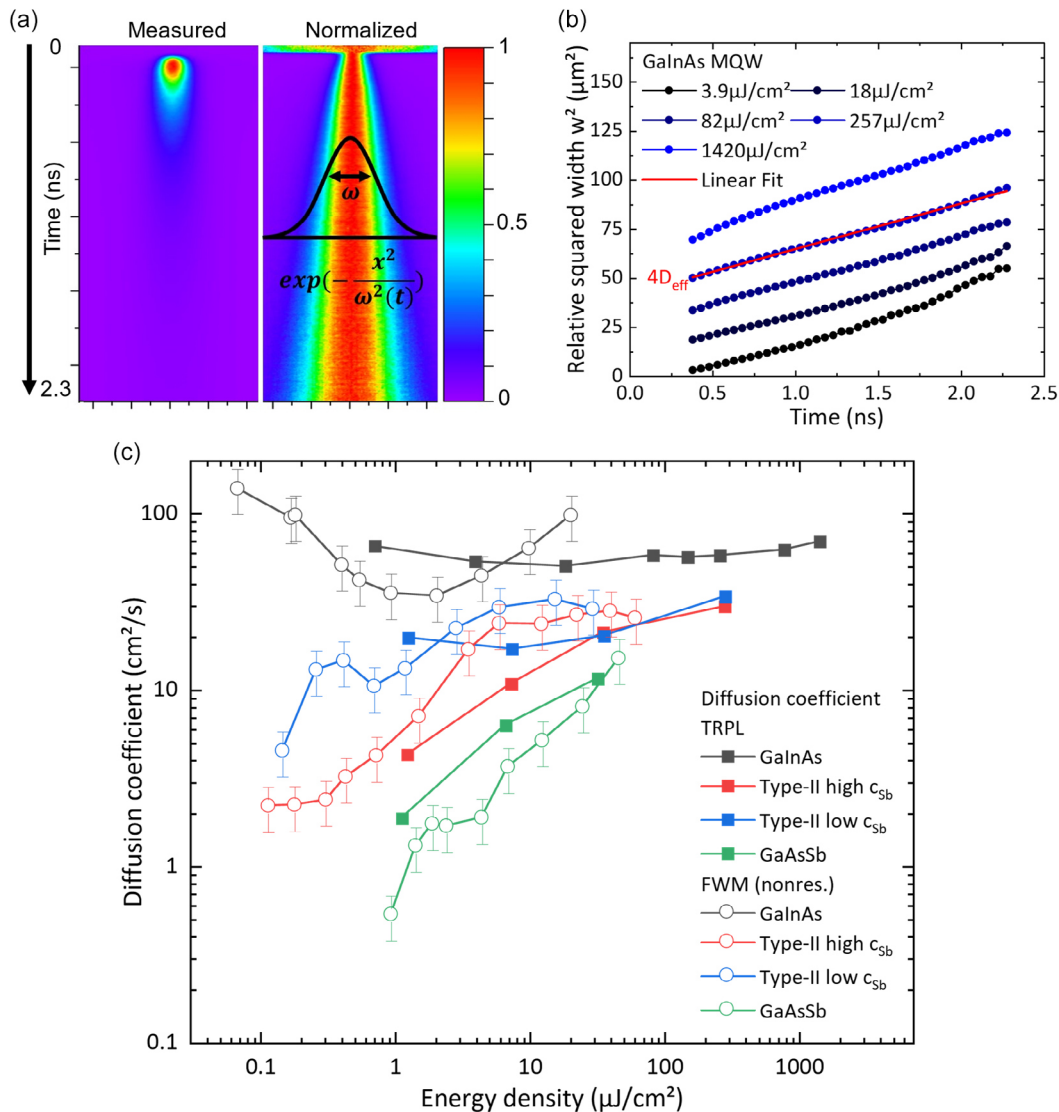
This approach yields the diffusion coefficient for all four samples, for resonant excitation of the lowest-energy exciton resonance and for nonresonant excitation of an electron–hole plasma.

We estimate the experimental uncertainty of  $D$  by assuming an error of  $2^\circ$  for  $\alpha$  and derive the errors for  $T_5$  and  $T_1$  directly from the exponential fits.

To determine the charge-carrier density, we measured the power in front of ( $P_0$ ) and behind the sample ( $P_{\text{transmitted}}$ ) for each measurement. From these data, we calculate the absorption of the sample using Fresnel formulas. For this, we estimate the

reflection loss of the cryostat windows to 6% and assume a refractive index of 3.5 for GaAs. We obtain the relative sample absorption  $x$  by taking care of the reflection losses at the interfaces and considering a double pass through the sample via

$$\begin{aligned} & P_0 \times 0.94 \times \left( 1 - \left( \frac{2.5}{4.5} \right)^2 \right) \times (1 - x) \times \left( 1 - \left( \frac{2.5}{4.5} \right)^2 \right) \\ & \times 0.94 + P_0 \times 0.94 \times \left( 1 - \left( \frac{2.5}{4.5} \right)^2 \right) \times (1 - x) \\ & \times \left( \frac{2.5}{4.5} \right)^2 \times (1 - x) \times \left( \frac{2.5}{4.5} \right)^2 \times (1 - x) \\ & \times \left( 1 - \left( \frac{2.5}{4.5} \right)^2 \right) \times 0.94 \\ & = P_{\text{transmitted}} \end{aligned} \quad (3)$$



**Figure 3.** a) TRPL spatial imaging before (left panel) and after (right panel) amplitude normalization for each time step. The spatial line broadening due to diffusion is more prominently visible in the normalized image. b) The time-dependent spatial width of photoluminescence for the regular (Ga,In)As multiple quantum-well at various excitation densities. The increase in spatial width is observed to be independent of the excitation density. c) Diffusion coefficient obtained from the TRPL and nonresonant FWM measurements (hollow circles) for various excitation densities.

The charge-carrier density then results from

$$\text{Charge-carrier density} = \frac{P_0 \times x}{\text{Laser repetition rate}} \times \frac{\lambda}{h \times c} \quad (4)$$

$$\times \frac{1}{\text{Spot size}} \times \frac{1}{\# \text{Quantum wells}}$$

The diffusion coefficients resulting from the variation in charge-carrier density by four orders of magnitude for the (Ga,In)As type-I sample are  $(14.5\text{--}41.1) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  for resonant excitation and  $(34.2\text{--}139.3) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  for nonresonant excitation. They are summarized in Figure 2c. This agrees well with the diffusion coefficients reported in the literature for conceptually very similar GaAs quantum-well samples in the range of  $(15\text{--}80) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .<sup>[20–22]</sup> Overall, no clear trend of the diffusion

coefficient as a function of charge-carrier density is found in this sample. The diffusion coefficients for the other type-I sample consisting of Ga(As,Sb) quantum wells, however, increase almost linearly with density for nonresonant excitation. They range from  $0.5 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  at a charge-carrier density of  $7.2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$  to  $15.1 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  at  $5.0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ . The observed behavior of the diffusion coefficient has been attributed in the literature to various causes, including scattering with phonons,<sup>[21,22]</sup> carrier–carrier scattering, carrier degeneracy,<sup>[23–25]</sup> interface-roughness scattering,<sup>[26]</sup> or localized states.<sup>[27,28]</sup> Since our samples are structurally similar, with all quantum wells made of GaAs with small additions of In or Sb and embedded in GaAs, it is expected that most of these causes would affect the (Ga,In)As quantum-well sample as well. However, the absence of distinct density-dependent diffusion in the (Ga,In)As sample suggests

that scattering with phonons, carrier–carrier scattering, or carrier degeneracy may not account for the observed density-dependent behavior of the diffusion coefficient, as these effects would likely occur similarly in all samples.

Instead, we hypothesize that the effects of sample quality, such as interface roughness and localized states, may be responsible for the observed density-dependent behavior of diffusion, as these effects can vary between samples and impact them differently. In support of this hypothesis, we note that although the temperature-dependent PL indicates good quality for all samples, differences in the inhomogeneous linewidth of the exciton resonances in the linear absorption spectra can be observed. Localized states can arise from impurities, compound fluctuations, or well-width variations, which are known to be related to interface roughness. Both localized states and interface roughness can increase the inhomogeneous linewidths of samples.

In particular, we observe a significantly larger inhomogeneous exciton linewidth in the linear absorption spectra of the Ga(As, Sb) quantum-well sample compared to the (Ga,In)As quantum-well sample. This suggests that the Ga(As,Sb) quantum-well sample may have a higher density of localized states compared to the (Ga,In)As quantum-well sample. At low excitation densities, the charge carriers are likely trapped by these localized states, impeding their diffusion. However, as the carrier density increases, these localized states become predominantly occupied, allowing additional charge carriers to diffuse more freely.<sup>[22]</sup> This results in an increase of the diffusion coefficient with density.<sup>[27,28]</sup> The diffusion coefficient for the Ga(As,Sb) quantum wells shows a positive correlation with the charge-carrier density also under resonant excitation conditions. It should be noted, however, that the measurements for resonant excitation are performed only at comparatively high carrier densities, that is, in the region where the exciton-Mott transition is expected to occur. In this sample, the measurement of exciton diffusion is hindered by the relatively low exciton absorption.<sup>[10,29,30]</sup> Thus, on the one hand, a lot of light is needed to generate the respective charge-carrier densities which, together with the low absorption, leads to a lot of disturbing stray light in the PDs. On the other hand, the changes in the sample caused by the density grating are small and hence comparatively little signal is diffracted in  $\vec{k}_3 + (\vec{k}_2 - \vec{k}_1)$ . Accordingly, we assume that we do not observe exciton diffusion in this density range for resonant excitation conditions but rather the diffusion of a free electron–hole plasma. Consequently, the diffusion coefficients fit very well to the values for nonresonant excitation since both cases monitor the diffusion of an electron–hole plasma. After resonant excitation, the diffusion coefficient ranges from  $5.9 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  for an excitation density of  $1.4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  and increases to  $82.0 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  for an excitation density of  $4.4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ . Thus, the diffusion coefficients for the highest excitation densities are comparable to the results for the (Ga,In)As quantum-well sample.

Next, we consider the type-II heterostructures to study the influence of internal interfaces on diffusion.

