

Photoluminezenz (PL)

**Praktikum-Festkörperphysik**

Julia Jacob  
julia.jacob@udo.edu

Mario Alex Hollberg  
mario-alex.hollberg@udo.edu

18. August 2020

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Zielsetzung</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Theorie</b>	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>Durchführung</b>	<b>6</b>
<b>4</b>	<b>Auswertung</b>	<b>6</b>
4.1	Photolumineszenz-Eigenschaften der kolloidalen Nanokristalle . . . . .	6
4.1.1	Größe der Nanokristalle . . . . .	6
4.1.2	Polarisation der Photolumineszenz . . . . .	7
4.1.3	Leistungsabhängige Peak-Energie . . . . .	9
4.2	Abhängigkeit der Photolumineszenz von der Laserwellenlänge . . . . .	10
4.3	Linearer Polarisationsgrad von Flüssigkeiten (Bonus-Aufgabe) . . . . .	10
<b>5</b>	<b>Diskussion</b>	<b>12</b>
5.1	Photolumineszenz-Eigenschaften der kolloidalen Nanokristalle . . . . .	12
5.1.1	Größe der Nanokristalle . . . . .	12
5.1.2	Polarisation der Photolumineszenz . . . . .	12
5.1.3	Leistungsabhängige Peak-Energie . . . . .	12
5.2	Abhängigkeit der Photolumineszenz von der Laserwellenlänge . . . . .	12
5.3	Linearer Polarisationsgrad von Flüssigkeiten (Bonus-Aufgabe) . . . . .	12
	<b>Literatur</b>	<b>12</b>

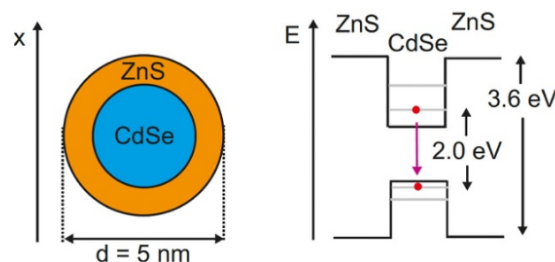
# 1 Einleitung und Zielsetzung

In diesem Versuch werden halbleiter Nanokristall-Quantenpunkte, welche mit Methoden aus der kolloidalen Chemie herstellt werden, untersucht. Entdeckt wurden sie erstmals im Jahre 1980 [6]. Wie der Name bereits verrät, handelt es sich hier um Kristalle mit einem Durchmesser in der Größenordnung von 1 nm bis 100 nm (etwa 5-500 Atome). Aufgrund ihrer geringen Größe treten quantenmechanische Eigenschaften zum vorschein, welche in der Medizin als bildgebendes Verfahren [1], in der Informationsübertragung für die Kryptografie [4] und als Qubits für Quantencomputer [9], in der Displayindustrie als QLED [2] und in weiteren Gebieten genutzt werden kann.

Im folgendem werden für drei verschiedene Proben die Größe der Nanokristalle aus der Emissionenergie abgeschätzt, die Polarisation der Photolumineszenz untersucht und die Photolumineszenz-Spektren in Abhängigkeit der einstrahlenden Laserleistung und -wellenlänge gemessen. Zuletzt wird das Photolumineszenz-Spektrum einer Wein-Probe untersucht.