Notably, we find a similar pattern for the type-II heterostructures as for the Ga(As,Sb) quantum-well sample. The diffusion coefficient for both type-II samples increases with density after nonresonant excitation. They range from  $2.2 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  ( $4.5 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) for an excitation density of  $6.1 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$

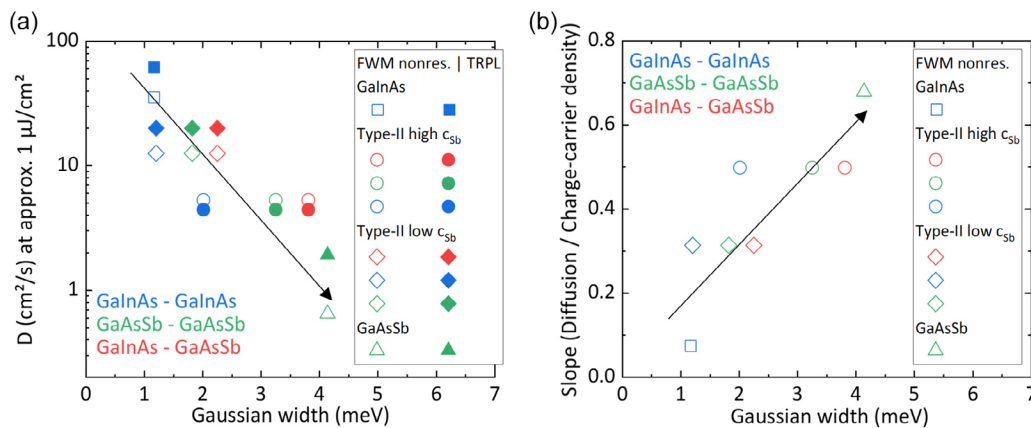
( $5.1 \times 10^9 \text{ cm}^{-2}$ ) for the sample with the higher (lower) Sb content to  $28.1 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  ( $32.7 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) for an excitation density of  $1.9 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  ( $5.4 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ ), which is comparable to other studies of type-II structures.<sup>[31]</sup> The increase of the diffusion coefficient with excitation density is stronger for the sample with the higher Sb content which corresponds to the larger inhomogeneous exciton linewidth in the linear absorption. This corroborates the idea that the saturation of localized states due to increasing excitation density contributes to the rise of diffusion coefficients. Improved sample quality results in smaller inhomogeneous linewidths of exciton resonances, which leads to reduced reliance of the diffusion coefficient on the excitation density. We observe a lower diffusion for resonant excitation of the CTXs than for nonresonant excitation. This is consistent with the results obtained for the (Ga,In)As quantum-well sample. Given that the exciton formation dynamics in the samples under investigation are well established,<sup>[10,32]</sup> it is known that exciton formation takes place continuously on a timescale of hundreds of picoseconds. The transient grating arising from nonresonant excitation decays on a shorter timescale, suggesting that primarily an electron–hole plasma diffuses in this case. Conversely, we observe exciton diffusion following resonant excitation. In principle, the exciton diffusion behaves like the electron–hole plasma diffusion but displays an overall lower level of diffusion coefficients. Here, calculations based on a transport model show that scattering with acoustic phonons have a stronger impact on the mobility of excitons than on that of an electron–hole plasma.<sup>[33]</sup> Also, scattering with fluctuations within the quantum-well barriers are expected to have a stronger effect on excitons.<sup>[34]</sup> Furthermore, a higher diffusion coefficient with increasing excitation energy has already been observed on GaAs quantum wells.<sup>[29]</sup> Overall, the observed lower diffusion coefficient of excitons thus agrees very well with the expectations based on previous experimental results as well as on transport model calculations.

We use TRPL imaging as a complementary method to corroborate our findings and determine the diffusion coefficients. The time-dependent spatial broadening of the PL clearly reveals the diffusion, as shown in the right panel of Figure 3a. The diffusion coefficients are calculated from the time dependence of the spatial width of the PL according to<sup>[17]</sup>

$$w^2(t) = w_0^2 + 4 \times D_{\text{eff}} \times t \quad (5)$$

The squared width  $w^2(t)$  is obtained from the Gaussian distribution function  $e^{-\frac{x^2}{w^2(t)}}$ . The diffusion coefficient is determined by fitting a linear regression to the plot of  $w^2(t)$  with a slope of  $4 \times D_{\text{eff}}$  (cf. Figure 3b).

Figure 3c summarizes the diffusion coefficients obtained from both TRPL and nonresonant FWM measurements. The TRPL data yield effective diffusion coefficients in the ranges of  $(50.5\text{--}70.0) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  (type-I (Ga,In)As),  $(4.3\text{--}26.3) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  (type-II high Sb),  $(17.1\text{--}33.9) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  (type-II low Sb), and  $(1.9\text{--}11.6) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  (type-I Ga(As,Sb)). The results from both methods are very similar, with some values virtually coinciding, which emphasizes the reliability of the obtained data.



**Figure 4.** a) The diffusion coefficient at an excitation density of  $1 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  plotted against the associated Gaussian widths obtained from the absorption spectra. The data, acquired from both TRPL and FWM measurements, reveal a clear trend where larger Gaussian linewidths correspond to smaller diffusion coefficients. b) The average slope of the diffusion coefficient normalized to the charge-carrier density, obtained from nonresonant FWM measurements, plotted against the Gaussian widths.

The observed trend in all measurements is that smaller inhomogeneous linewidths lead to larger diffusion coefficients and lower density-dependent slopes of the diffusion coefficient.

Figure 4a illustrates the diffusion coefficients of the individual samples at an excitation density of approximately  $1 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  as a function of the inhomogeneous linewidth of the exciton transitions in the absorption. The data include the inhomogeneous linewidth of all three exciton resonances of the type-II samples. In general, the diffusion coefficient decreases as the inhomogeneous linewidth increases. A comparable trend is also observed in 2D materials.<sup>[35]</sup> In particular, our data suggest that the sample quality, specifically the inhomogeneous linewidth, is more critical than the effects of the internal interface. Consistently, the diffusion coefficients of the two type-II heterostructures concur with their average type-II exciton linewidth, resulting in the anti-proportional trend shown in Figure 4a. If the internal interface had a significant impact on diffusion beyond its influence on the inhomogeneous linewidth via interface roughness, the diffusion coefficient for the type-II samples in Figure 4a would fall significantly below the trend line linking the data of the two type-I structures. However, we do not observe this behavior. In addition, we observe a linear relationship between the slope of the diffusion coefficient and the inhomogeneous linewidth (Figure 4b). We identify this trend as a measure of the amount of localized states in the sample. Interestingly, we find that the increase of the diffusion coefficient with increasing charge-carrier density is linearly correlated to the inhomogeneous linewidth, regardless of having type-I or type-II heterostructures. Based on our results, we can conclude that the charge-carrier transport along the interface is primarily affected by the sample quality, as indicated by the exciton linewidth and associated density of localized states, rather than the internal interface.

## 5. Conclusion

In summary, we determine the effective diffusion coefficients of type-I ((Ga,In)As, Ga(As,Sb)) multiple quantum-well structures

and type-II ((Ga,In)As-Ga(As,Sb)) heterostructures using FWM spectroscopy and space- and TRPL. Our findings demonstrate that the diffusion of excitons is lower compared to free electron-hole pairs, regardless of whether they are regular excitons or CTXs. Moreover, we identify a strong correlation between the sample quality, represented by the inhomogeneous broadening of the exciton linewidth in linear absorption spectroscopy, and the diffusion coefficient, as well as the increase of the diffusion coefficient with the charge-carrier density. We observe that the internal interfaces in the type-II heterostructures have less impact on the lateral carrier transport than the sample quality. Thus, our findings suggest that interfaces are not the limiting factor in miniaturized structures, as long as the quality of the semiconductor layer is maintained, despite the proximity to interfaces.

## Acknowledgements

Financial support from the Deutsche Forschungsgemeinschaft through the Collaborative Research Center SFB 1083 (Project no. 223848855) as well as the European Regional Development Fund (ERDF) through the innovation laboratory high-performance materials FPG990 0005/2018 is gratefully acknowledged.

Open Access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

## Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

## Data Availability Statement

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

## Keywords

charge-carrier transport, charge-transfer excitons, diffusion, internal interfaces, semiconductor heterostructures

Received: March 6, 2023  
Revised: May 19, 2023  
Published online: June 19, 2023

- [1] R. R. King, D. C. Law, K. M. Edmondson, C. M. Fetzer, G. S. Kinsey, H. Yoon, R. A. Sherif, N. H. Karam, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 183516.
- [2] F. Dimroth, M. Grave, P. Beutel, U. Fiedeler, C. Karcher, T. N. D. Tibbits, E. Oliva, G. Siefert, M. Schachtner, A. Wekkeli, A. W. Bett, R. Krause, M. Piccin, N. Blanc, C. Drazek, E. Guiot, B. Ghyselen, T. Salvétat, A. Tauzin, T. Signamarcheix, A. Dobrich, T. Hannappel, K. Schwarzburg, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **2014**, *22*, 277.
- [3] D. K. Ferry, S. M. Goodnick, V. R. Whiteside, I. R. Sellers, *J. Appl. Phys.* **2020**, *128*, 220903.
- [4] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, *347*, 539.
- [5] Schubert, E. Fred, *Light-Emitting Diodes*, Cambridge University Press, Cambridge, UK **2006**.
- [6] G. P. Agrawal, N. K. Dutta, *Semiconductor Lasers*, Springer Science & Business Media, Berlin **2013**.
- [7] I. D. W. Samuel, G. A. Turnbull, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1272.
- [8] M. Fey, M. Stein, C. Fuchs, W. Stolz, K. Volz, S. Chatterjee, *Phys. Rev. B* **2022**, *106*, 165303.
- [9] Y. Terao, H. Sasabe, C. Adachi, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *90*, 103515.
- [10] M. Stein, C. Lammers, P.-H. Richter, C. Fuchs, W. Stolz, M. Koch, O. Vänskä, M. J. Weseloh, M. Kira, S. W. Koch, *Phys. Rev. B* **2018**, *97*, 125306.
- [11] D. Beret, L. Ren, C. Robert, L. Foussat, P. Renucci, D. Lagarde, A. Balocchi, T. Amand, B. Urbaszek, K. Watanabe, T. Taniguchi, X. Marie, L. Lombez, *Phys. Rev. B* **2023**, *107*, 045420.
- [12] F. Cadiz, C. Robert, E. Courtade, M. Manca, L. Martinelli, T. Taniguchi, K. Watanabe, T. Amand, A. C. H. Rowe, D. Paget, B. Urbaszek, X. Marie, *Appl. Phys. Lett.* **2018**, *112*, 152106.
- [13] J. Zipfel, M. Kulig, R. Perea-Causín, S. Brem, J. D. Ziegler, R. Rosati, T. Taniguchi, K. Watanabe, M. M. Glazov, E. Malic, A. Chernikov, *Phys. Rev. B* **2020**, *101*, 115430.
- [14] J. D. Ziegler, J. Zipfel, B. Meisinger, M. Menahem, X. Zhu, T. Taniguchi, K. Watanabe, O. Yaffe, D. A. Egger, A. Chernikov, *Nano Lett.* **2020**, *20*, 6674.
- [15] L. Schmidt-Mende, V. Dyakonov, S. Olthof, F. Ünlü, K. M. T. Lê, S. Mathur, A. D. Karabanov, D. C. Lupascu, L. M. Herz, A. Hinderhofer, F. Schreiber, A. Chernikov, D. A. Egger, O. Shargaieva, C. Cocchi, E. Unger, M. Saliba, M. M. , M. Kroll, F. Nehm, K. Leo, A. Redinger, J. Höcker, T. Kirchartz, J. Warby, E. Gutierrez-Partida, D. Neher, M. Stolterfoht, U. Würfel, M. Unmüßig, et al., *APL Mater.* **2021**, *9*, 109202.
- [16] O. Rubel, M. Galluppi, S. D. Baranovskii, K. Volz, L. Geelhaar, H. Riechert, P. Thomas, W. Stolz, *J. Appl. Phys.* **2005**, *98*, 063518.
- [17] M. Kulig, J. Zipfel, P. Nagler, S. Blanter, C. Schüller, T. Korn, N. Paradiso, M. M. Glazov, A. Chernikov, *Phys. Rev. Lett.* **2018**, *120*, 207401.
- [18] See Supplemental Material of ref. [17], <http://link.aps.org/supplemental/10.1103/PhysRevLett.120.207401>.
- [19] Y. Cui, M. Zhao, G. S. He, P. N. Prasad, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 6842.
- [20] D. Oberhauser, K.-H. Pantke, J. M. Hvam, G. Weimann, C. Klingshirn, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 6827.
- [21] W. Heller, U. Filaro, P. Roussignol, U. Bockelmann, *Proc. of the Seventh Int. Conf. on Modulated Semiconductor Structures*, Madrid, 10–14 July **1996**, [https://doi.org/10.1016/0038-1101\(95\)00351-7](https://doi.org/10.1016/0038-1101(95)00351-7).
- [22] L. M. Smith, D. R. Wake, J. P. Wolfe, D. Levi, M. V. Klein, J. Klem, T. Henderson, H. Morkoç, *Phys. Rev. B* **1988**, *38*, 5788.
- [23] K. A. Shore, M. J. Adams, *Appl. Phys.* **1976**, *9*, 161.
- [24] H. Kroemer, *IEEE Trans. Electron Devices* **1978**, *25*, 850.
- [25] T. Malinauskas, K. Jarasiunas, M. Heuken, F. Scholz, P. Brückner, *Phys. Status Solidi C* **2009**, *6*, S743.
- [26] H. Tang, *J. Phys. Condensed Matter* **2003**, *15*, 8137.
- [27] J. Hegarty, M. D. Sturge, *J. Opt. Soc. Am. B* **1985**, *2*, 1143.
- [28] J. Hegarty, L. Goldner, M. D. Sturge, *Phys. Rev. B* **1984**, *30*, 7346.
- [29] H. W. Yoon, D. R. Wake, J. P. Wolfe, H. Morkoç, *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 13461.
- [30] D. Huang, H. Y. Chu, Y. C. Chang, R. Houdré, H. Morkoç, *Phys. Rev. B* **1988**, *38*, 1246.
- [31] H. P. Piyathilaka, R. Sooriyagoda, V. R. Whiteside, T. D. Mishima, M. B. Santos, I. R. Sellers, A. D. Bristow, *Phys. Rev. Appl.* **2022**, *18*, 014001.
- [32] M. Stein, *Doctoral Thesis*, Philipps University of Marburg, Marburg, Germany **2019**, <https://archiv.ub.uni-marburg.de/ubfind/Record/urn:nbn:de:hebis:04-z2019-0513>.
- [33] H. Hillmer, A. Forchel, S. Hansmann, M. Morohashi, E. Lopez, H. P. Meier, K. Ploog, *Phys. Rev. B* **1989**, *39*, 10901.
- [34] H. Hillmer, A. Forchel, C. W. Tu, *J. Phys.: Condens. Matter* **1993**, *5*, 5563.
- [35] A. Raja, L. Waldecker, J. Zipfel, Y. Cho, S. Brem, J. D. Ziegler, M. Kulig, T. Taniguchi, K. Watanabe, E. Malic, T. F. Heinz, T. C. Berkelbach, A. Chernikov, *Nat. Nanotechnol.* **2019**, *14*, 832.

Publikation 2

Inkjet-printed quantum dots on paper as concept towards high-density long-term data storage

Nils Mengel\*, Marius Welzel, Woldemar Niedenthal, Markus Stein, Dominik Heider and Sangam Chatterjee

J. Phys. Commun. 8 (2024) 025005, DOI: [10.1088/2399-6528/ad246d](https://doi.org/10.1088/2399-6528/ad246d)



## PAPER

## Inkjet-printed quantum dots on paper as concept towards high-density long-term data storage

## OPEN ACCESS

## RECEIVED

29 November 2023

## REVISED

19 January 2024

## ACCEPTED FOR PUBLICATION

31 January 2024

## PUBLISHED

12 February 2024

Original content from this work may be used under the terms of the [Creative Commons Attribution 4.0 licence](#).

Any further distribution of this work must maintain attribution to the author(s) and the title of the work, journal citation and DOI.

Nils Mengel<sup>1</sup> , Marius Welzel<sup>2</sup>, Woldemar Niedenthal<sup>1</sup>, Markus Stein<sup>1</sup>, Dominik Heider<sup>2</sup> and Sangam Chatterjee<sup>1</sup><sup>1</sup> Institute of Experimental Physics I and Center for Materials Research (ZfM), Justus Liebig University Giessen, Heinrich-Buff-Ring 16, 35392 Giessen, Germany<sup>2</sup> Department of Mathematics and Computer Science, Philipps-University Marburg, Marburg, GermanyE-mail: [Nils.Mengel@physik.uni-giessen.de](mailto:Nils.Mengel@physik.uni-giessen.de)**Keywords:** quantum dots, data storage, photoluminescence, conceptSupplementary material for this article is available [online](#)**Abstract**

Handling and storing the immense amounts of data native to the information age is a major challenge in terms of technological sustainability and energy demand. To date, tape storage remains the most widespread method for data archiving, while DNA data storage appears to offer the best data density and long-term stability in the future. However, DNA data storage is still in its infancy primarily due to economic and accessibility challenges. This emphasizes the need for more practical and readily available alternatives. We present a method for data storage utilizing inkjet printable quantum dots on paper with photoluminescence (PL) readout. Our proof of principle study showcases the ability to print and stack multiple bits of data on a single spot by exploiting the unique PL properties of quantum dots. This approach utilizes easily accessible resources, including a consumer-grade printer and paper as the substrate. Additionally, we perform initial stability tests, investigate scalability by controlling emission intensity, and evaluate the potential data density achievable by our approach.

**1. Introduction**

Rapid advances in information technology have raised demands for high data density, cost efficiency, scalability and longevity of data storage [1]. While various technologies have proven themselves in specific areas, finding a solution that excels in all these areas is a formidable challenge. Commonly used methods include tape storage [2], hard drives [3], and printed books, each with its own set of strengths and weaknesses. Even innovative approaches such as DNA data storage or our proposed method based on quantum dots applied to paper with inkjet printers have their shortcomings. However, we anticipate that our method will prove highly competitive across multiple categories. For a more detailed comparison of different data storage technologies over the last century, we refer to the literature, e.g., [4].

The current state of the art for archiving data remains magnetic tape storage. It offers the presumably best compromise to date despite its original invention in 1928 [5] and mainstream introduction in 1953 [6]. Its comparatively good data density, reading as well as writing speeds, and decent cost efficiency have yet to be superseded by a superior solution. However, it comes with certain weaknesses, including demanding storage conditions and necessary maintenance, as data migration is typically required every 10–30 years [7]. In addition, scalability appears to be approaching its limits [8] as individual bits already reach the few-nm scale [9].

DNA data storage is one of the presumed contenders to excel in all the above criteria [8, 10]. It promises significantly higher data densities (theoretically up to exabytes per mm<sup>3</sup>) [11, 12], and excellent long-term storage reliability [13, 14]. However, it is important to note that DNA storage is still in the developmental stage and faces challenges regarding its accessibility and retrieval [15]. Further research and development efforts are needed to transform it into a practical, cost-effective alternative suitable for widespread mass data storage.

Alternate approaches toward more efficient storage are based on optical multiplexing. Facets of this are reported for polarization [16, 17], spatial dimensions [18, 19], wavelengths [20, 21], and combinations of several of the above [22]. In particular, quantum dots have attracted attention as a viable option for data storage with their distinct emission properties and suitability for wavelength multiplexing [23–25].

The concept of using quantum dots for data security or data storage first emerged in the early 2000s, as evidenced by the patent ‘Quantum dot security device and method’ [26]. This patent proposed utilizing the optical properties of mixed quantum dots applied to a substrate to generate readable patterns. Quantum dots can be made water-soluble [27, 28], closely resembling standard colors such as those used in drawing or printing. This characteristic enables the creation of multiplexed patterns [29], significantly enhancing the data density per data point. A recent example of using colors to increase data density in an existing method is multi-colored QR codes [30].

Colors are traditionally applied as inks, and in the evolution of data storage methods, manual handwriting on paper was the initial approach. The solution to the increasing need for multiple copies of data and the storage of larger amounts of data was printing techniques. Inkjet printing has emerged as the most widely used form of printing and is undergoing continuous improvements in resolution [31], substrate compatibility [32], droplet control and precision [33], 3D printing [34], and overall print quality.

In our work, we demonstrate a fusion of conventional inkjet printing technology with quantum dot-based inks. By leveraging the size-dependent and consequently tunable emission wavelength of quantum dots [35], we achieve a fourfold increase in data density per dot compared to single-color data storage. Moreover, this method holds the potential for further expansion through the utilization of additional colors or parameters, such as quantum efficiency, as we will explore in our discussions.

Our approach features great scaling potential, as print resolution limits are in the single-digit micron range [36] and the number of colors and intensity levels can potentially be increased by orders of magnitude. This scalability could result in data densities surpassing those of current tape storage methods, all while maintaining the inherent advantage of long-term reliability provided by acid-free paper. Furthermore, there is a possibility to develop environmentally friendly inks based on similarly safe and non-toxic quantum dots, potentially leading to a long-term data storage technique with substantially lower energy consumption for both reading and writing processes.

## 2. Results and discussion

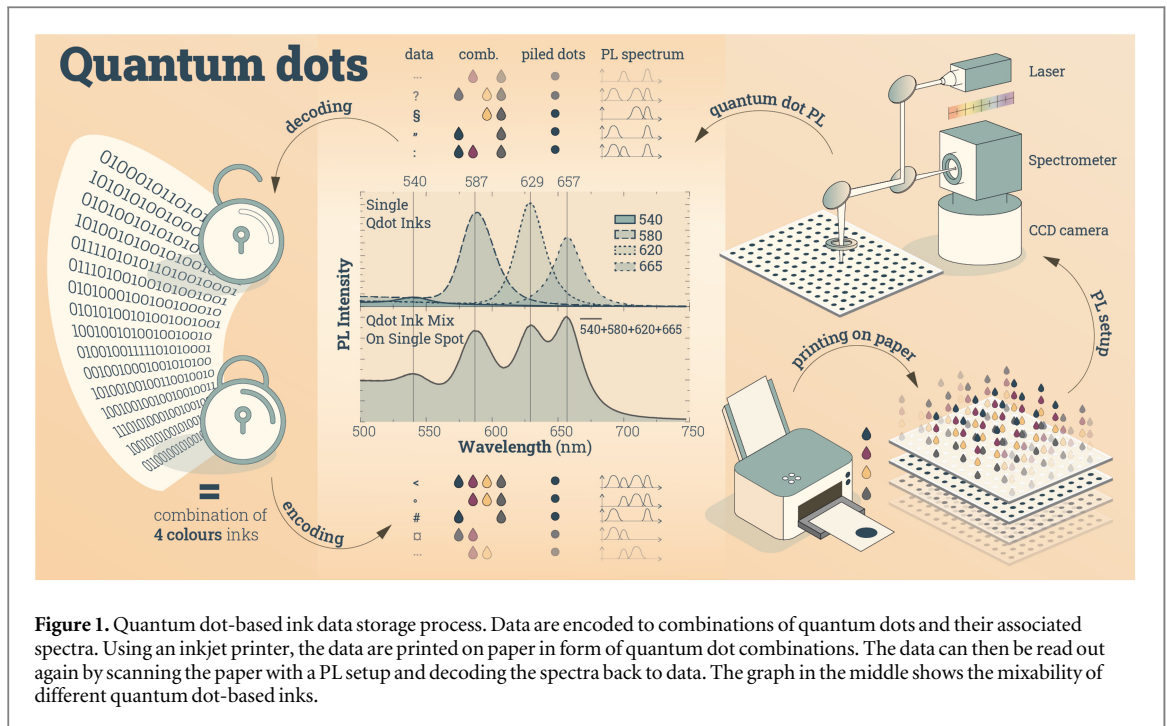
The proposed method exploits the distinct PL properties and encodes data to their multiplexed emission spectra by printing combinations of quantum-dot-based inks on paper (figure 1). We use CdSe/ZnS core-shell-type quantum dots to prove the concept’s viability. They are inexpensive and readily commercially available in various size distributions, each featuring spectrally narrow emission bands [38]. These properties make them highly suitable for this proof of principle study. However, it is important to note that their environmental impact is somewhat higher compared to other similarly exploitable quantum dots, such as CuInZnS.