## 2 Theorie

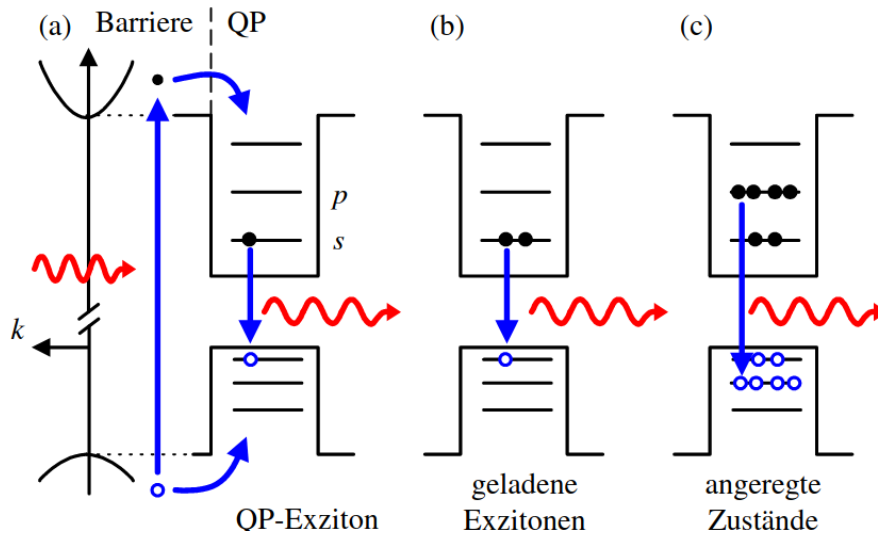
Die kolloidale Synthese erlaubt es II-VI-Halbleiter Nanokristalle herzustellen. Dazu werden unter einer Schutzgasatmosphäre (z.B. Argon) Cadmium und Selen in eine um mehr als 200 °C aufgeheiztes Dispersionsmedium gelöst. Bei diesem Prozess bilden sich in dem Dispersionsmedium Nanokristalle aus CdSe und können kontrolliert bis zu einer gewünschten Kristallgröße wachsen. Im nächsten Schritt werden die Nanokristalle mit einem weiteren II-VI-Halbleiter mit größerer Bandlücke ummantel, indem Zinksulfid (ZnS) in die Lösung gegeben wird. Damit isoliert die ZnS-Schale den CdSe-Kern von der Umwelt (siehe Abbildung 1). Da der Nanokristall nahezu kugelförmig ist, handelt es sich hier um einen null dimensional Nanokristall. Zuletzt werden die Nanokristalle aus dem Dispersionsmedium ausgefällt [8].



**Abbildung 1:** Schematische Darstellung eines kolloidalen Typ-I CdSe/ZnS Quantenpunkts und seiner Energiestruktur [5].

Wird einem Nanokristall Energie in Form von Laserlicht zugeführt, so kann ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband angehoben werden. Dabei hinterlässt das Elektron ein Defekt, welches eine positive Ladung zugeschrieben werden kann. Sowohl

das Elektron als auch das Defektelektron relaxieren in einen energetisch günstigeren Zustand nah der Bandlücke. Die überschüssige Energie wird dabei in strahlungsloser Form an Phononen, Defekten, Störstellen oder anderen Ladungsträger abgegeben. Da die Bandlücke zu groß ist, entsteht durch die Bindung von Elektron und Defektelektron ein Exziton. Nach hinreichender Zeit kann es zu Rekombination von Elektron und dem Defektelektron kommen, wodurch ein Photon mit der Rekombinationsenergie abzüglich der Exzitonenebildungsenergie emittiert wird. Es kommt zur Photolumineszenz. Ist die Energie des Laserlichtes größer als die des CdSe-Kerns (2,0 eV) und kleiner als die der ZnS-Schale (3,6 eV), so entsteht in der ZnS-Schale zunächst ein Elektron-Loch-Paar. Da es sich hier um einen Quantenpunkt Typ-I handelt, kann das Elektron und das Defektelektron an die Bandlücke des CdSe-Kerns relaxieren. In Abbildung 2(a) ist illustriert, wie der Quantenpunkt das so entstandene Exziton einfängt. Befindet sich ein Elektron bereits im ZnS-Leitungsband, wie in Abbildung 2(b) dargestellt, so ist von einem geladenen Exziton die Rede. Ist die Laserleistung hoch, können sich auch Exzitonen auf höheren Energieniveaus befinden, da eine Relaxation in ein tieferes Niveau nicht mehr möglich ist (siehe dazu Abbildung 2(c)). Allerdings kann es bei zu hohen Laserleistungen, und damit zu vermehrte Coulomb-Anziehung zwischen den Elektron-Loch-Paaren, zur Veränderung der Bandstruktur kommen.