The central emission wavelengths of quantum dots are determined by their sizes, as they confine excitations in all three dimensions [35]. Particularly relevant for their use in data storage is the size distribution of the quantum dots. It governs the spectral width of the individual emission bands as the emission from an individual single quantum dot is much narrower.

Using a solution mixture and adding the water-soluble quantum dots creates a printable liquid that can be used with an inkjet printer like commercial inks (details of the controlled quantum dot concentrations are given in the methods section).

Data are encoded by mapping single or multiple bits of information to the distinctive spectra of these quantum dots and their combinations. The data are then printed on paper in form of their corresponding quantum dot combinations, with acid-free paper being the preferred choice for long-term durability. This results in the data being stored on paper as a dot matrix featuring various ‘colors’ as illustrated in figure 1.

The data can be retrieved by illuminating the paper and spatially scanning the emission spectra using a standard spectrometer. Subsequently, the data are decoded from the PL spectra using the original encoding routines. Quantum dot-based inks offer a distinct advantage over standard inks, as they can be mixed within a small area without compromising their individual emission properties. The middle part of figure 1 shows the results for four different sized quantum-dot inks on paper (PL maxima at 540, 587, 629, and 657 nm). Their emission spectra exhibit minimal overlap with FWHM values of 28, 29, 26, and 27 nm for the respective maxima. As a result, these emissions can be readily distinguished. The PL spectrum obtained from the combination of all four quantum dot inks shows each of the individual features in the form of their respective emission maxima, thus providing clear proof of concept.



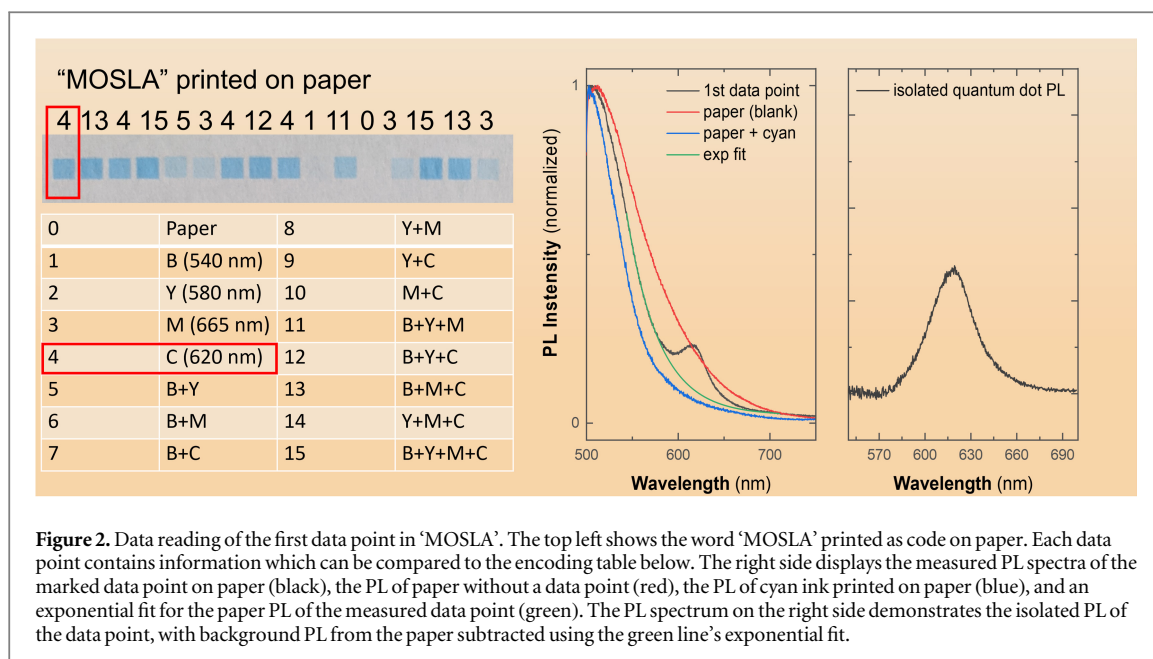
**Figure 1.** Quantum dot-based ink data storage process. Data are encoded to combinations of quantum dots and their associated spectra. Using an inkjet printer, the data are printed on paper in form of quantum dot combinations. The data can then be read out again by scanning the paper with a PL setup and decoding the spectra back to data. The graph in the middle shows the mixability of different quantum dot-based inks.

For our proof of principle experiment we chose four different quantum dot inks, each using one color cartridge originally intended for cyan (C), magenta (M), yellow (Y), and black (K) in standard commercial CMYK printers. The incorporation of four distinct quantum dot colors results in  $15+1$  unique and well distinguishable emission signatures per data point, i.e., each dot on the carrier medium. This significantly increases the data density compared to four standard inkjet colors, as explained in more detail in the data density evaluation. For the latter, it is exceedingly challenging to identify the base colors based on the emission spectra, which is crucial for data retrieval. Although it is possible to differentiate the reflectance spectra of such CMYK mixtures, the lack of clearly distinct features renders this method far less practical, necessitating advanced processing like machine learning for effective data retrieval. (cf Supplement 1, ‘Reflectance and PL spectra of standard printer inks’).

Our proof of principle system relies on a readily available, refillable consumer-grade printer (Epson eco tank 2720). While standard printer software allows for the separate printing of a dot from each color (CMYK), it does not allow us to print combinations of well-defined distributions from more than two color cartridges. To address this limitation, we have developed a software tool that directly controls the print head and works with matrices instead of RGB images. This approach solves both the challenge of mixing inks from multiple cartridges and the translation from RGB (computer) to CMYK (printer) color systems. As a conclusive demonstration of our data storage concept, we printed the acronym ‘MOSLA’ encoded with a Reed-Solomon-based code optimized for four colors. The printed data points along with the used encoding table and PL data for the first data point are shown in figure 2. To make the printed data points visible to the eye, we added cyan color to the inks. Further information can be found in Supplement 1.

The technical limitations of our consumer-grade printer prevent the automation of positioning each dot and thus do not allow us to present high-density data. However, a custom printer with a print head that can be moved in two dimensions, rather than just one, should solve this issue [37].

The printer is controlled using the printer-specific command language to navigate the print head and access the print head nozzles directly. As there is no programming guide for the ESC/P (Epson Standard Code for Printers) language [38] used by the default Epson drivers, we use the Gutenprint 5.3.3 drivers on a Notebook with the Arch Linux operating system. Gutenprint generates print commands in the ESC/P2 language (Epson Standard Code for Printers, version 2), for which a programming guide is available. As a basis for our quantum-dot printing application, we use the escp2-client [38]. It provides a python wrapper around ESC/P2 commands and information regarding their usage. The printer-specific header and footer commands are obtained by adding a virtual Epson eco tank 2720 to the CUPS (Common Unix Printing System) and printing an empty page using this virtual printer to generate commands for the Epson eco tank 2720. The resulting binary \*.prn file is then parsed using the Gutenprint parse-escp2 script to identify the header and footer in the \*.prn file. The technical reference sheet on the Epson homepage provides information on the number of nozzles per color.



A python script is used to generate the printer command that utilizes the `escp2-client` commands relevant to quantum-dot printing, i.e., dot and dot-matrix generation, together with an interactive jupyter notebook and a docker container for portability. The script employs nested lists to represent nozzles, with the outer list representing all nozzles of one color on the print head, each inner list representing one row of nozzles, and each element in a list a singular nozzle. Each element can take the values between 0 and 3, with zero leading to an inactive nozzle during printing and 1, 2, 3 for droplets of increasing size.

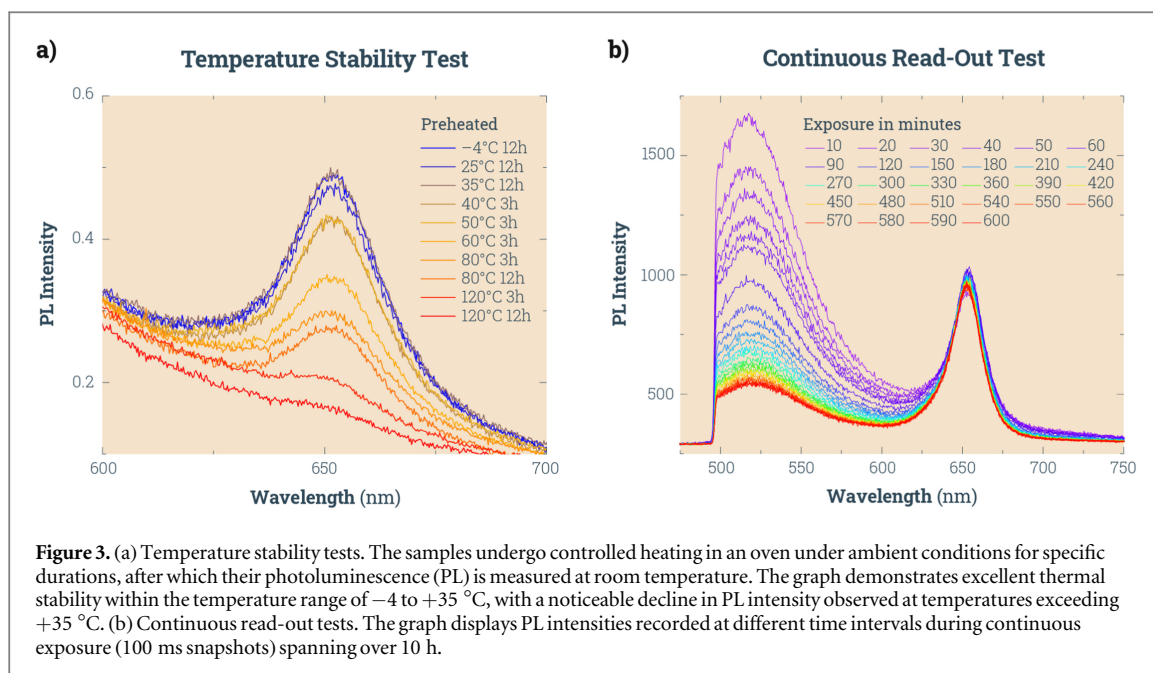
The data is protected using a Reed-Solomon code, using the Galois Field ( $2^8$ ), with the irreducible polynomial  $x^8 + x^4 + x^3 + x^2 + 1$  and two error correction symbols. Following that, the encoded data is transcoded from binary to a quaternary system, where each quaternary symbol corresponds to one printer color. Using two error correction symbols allows for reliable correction of one error when the position of the erroneous dot is unknown, with the potential to correct up to four errors if all erroneous dots are part of the same encoded byte. If the positions of the erroneous dots are known, the error correction capabilities double, with two errors that can be reliably corrected and up to eight correctable errors if all erroneous dots are part of exactly two encoded bytes.