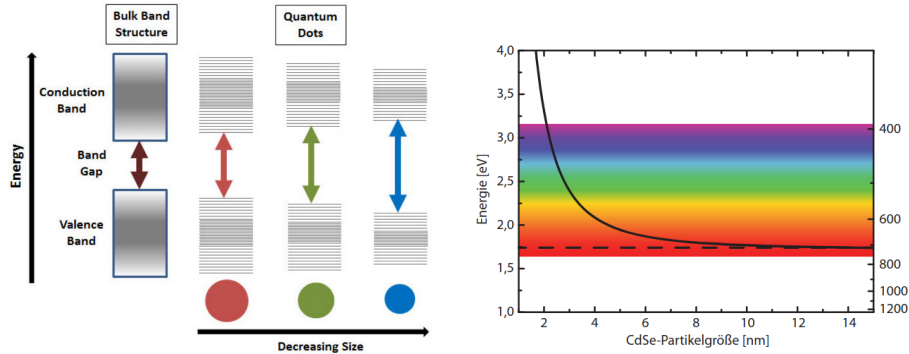


**Abbildung 2:** Schematische Darstellung des Einfangprozesses eines Exzitons in einen Quantenpunkt (a), eines geladenen Exzitons (b) und einer Relaxation aus höheren Energieniveaus bedingt durch vermehrter Anzahl von Exzitonen (c) [7].

Wie oben erwähnt, kann das Wachstum der Nanokristalle kontrolliert werden und somit unterschiedlich große Bandlücken erzeugt werden. Dementsprechend lässt sich auch die Energie des beim Rekombinieren entstehenden Photons nach der Brus-Formel

$$E_{\gamma} = \frac{h^2}{8R^2} \cdot \left( \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_d} \right) - \frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 R}, \quad (1)$$

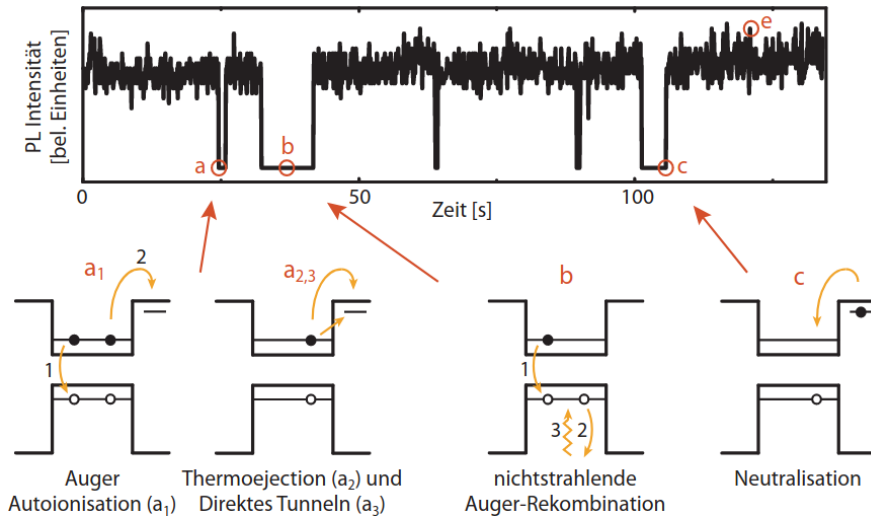
und damit auch nach  $E = \frac{hc}{\lambda}$  die Wellenlänge  $\lambda$  der Photolumineszenz wählen. Hierbei definiert  $R$  die Partikelgröße und  $m_{e,d}$  die effektive Masse des Elektrons bzw. des Defektelektrons. Dieses Verhalten ist in Abbildung 3 schematisch dargestellt.



**Abbildung 3:** Schematische Darstellung des Verhalten zwischen Nanokristallgröße und Wellenlänge  $\lambda$  der Photolumineszenz[10][3].

Beim aussende von Licht kann es zu Intensitätsschwankungen kommen, welche als Blinken wahrgenommen werden. Eine sehr unwahrscheinliche Ursache dafür kann die Auger Autoionisation sein, bei der sich zwei Exzitonen (ein sogenanntes Biexziton) in einem Quantenpunkt befinden und eins davon rekombiniert. Die freigesetzte Energie kann das übrige Elektron aus dem Quantenpunkt heben (Abbildung 4( $a_1$ )). Auch können thermische Ionisierungen (Abbildung 4( $a_2$ )) und direktes Tunnel (Abbildung 4( $a_3$ )) Ursache für die Intensitätsschwankungen sein. Ein Defektelektron bleibt zurück und damit löscht die statistisch bevorzugte nichtstrahlende Auger-Rekombination (Abbildung 4( $b$ )) die Photolumineszenz aus, indem die freigesetzte Energie in Form von Wärme abgegeben wird.

bei dem Ladungsträger durch thermische Energie aus dem Nanopartikel gehoben werden.