Following the successful proof of principle, we conduct an initial assessment of the method’s long-term data storage viability by exposing it to external stress in the form of temperature. For this assessment, we created printed areas measuring  $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$  on paper, utilizing ink with a PL maximum at 657 nm. The samples are then tempered in an ambient atmosphere for 3 to 12 h. Figure 3(a) shows examples of the corresponding emission spectra recorded at room temperature under ambient conditions after heat exposure. The samples show great thermal stability when exposed to temperatures within the range of  $-4 \text{ }^\circ\text{C}$  and  $+35 \text{ }^\circ\text{C}$ . However, exposure to temperatures of  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  and above resulted in discernible degradation in quantum dot PL intensity. This result is in line with previous tests using a thermal-based inkjet printer instead of a piezo-based one. Here, employing the thermal-based printer led to lower PL intensities of the printed quantum dots. However, with a piezo-based inkjet printer we obtained similar results to those obtained with a pipette, making them the logical choice. Additionally, it is noteworthy that the ink solutions added for printing did not cause changes in the PL, except for the anticipated decrease in intensity.

To further assess the potential data stability across numerous readout cycles, we subject the samples to continuous, long-term laser exposure to check for signs of photodegradation. Figure 3(b) presents the corresponding emission spectra. Notably, during the entire investigated time period of 10 h, we observe virtually no decay in the quantum dot PL intensity. This result implies that the method can endure more than 360,000 readout cycles, assuming a conservative readout time of 100 ms.

While these findings do not replace the need for future in-depth long-term testing with optimized inks, printers, and paper substrates, these initial stability tests undeniably point to great potential for long-term data storage under ambient conditions.

It should be noted that the paper substrate exhibits a broad emission band spanning from below 500 nm to well above 600 nm, as depicted in figure 3(b). The emission profile is primarily dictated by the paper’s intrinsic characteristics and lacks distinct maxima. However, it may pose a challenge in discerning quantum dot maxima,



particularly within the 500–550 nm range. Fortunately, potential issues arising from this optical background can be effectively addressed. Solutions include using specialized paper with reduced optical background, employing quantum dots with maxima at higher wavelengths, or increasing their concentration to enhance the intensity of their PL relative to the paper luminescence.

In summary, the background luminescence of the paper should not impact the data storage performance, as its influence can be mitigated, and the PL intensity of the quantum dots remains remarkably stable, as shown in figure 3(b).

Interestingly, the spurious emission related to the paper substrate at around 520 nm quenches, presumably due to photobleaching of the paper substrates. A direct comparison with the quantum dot PL emphasizes how stable the latter is against photodegradation [39–41].

While paper is susceptible to damage when handled roughly or exposed to moisture, it has proven its reliability in data archiving for centuries. It shares this vulnerability with other data archiving methods like tape storage and DNA. Given that standard archiving conditions already address these concerns, the development potential of this approach is likely to remain untouched.

### 3. Data density evaluation and future challenges

In addition to longevity, data density stands out as a critical metric when evaluating potential long-term data storage methods. Traditionally, data have been encoded in binary, represented by sequences of zeros and ones, corresponding to the standard on or off machine code. To encode any character, such as a letter, the American Standard Code for Information Interchange (ASCII) system requires eight bits or one byte of binary information. This implies the necessity to account for all 256 possibilities of the ASCII code in a bit sequence before moving on to the next character.

Such binary encoding can be readily replaced with colored dots. Using a single color is sufficient to represent the binary code by the presence or absence of a color. Colors based on quantum dots are mixable, allowing multiple colors to coexist on a single spot, as demonstrated in figure 1. This expands the number of possible states in a single spot according to the formula  $2^n$ , where  $n$  is the number of colors utilized. Consequently, two blendable colors offer four possibilities per data point. This means that two individual bits can be accommodated within a single data point, reducing the number of data points or dots required for the same information. A standard inkjet printer typically supports four colors, translating to 16 possibilities per data point, which increases the data density by a factor of four compared to traditional binary code. A detailed explanation on data density increase can be found in Supplement 1, ‘Further explanations for the data density calculations’.

Several factors influence the maximum data density in this approach:

- (1) Spot Size: The size of an individual spot (data point) is a critical factor. It can be limited either by the print resolution during data writing or by the optical resolution during data reading. Optical readout is often diffraction limited, providing considerably higher resolution than the printer.
- (2) Number of Colors: The number of distinguishable colors in a spot is crucial, as it strongly influences the number of possible states.
- (3) Intensity Levels: The ability to generate various PL intensities of each color through different quantum dot densities, and to reliably distinguish them, is another critical factor. The minimum intensity is then set by the desired signal-to-noise ratio.
- (4) Encoding Technique: The chosen encoding method plays an important role as it determines the amount of information needed to store a piece of data.

Building upon our successful proof of principle demonstration, we aim to provide a realistic estimate of the attainable data density for storage utilizing printable quantum dots on paper.

Increasing the print resolution is presumably the most straightforward approach to enhance the data density. An alteration in print resolution from 300 to 2400 dpi amplifies the data density by a factor of 64, as eight times more dots can be printed in the x and y directions. Using 4 colors and no intensity levels, this results in an approximate storage capacity of 253 MB per DIN A4 page or 44.16 KB mm<sup>-3</sup> considering the 0.1 mm thickness typical for 80 g mm<sup>-2</sup> paper. Pushing to current technological limits, a theoretical spot size of 25 μm<sup>2</sup> [31] would still be within the diffraction limit and yield a data storage capacity of 1.148 GB per DIN A4 page, translating to 0.2 MB mm<sup>-3</sup>.

Optical crosstalk becomes a relevant concern when approaching diffraction-limited spot sizes. However, if the diffraction limit is still better than the print resolution, the impact of optical crosstalk should theoretically be negligible.

The data density can be further enhanced by using more colors. This increases the data density to 8/n data points or dots per byte, with n representing the number of colors. This is calculated by the following equation:

$$256^x = 2^n \quad (1)$$

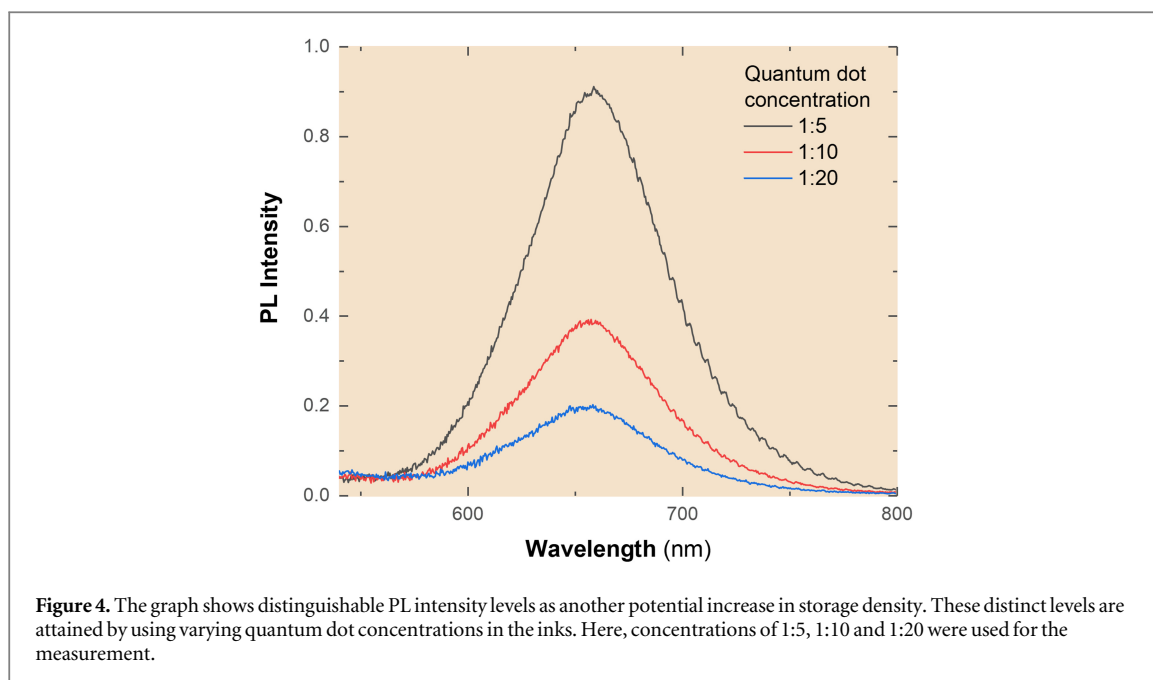
Here  $x$  corresponds to the number of bytes per data point, 256 is the number of possibilities for ASCII code, and 2 is the number of possible read states for each color.

This scalability demands an expansion beyond commercial four-color printing. However, with specialized printing devices, this should not pose a significant challenge. Besides the printer, n is then determined by the available number of distinguishable quantum dots. The quantum dots we purchased would allow for up to 8 different colors in the spectral range from 540 to 680 nm, resulting in an increase in data density by a factor of 2. Further possibilities for enhancement include extending the spectral range or utilizing quantum dots with even narrower emission lines to introduce additional colors.

Another challenging way to achieve enhanced data densities involves increasing the number of states associated with each color, such as various intensity levels. This leads to an expansion of the possibilities per data point. While the number of colors alters the exponent in equation (1), which calculates the number of possibilities, the number of states per color changes the base. The general formula describing the bytes written per data point is  $256^x = y^n$ , where  $y$  represents the number of states or intensity levels per color. Clearly, the increase in data density is logarithmic and not linear in this scenario. Distinguishable emission intensity levels can be realized using different quantum dot concentrations in the inks [29]. This expected result is also shown in our own measurements (figure 4).

Drawing from our experience, it is worth noting that incorporating numerous intensity levels with many colors simultaneously can present challenges. As multiple quantum dots superimpose, it can become increasingly difficult to make fine distinctions in intensity. This complexity arises from factors like diminishing optical excitation and potential light scattering, which can pose challenges in achieving precise intensity differentiations. In our current assessment, employing up to 4 distinct intensity levels appears to be a feasible option, particularly when using a wide array of different colors.

To assess what a well optimized data density for this approach might look like, we combine all these ideas and calculate with a reasonable 112.89 μm<sup>2</sup> spot size (2400 dpi resolution), 0.1 mm paper thickness, 32 colors, and 4 intensity levels. With these assumptions, the possible data density grows to 0.7 MB/mm<sup>3</sup> or 4.07 GB per DIN A4 page. While not surpassing the latest LTO-9 standard, which offers up to 80 MB/mm<sup>3</sup>, the expected data density falls in a range where possible benefits over magnetic storage in terms of energy efficiency and longevity could become decisive. By exceeding current technological print resolutions limits and respecting the diffraction limit, i.e., spot sizes below 1 μm<sup>2</sup>, data capacity would exceed 459 GB for similar parameters and a DIN A4 page,



achieving the same data densities as LTO-9 with  $80 \text{ MB/mm}^3$  (cf Supplement 1, ‘Further explanations for the data density calculations’).

While data density is the most straightforward use for the mixed states compared to binary on or off states, specialized code could potentially unlock additional benefits, particularly when employing a novel and specialized coding approach. These advantages may extend beyond increased data density and encompass improved error correction and enhanced security protocols.

It is important to note that the slower readout time of a PL setup, when compared to fast data storage options such as Flash, is not a significant concern in the context of long-term data archiving.

In the future, overcoming several key challenges will be essential to advance this method beyond its current proof of principle stage. Among these challenges, the following are likely to be the most crucial ones.

Dye system selection should prioritize optimization over availability. Environmentally friendly alternatives, such as quantum dots based on CuIn/ZnS, can replace CdSe/ZnS quantum dots. Commercially available printer solutions favor water-soluble quantum dots over oil-soluble ones due to their similar viscous properties to standard inks, ensuring printability. To enhance the variety of possible inks, printer technology needs to be optimized in this regard. While maximizing print resolution is challenging, it offers the highest benefits regarding data density. The maximum resolution achievable in inkjet printing primarily depends on factors like nozzle size, drop volume, the interaction of drops with the substrate, and ink spreading on the surface [33].

Another limiting factor will be the physical dimensions of quantum dots once such printing resolutions in the  $\mu\text{m}$  range are achieved, *e.g.*, by nano-scale nozzles, specialized printers, and fully refined inks. Even when the size of the quantum dots is one or two orders of magnitude below the printing resolution, the smallest possible data points will still expand in size as multiple colors and intensity levels are employed. This expansion, attributed to 3D stacking resulting from the increased number of quantum dots per data point required to represent the data accurately, will ultimately limit the print resolution for a given number of colors and intensity levels.

## 4. Conclusion

In conclusion, this study presents a compelling proof of principle for a data archiving method utilizing readily available resources such as an inkjet printer, water-soluble quantum dots and paper together with a PL setup for optical readout. Printable inks based on quantum dots, such as the CdSe/ZnS core-shell type, offer the advantage of mixability without the loss of information and thus allow multiple bits to be stored in a single data point. This has the potential to significantly increase the data density, as the number of data points required per byte depends on the number colors and intensity states within the system.

Our initial stability assessments offer promising prospects for long-term viability. The temperature stability tests revealed resilience within the range of  $-4 \text{ }^\circ\text{C}$  to  $+35 \text{ }^\circ\text{C}$ . Additionally, the continuous read-out

examinations demonstrated no discernible decay in PL intensity over a ten-hour excitation period. This equates to a minimum of 360,000 read accesses, assuming exposure times of 100 ms each.

Future developments hold immense potential for advances in data density compared to conventional methods such as standard offset printing, microfiche, multi-colored QR codes or tape storage. Combined with further optimized, environmentally friendly inks, this approach has the potential to become an energy-efficient, long-term stable alternative to the current state of the art in data storage by tape.

## 5. Methods

### 5.1. Sample preparation

The commercial CdSe/ZnS quantum dots (NanoOptical Materials Inc.) are delivered in a borate buffer and have acid ligands to make them water solvable. When added to the ink mixture consisting of 75% demineralized water, 12.5% triethylene glycol monobutyl ether (Sigma Aldrich), and 12.5% ethylenglycol (Carl Roth), they yield working concentrations at ratios of 1:1 to 1:5 for ink solution to quantum dots. The data presented correspond to ratios of 1:1.5, 1:3, and 1:5 for quantum dots emitting at 540 nm, 580 nm and 665 nm, and 620 nm, respectively.

### 5.2. Optical readout

The data are read using one of two PL setups. One setup consists of a 405 nm laser excitation source, a spectrometer, and a Si based charge-coupled device (CCD) camera. The emission is detected in reflection geometry. For the long-term stability tests, we utilize a Ti:Sapphire laser excitation source emitting approximately 100 fs pulses at 810 nm with a 78 MHz repetition rate. A frequency-doubling crystal ( $\beta$ -barium-borate (BBO)) converts the laser fundamental to a wavelength of 405 nm for pulsed excitation. The emission is detected confocally in backscattering geometry using an aluminum-coated Schwarzschild objective and a spectrometer equipped with a Si based CCD camera. The samples are mounted on a 3D stage to facilitate movement and control the readout position.

## Acknowledgments

The authors thank the people at MOSLA for their questions and input on several conferences.

## Data availability statement

All data that support the findings of this study are available from the authors on request (and any supplementary files).

## Funding

This study is funded by MOSLA, a LOEWE program of the State of Hesse (Germany).

## Disclosures

The authors declare no conflicts of interest.

## Supplemental document

See Supplement 1 for supporting content.

## Code availability

The modified software we used to control the printer and to encode or decode data can be found here:

<https://github.com/MW55/escp2-quantum-dot-client>

<https://github.com/MW55/quantum-dot-codec>

## ORCID iDs

Nils Mengel  <https://orcid.org/0000-0002-0237-5231>

## References

- [1] Yazdi S M H T, Gabrys R and Milenkovic O 2017 Portable and error-free DNA-based data storage *Sci. Rep.* **7** 5011
- [2] Dee R H 2008 Magnetic tape for data storage: an enduring technology *Proc. IEEE* **96** 1775–85
- [3] Zhang H, Chen G, Ooi B C, Tan K-L and Zhang M 2015 In-memory big data management and processing: a survey *IEEE Trans. Knowl. Data Eng.* **27** 1920–48
- [4] Anžel A, Heider D and Hattab G 2021 The visual story of data storage: from storage properties to user interfaces *Comput. Struct. Biotechnol. J.* **19** 4904–18
- [5] Daniel E D, Mee C D and Clark M H 1998 *Magnetic Recording: the First 100 Years* (John Wiley & Sons)
- [6] Stevens L D 1981 The evolution of magnetic storage *IBM J. Res. Dev.* **25** 663–76
- [7] Van Bogart J W 1995 *Magnetic Tape Storage and Handling: A Guide for Libraries and Archives* (Washington, DC 20036-2217: Commission on Preservation and Access)
- [8] Ceze L, Nivala J and Strauss K 2019 Molecular digital data storage using DNA *Nat. Rev. Genet.* **20** 456–66
- [9] Lantz M 2018 *Why the future of data storage is (still) magnetic tape* *IEEE Spectr. Technol. Eng. Sci. News*
- [10] Church G M, Gao Y and Kosuri S 2012 Next-generation digital information storage in DNA *Science* **337** 1628
- [11] Tomek K J, Volkel K, Simpson A, Hass A G, Indermaur E W, Tuck J M and Keung A J 2019 Driving the scalability of DNA-based information storage systems *ACS Synth. Biol.* **8** 1241–8
- [12] Newman S, Stephenson A P, Willsey M, Nguyen B H, Takahashi C N, Strauss K and Ceze L 2019 High density DNA data storage library via dehydration with digital microfluidic retrieval *Nat. Commun.* **10** 1706
- [13] Goldman N, Bertone P, Chen S, Dessimoz C, LeProust E M, Sipo B and Birney E 2013 Towards practical, high-capacity, low-maintenance information storage in synthesized DNA *Nature* **494** 77–80
- [14] Erlich Y and Zielinski D 2017 DNA fountain enables a robust and efficient storage architecture *Science* **355** 950–4
- [15] Lin K N, Volkel K, Tuck J M and Keung A J 2020 Dynamic and scalable DNA-based information storage *Nat. Commun.* **11** 2981
- [16] Wilson O, Wilson G J and Mulvaney P 2002 Laser writing in polarized silver nanorod films *Adv. Mater.* **14** 1000–4
- [17] Li X, Chon J W M, Wu S, Evans R A and Gu M 2007 Rewritable polarization-encoded multilayer data storage in 2,5-dimethyl-4-(p-nitrophenylazo)anisole doped polymer *Opt. Lett.* **32** 277–9
- [18] Cumpston B H et al 1999 Two-photon polymerization initiators for three-dimensional optical data storage and microfabrication *Nature* **398** 51–4
- [19] Day D, Gu M and Smallridge A 2001 Rewritable 3D Bit optical data storage in a PMMA-based photorefractive polymer *Adv. Mater.* **13** 1005–7
- [20] Dittlbacher H, Krenn J R, Lamprecht B, Leitner A and Aussenegg F R 2000 Spectrally coded optical data storage by metal nanoparticles *Opt. Lett.* **25** 563–5
- [21] Pham H H, Gourevich I, Oh J K, Jonkman J E N and Kumacheva E 2004 A multidye nanostructured material for optical data storage and security data encryption *Adv. Mater.* **16** 516–20
- [22] Zijlstra P, Chon J W M and Gu M 2009 Five-dimensional optical recording mediated by surface plasmons in gold nanorods *Nature* **459** 410–3
- [23] Chan W C W, Maxwell D J, Gao X, Bailey R E, Han M and Nie S 2002 Luminescent quantum dots for multiplexed biological detection and imaging *Curr. Opin. Biotechnol.* **13** 40–6
- [24] Nowozin T, Bimberg D, Daqrouq K, Ajour M N and Awedh M 2013 'Materials for future quantum dot-based memories *J. Nanomater.* **2013** 59
- [25] Li X, Bullen C, Chon J W M, Evans R A and Gu M 2007 Two-photon-induced three-dimensional optical data storage in CdS quantum-dot doped photopolymer *Appl. Phys. Lett.* **90** 161116
- [26] McGrew S P 2004 *Quantum dot security device and method* U.S. Patent 6,692,031
- [27] Gerion D, Pinaud F, Williams S C, Parak W J, Zanchet D, Weiss S and Alivisatos A P 2001 Synthesis and properties of biocompatible water-soluble silica-coated CdSe/ZnS semiconductor quantum dots *J. Phys. Chem.* **105** 8861–71
- [28] Ramalingam G, Saravanan K V, Vizhi T K, Rajkumar M and Baskar K 2018 Synthesis of water-soluble and bio-tagable CdSe@ZnS quantum dots *RSC Adv.* **8** 8516–27
- [29] Han M, Gao X, Su J Z and Nie S 2001 Quantum-dot-tagged microbeads for multiplexed optical coding of biomolecules *Nat. Biotechnol.* **19** 631–5
- [30] André P S and Ferreira R A S 2014 Colour multiplexing of quick-response (QR) codes *Electron. Lett.* **50** 1828–30
- [31] Park J-U et al 2007 High-resolution electrohydrodynamic jet printing *Nat. Mater.* **6** 782–9
- [32] Calvert P 2001 Inkjet printing for materials and devices *Chem. Mater.* **13** 3299–305
- [33] Lemarchand J, Bridonneau N, Battaglini N, Carn F, Mattana G, Piro B, Zrig S and Noël V 2022 Challenges, prospects, and emerging applications of inkjet-printed electronics: a chemist's point of view *Angew. Chem. Int. Ed.* **61** e202200166
- [34] Kyobula M, Adedeji A, Alexander M R, Saleh E, Wildman R, Ashcroft I, Gellert P R and Roberts C J 2017 3D inkjet printing of tablets exploiting bespoke complex geometries for controlled and tuneable drug release *J. Controlled Release* **261** 207–15
- [35] Alivisatos A P 1996 Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots *Science* **271** 933–7
- [36] Siringhaus H, Kawase T, Friend R H, Shimoda T, Inbasekaran M, Wu W and Woo E P 2000 High-Resolution inkjet printing of all-polymer transistor circuits *Science* **290** 2123–6
- [37] Mengel N, Welzel M, Niedenthal W, Stein M, Heider D and Chatterjee S 2024 Inkjet-printed quantum dots on paper as concept towards high-density long-term data storage *J. Phys. Commun.* (<https://doi.org/10.1088/2399-6528/ad246d>)
- [38] Klostranec J M and Chan W C W 2006 Quantum dots in biological and biomedical research: recent progress and present challenges *Adv. Mater.* **18** 1953–64
- [39] Waasdorp R, van den Heuvel O, Versluis F, Hajee B and Ghatkesar M K 2018 Accessing individual 75-micron diameter nozzles of a desktop inkjet printer to dispense picoliter droplets on demand *RSC Adv.* **8** 14765–74
- [40] Alivisatos A P, Gu W and Larabell C 2005 Quantum dots as cellular probes *Annu. Rev. Biomed. Eng.* **7** 55–76
- [41] Wu X, Liu H, Liu J, Haley K N, Treadway J A, Larson J P, Ge N, Peale F and Bruchez M P 2003 Immunofluorescent labeling of cancer marker Her2 and other cellular targets with semiconductor quantum dots *Nat. Biotechnol.* **21** 41–6

## Literaturverzeichnis

1. Dimroth, F. *et al.* Wafer bonded four-junction GaInP/GaAs//GaInAsP/GaInAs concentrator solar cells with 44.7% efficiency. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **22**, 277–282 (2014).
2. Ferry, D. K., Goodnick, S. M., Whiteside, V. R. & Sellers, I. R. Challenges, myths, and opportunities in hot carrier solar cells. *J. Appl. Phys.* **128**, 220903 (2020).
3. King, R. R. *et al.* 40% efficient metamorphic GaInP/GaInAs/Ge multijunction solar cells. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 183516 (2007).
4. Schubert, E. F. *Light-Emitting Diodes*. (E. Fred Schubert, 2018).
5. Burroughes, J. H. *et al.* Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature* **347**, 539–541 (1990).
6. Samuel, I. D. W. & Turnbull, G. A. Organic semiconductor lasers. *Chem. Rev.* **107**, 1272–1295 (2007).
7. Agrawal, G. P. & Dutta, N. K. *Semiconductor Lasers*. (Springer Science & Business Media, 2013).
8. Fey, M. *et al.* Phase relaxation control in heterostructures featuring charge-transfer excitons. *Phys. Rev. B* **106**, 165303 (2022).
9. Stein, M. *et al.* Dynamics of charge-transfer excitons in type-II semiconductor heterostructures. *Phys. Rev. B* **97**, 125306 (2018).
10. Zipfel, J. *et al.* Exciton diffusion in monolayer semiconductors with suppressed disorder. *Phys. Rev. B* (2020).
11. Cadiz, F. *et al.* Exciton diffusion in WSe<sub>2</sub> monolayers embedded in a van der Waals heterostructure. *Appl. Phys. Lett.* **112**, 152106 (2018).
12. Schmidt-Mende, L. *et al.* Roadmap on organic–inorganic hybrid perovskite semiconductors and devices. *APL Mater.* **9**, 109202 (2021).
13. Ziegler, J. D. *et al.* Fast and Anomalous Exciton Diffusion in Two-Dimensional Hybrid Perovskites. *Nano Lett.* **20**, 6674–6681 (2020).

14. Mengel, N. *et al.* The Influence of Internal Interfaces on Charge-Carrier Diffusion in Semiconductor Heterostructures. *Phys. Status Solidi B* **260**, 2300103 (2023).
15. Woggon, U. *Optical Properties of Semiconductor Quantum Dots*. vol. 136 (Springer, 1997).
16. Biju, V., Itoh, T., Anas, A., Sujith, A. & Ishikawa, M. Semiconductor quantum dots and metal nanoparticles: syntheses, optical properties, and biological applications. *Anal. Bioanal. Chem.* **391**, 2469–2495 (2008).
17. Alivisatos, A. P., Gu, W. & Larabell, C. Quantum Dots as Cellular Probes. *Annu. Rev. Biomed. Eng.* **7**, 55–76 (2005).
18. McGrew, S. P. Quantum dot security device and method.
19. Bimberg, D. & Pohl, U. W. Quantum dots: promises and accomplishments. *Mater. Today* **14**, 388–397 (2011).
20. Lv, Z. *et al.* Semiconductor quantum dots for memories and neuromorphic computing systems. *Chem. Rev.* **120**, 3941–4006 (2020).
21. Nowozin, T., Bimberg, D., Daqrouq, K., Ajour, M. N. & Awedh, M. Materials for future quantum dot-based memories. *J. Nanomater.* **2013**, 59–59 (2013).
22. Daniel, E. D., Mee, C. D. & Clark, M. H. *Magnetic Recording: The First 100 Years*. (John Wiley & Sons, 1998).
23. Stevens, L. D. The Evolution of Magnetic Storage. *IBM J. Res. Dev.* **25**, 663–676 (1981).
24. Ceze, L., Nivala, J. & Strauss, K. Molecular digital data storage using DNA. *Nat. Rev. Genet.* **20**, 456–466 (2019).
25. Lantz, M. Why the future of data storage is (still) magnetic tape. *IEEE Spectr. Technol. Eng. Sci. News* (2018).
26. Van Bogart, J. W. *Magnetic Tape Storage and Handling: A Guide for Libraries and Archives*. (ERIC, 1995).
27. Newman, S. *et al.* High density DNA data storage library via dehydration with digital microfluidic retrieval. *Nat. Commun.* **10**, 1706 (2019).

28. Grass, R. N., Heckel, R., Puddu, M., Paunescu, D. & Stark, W. J. Robust chemical preservation of digital information on DNA in silica with error-correcting codes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 2552–2555 (2015).
29. Gu, M., Zhang, Q. & Lamon, S. Nanomaterials for optical data storage. *Nat. Rev. Mater.* **1**, 1–14 (2016).
30. Wilson, O., Wilson, G. J. & Mulvaney, P. Laser Writing in Polarized Silver Nanorod Films. *Adv. Mater.* **14**, 1000–1004 (2002).
31. Li, X., Chon, J. W. M., Wu, S., Evans, R. A. & Gu, M. Rewritable polarization-encoded multilayer data storage in 2,5-dimethyl-4-(p-nitrophenylazo)anisole doped polymer. *Opt. Lett.* **32**, 277–279 (2007).
32. Cumpston, B. H. *et al.* Two-photon polymerization initiators for three-dimensional optical data storage and microfabrication. *Nature* **398**, 51–54 (1999).
33. Li, X., Bullen, C., Chon, J. W. M., Evans, R. A. & Gu, M. Two-photon-induced three-dimensional optical data storage in CdS quantum-dot doped photopolymer. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 161116 (2007).
34. Ditlbacher, H., Krenn, J. R., Lamprecht, B., Leitner, A. & Aussenegg, F. R. Spectrally coded optical data storage by metal nanoparticles. *Opt. Lett.* **25**, 563–565 (2000).
35. Pham, H. H., Gourevich, I., Oh, J. K., Jonkman, J. E. N. & Kumacheva, E. A. Multidye Nanostructured Material for Optical Data Storage and Security Data Encryption. *Adv. Mater.* **16**, 516–520 (2004).
36. Gerion, D. *et al.* Synthesis and properties of biocompatible water-soluble silica-coated CdSe/ZnS semiconductor quantum dots. *J. Phys. Chem. B* **105**, 8861–8871 (2001).
37. Ramalingam, G., Saravanan, K. V., Vizhi, T. K., Rajkumar, M. & Baskar, K. Synthesis of water-soluble and bio-tagable CdSe@ ZnS quantum dots. *RSC Adv.* **8**, 8516–8527 (2018).
38. Park, J.-U. *et al.* High-resolution electrohydrodynamic jet printing. *Nat. Mater.* **6**, 782–789 (2007).

39. Calvert, P. Inkjet Printing for Materials and Devices. *Chem. Mater.* **13**, 3299–3305 (2001).
40. Lemarchand, J. *et al.* Challenges, Prospects, and Emerging Applications of Inkjet-Printed Electronics: A Chemist's Point of View. *Angew. Chem. Int. Ed.* **61**, e202200166 (2022).
41. Kyobula, M. *et al.* 3D inkjet printing of tablets exploiting bespoke complex geometries for controlled and tuneable drug release. *J. Controlled Release* **261**, 207–215 (2017).
42. Mengel, N. *et al.* Inkjet-printed quantum dots on paper as concept towards high-density long-term data storage. *J. Phys. Commun.* **8**, 025005 (2024).
43. Seeger, K. *Semiconductor Physics*. (Springer Science & Business Media, 2013).
44. Stiny, L. *Aktive Elektronische Bauelemente*. (Springer, 2015).
45. YU, P. & Cardona, M. *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*. (Springer Science & Business Media, 2010).
46. Stein, M. *Dynamics of Excitons in Semiconductors*. (Philipps-Universität Marburg, 2019).
47. Cho, A. Y. & Arthur, J. R. Molecular beam epitaxy. *Prog. Solid State Chem.* **10**, 157–191 (1975).
48. Herman, M. A. & Sitter, H. *Molecular Beam Epitaxy: Fundamentals and Current Status*. vol. 7 (Springer Science & Business Media, 2012).
49. Tsao, J. Y. *Materials Fundamentals of Molecular Beam Epitaxy*. (Academic Press, 2012).
50. Stringfellow, G. B. *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy: Theory and Practice*. (Elsevier, 1999).
51. Nam, O.-H., Bremser, M. D., Zheleva, T. S. & Davis, R. F. Lateral epitaxy of low defect density GaN layers via organometallic vapor phase epitaxy. *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2638–2640 (1997).
52. Caroff, P. *et al.* High-quality InAs/InSb nanowire heterostructures grown by metal–organic vapor-phase epitaxy. *Small* **4**, 878–882 (2008).
53. Spirkoska, D. *et al.* Structural and optical properties of high quality zinc-blende/wurtzite GaAs nanowire heterostructures. *Phys. Rev. B* **80**, 245325 (2009).
54. Nalwa, H. S. *Nanostructured Materials and Nanotechnology: Concise Edition*. (Elsevier, 2001).
55. Kumar, C. S. *Semiconductor Nanomaterials*. (John Wiley & Sons, 2010).

56. SFB 1083 Struktur und Dynamik innerer Grenzflächen. *Faszination Grenzfläche*.  
[https://www.internal-interfaces.de/wp-content/uploads/public\\_download/UMR\\_21\\_05\\_Imagebroschu%CC%88re\\_SFB-1083\\_Innenteil\\_rz\\_2\\_Doppelseiten\\_WEB.pdf](https://www.internal-interfaces.de/wp-content/uploads/public_download/UMR_21_05_Imagebroschu%CC%88re_SFB-1083_Innenteil_rz_2_Doppelseiten_WEB.pdf) (2021).
57. Fox, M. & Ispasoiu, R. Quantum wells, superlattices, and band-gap engineering. *Springer Handb. Electron. Photonic Mater.* 1–1 (2017).
58. Fey, M. Kohärente Dynamik und Diffusionsprozesse von Charge-Transfer-Exzitonen. (2021).
59. Klingshirn, C. F. *Semiconductor Optics*. (Springer Science & Business Media, 2012).
60. A. Chernikov, A. Time-Resolved Photoluminescence Spectroscopy of Semiconductors for Optical Applications Beyond the Visible Spectral Range. (Philipps-Universität Marburg, 2011).
61. García de Arquer, F. P. *et al.* Semiconductor quantum dots: Technological progress and future challenges. *Science* **373**, eaaz8541.
62. Bakirhan, N. K. & Ozkan, S. A. Quantum dots as a new generation nanomaterials and their electrochemical applications in pharmaceutical industry. in *Handbook of nanomaterials for industrial applications* 520–529 (Elsevier, 2018).
63. Goicoechea, J., Arregui, F. J. & Matias, I. R. Quantum dots for sensing. *Sens. Based Nanostructured Mater.* 131–181 (2009).
64. Shan, G., Zhao, X., Hu, M., Shek, C.-H. & Huang, W. Vertical-external-cavity surface-emitting lasers and quantum dot lasers. *Front. Optoelectron.* **5**, 157–170 (2012).
65. Yoffe, A. D. Semiconductor quantum dots and related systems: Electronic, optical, luminescence and related properties of low dimensional systems. *Adv. Phys.* **50**, 1–208 (2001).
66. Bawendi, M. G., Steigerwald, M. L. & Brus, L. E. The Quantum Mechanics of Larger Semiconductor Clusters ('Quantum Dots'). *Annu. Rev. Phys. Chem.* **41**, 477–496 (1990).
67. Smith, A. M. & Nie, S. Next-generation quantum dots. *Nat. Biotechnol.* **27**, 732–733 (2009).
68. Dorfs, D. & Eychmüller, A. Multishell Semiconductor Nanocrystals. **220**, 1539–1552 (2006).

69. Alivisatos, A. P. Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots. *Science* **271**, 933–937 (1996).
70. Hines, M. A. & Guyot-Sionnest, P. Synthesis and Characterization of Strongly Luminescing ZnS-Capped CdSe Nanocrystals. *J. Phys. Chem.* **100**, 468–471 (1996).
71. Bailey, R. E. & Nie, S. Alloyed Semiconductor Quantum Dots: Tuning the Optical Properties without Changing the Particle Size. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 7100–7106 (2003).
72. Bailey, R. E., Smith, A. M. & Nie, S. Quantum dots in biology and medicine. *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures* **25**, 1–12 (2004).
73. Larson, D. R. *et al.* Water-soluble quantum dots for multiphoton fluorescence imaging in vivo. *Science* **300**, 1434–1436 (2003).
74. William, W. Y., Chang, E., Drezek, R. & Colvin, V. L. Water-soluble quantum dots for biomedical applications. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **348**, 781–786 (2006).
75. Prasankumar, R. P. & Taylor, A. J. *Optical Techniques for Solid-State Materials Characterization*. (CRC press, 2016).
76. Tsen, K.-T. *Ultrafast Phenomena in Semiconductors*. (Springer Science & Business Media, 2012).
77. Arlt, S., Siegner, U., Kunde, J., Morier-Genoud, F. & Keller, U. Ultrafast dephasing of continuum transitions in bulk semiconductors. *Phys. Rev. B* **59**, 14860 (1999).
78. Shah, J. *Ultrafast Spectroscopy of Semiconductors and Semiconductor Nanostructures*. vol. 115 (Springer Science & Business Media, 2013).
79. Schultheis, L., Sturge, M. D. & Hegarty, J. Photon echoes from two-dimensional excitons in GaAs-AlGaAs quantum wells. *Appl. Phys. Lett.* **47**, 995–997 (1985).
80. Lindberg, M., Binder, R. & Koch, S. W. Theory of the semiconductor photon echo. *Phys. Rev. A* **45**, 1865 (1992).
81. Leitenstorfer, A. *et al.* Excitonic and free-carrier polarizations of bulk GaAs studied by femtosecond coherent spectroscopy. *Phys. Rev. B* **49**, 16372 (1994).

82. Kash, K. & Shah, J. Carrier energy relaxation in In<sub>0.53</sub>Ga<sub>0.47</sub>As determined from picosecond luminescence studies. *Appl. Phys. Lett.* **45**, 401–403 (1984).
83. Pollard, H.-J. *et al.* Nonequilibrium cooling of thermalized electrons and holes in GaAs/Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As quantum wells. *Phys. Rev. B* **35**, 8273 (1987).
84. Kira, M. & Koch, S. W. Many-body correlations and excitonic effects in semiconductor spectroscopy. *Prog. Quantum Electron.* **30**, 155–296 (2006).
85. Kira, M., Jahnke, F. & Koch, S. W. Microscopic theory of excitonic signatures in semiconductor photoluminescence. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3263 (1998).
86. Pötz, W. Hot-phonon effects in bulk GaAs. *Phys. Rev. B* **36**, 5016–5019 (1987).
87. Shockley, W. & Read, W. T. Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons. *Phys. Rev.* **87**, 835–842 (1952).
88. Frenkel, J. On the transformation of light into heat in solids. I. *Phys. Rev.* **37**, 17 (1931).
89. Wannier, G. H. The structure of electronic excitation levels in insulating crystals. *Phys. Rev.* **52**, 191 (1937).
90. Haug, H. & Koch, S. W. *Quantum Theory of the Optical and Electronic Properties of Semiconductors*. (World Scientific Publishing Company, 2009).
91. Christian, L. Über die Dynamik des Charge-Transfer-Exzitons.
92. Falbe, J. & Amelingmeier, E. *Römpp-Lexikon Chemie: Römpp-Lexikon Chemie Lacke Und Druckfarben. Supplement. Lacke Und Druckfarben/Hrsg. Ulrich Zorll. Bearb. von Hans-Jürgen P. Adler... Unter Mitarb. von Andrea Fetz...* (Thieme, 1998).
93. Meier, T., Thomas, P. & Koch, S. W. *Coherent Semiconductor Optics: From Basic Concepts to Nanostructure Applications*. (Springer Science & Business Media, 2007).
94. Eichler, H. J., Günter, P. & Pohl, D. W. *Laser-Induced Dynamic Gratings*. vol. 50 (Springer, 2013).
95. Demtröder, W. *Laser Spectroscopy 1: Basic Principles*. (Springer, 2014).

96. Eichhorn, M. *Laserphysik: Grundlagen Und Anwendungen Für Physiker, Maschinenbauer Und Ingenieure*. (Springer-Verlag, 2012).
97. Moody, G. *et al.* Intrinsic homogeneous linewidth and broadening mechanisms of excitons in monolayer transition metal dichalcogenides. *Nat. Commun.* **6**, 8315 (2015).
98. Kulig, M. *et al.* Exciton Diffusion and Halo Effects in Monolayer Semiconductors. *Phys. Rev. Lett.* **120**, 207401 (2018).
99. Lee, E. M. & Tisdale, W. A. Determination of exciton diffusion length by transient photoluminescence quenching and its application to quantum dot films. *J. Phys. Chem. C* **119**, 9005–9015 (2015).
100. Akselrod, G. M. *et al.* Visualization of exciton transport in ordered and disordered molecular solids. *Nat. Commun.* **5**, 3646 (2014).
101. Wong, Y. M. & Kenkre, V. M. Extension of exciton-transport theory for transient grating experiments into the intermediate coherence domain. *Phys. Rev. B* **22**, 3072 (1980).
102. Eichler, H. J. & Massmann, F. Diffraction efficiency and decay times of free-carrier gratings in silicon. *J. Appl. Phys.* **53**, 3237–3242 (1982).
103. Lawson, C. M., Powell, R. C. & Zwicker, W. K. Measurement of Exciton Diffusion Lengths in Nd x La 1– x P 5 O 14 by Four-Wave Mixing Techniques. *Phys. Rev. Lett.* **46**, 1020 (1981).
104. Salcedo, J. R., Siegman, A. E., Dlott, D. D. & Fayer, M. D. Dynamics of energy transport in molecular crystals: the picosecond transient-grating method. *Phys. Rev. Lett.* **41**, 131 (1978).
105. Oberhauser, D. *et al.* Coherent and Incoherent Exciton Dynamics in Al<sub>1–y</sub>Ga<sub>y</sub>As/GaAs Multiple Quantum Wells. *Phys. Status Solidi B* **173**, 53–68 (1992).
106. Oberhauser, D., Pantke, K.-H., Hvam, J. M., Weimann, G. & Klingshirn, C. Exciton scattering in quantum wells at low temperatures. *Phys. Rev. B* **47**, 6827–6830 (1993).
107. Weber, C., Becker, U., Renner, R. & Klingshirn, C. Measurement of the diffusion-length of carriers and excitons in CdS using laser-induced transient gratings. *Z. Für Phys. B Condens. Matter* **72**, 379–384 (1988).

108. Demtröder, W. *Experimentalphysik 2*. vol. 2 (Springer, 2004).
109. Nolting, W. *Elektrodynamik*. (Springer, 2007).
110. Hao, Y., Li, Q., Fan, C. & Wang, F. Data storage based on DNA. *Small Struct.* **2**, 2000046 (2021).
111. Tomek, K. J. *et al.* Driving the Scalability of DNA-Based Information Storage Systems. *ACS Synth. Biol.* **8**, 1241–1248 (2019).
112. Goldman, N. *et al.* Towards practical, high-capacity, low-maintenance information storage in synthesized DNA. *Nature* **494**, 77–80 (2013).
113. Erlich, Y. & Zielinski, D. DNA Fountain enables a robust and efficient storage architecture. *Science* **355**, 950–954 (2017).

## Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre:

Ich habe die vorgelegte Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Ich stimme einer evtl. Überprüfung meiner Dissertation durch eine Antiplagiat-Software zu. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der „Satzung der Justus-Liebig-Universität Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten.

Gießen, 22.08.2024

Nils Mengel