**Abbildung 4:** Schematische Darstellung der Intensitätsschwankungen. Dabei sind die in (a) beschriebenen ionisierenden Vorgänge nichtstrahlend. In (b) wird eine nichtstrahlende Rekombination und in (c) eine Neutralisation in den Ausgangszustand illustriert. Der bereits beschriebene Photolumineszenz-Vorgang ist (e) zu finden [3].

### 3 Durchführung

### 4 Auswertung

In diesem Kapitel folgen nun die Messungen und Ergebnisse der drei Messaufgaben.

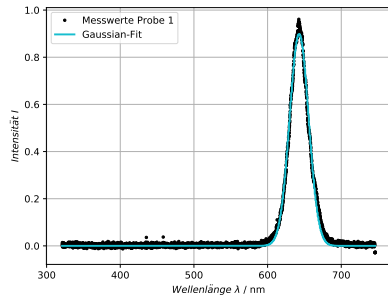
$$y = a \cdot \exp\left(-\ln(2) \cdot \frac{(x - x_0)^2}{dx^2}\right) \quad (2)$$

#### 4.1 Photolumineszenz-Eigenschaften der kolloidalen Nanokristalle

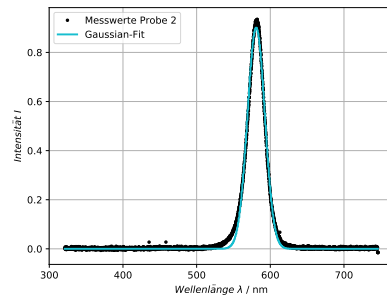
Die erste Aufgabe ist es, einige Eigenschaften der kolloidalen Nanokristalle anhand von Photolumineszenzspektren zu untersuchen.

##### 4.1.1 Größe der Nanokristalle

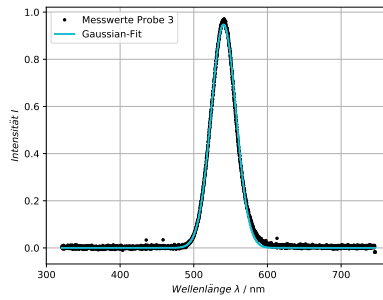
Zunächst soll die Größe der kolloidalen Nanokristalle jeder Probe bestimmt werden. Hierfür wird jede einzelne Probe mit einem Laser der Wellenlänge  $405 \text{ nm}$  angeregt und ein Photolumineszenzspektrum (PL-Spektrum) von ca  $320 - 747 \text{ nm}$  wird aufgenommen. Diese PL-Spektren sind in Abbildung (5) zu sehen.



(a) Messung der Probe 1 mit Messdauer 1 s.



(b) Messung der Probe 2 mit Messdauer 0,5 s.



(c) Messung der Probe 3 mit Messdauer 0,65 s.

**Abbildung 5:** Photolumineszenzspektren der drei vorliegenden Proben mit einer Anregungswellenlänge von 405 nm.

Alle drei Spektren weisen nur geringfügige Abweichungen auf. Mit Hilfe von Magicplots werden durch die Messwerte aller drei PL-Spektren gaußförmige Ausgleichskurven gelegt. Diese besitzen die in Formel (2) beschriebene Form. Die Variable  $x_0$  gibt die Wellenlänge der Probe an. Mittels der Formeln (3) und (4) lassen sich nun die Größe der Nanopartikel berechnen.

$$\Delta E_{r,i} = h \frac{c}{\lambda_i} \quad (3)$$

$$\Delta E_{r,i} = E_g + \frac{h^2}{8r_{NP,i}^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (4)$$

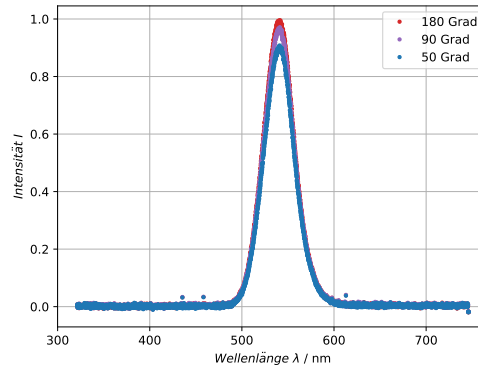
Alle Ergebnisse sind in Tabelle (1) aufgelistet.

#### 4.1.2 Polarisation der Photolumineszenz

Nachdem

**Tabelle 1:** Ergebnisse aus den Fit-Kurven der drei Messungen.

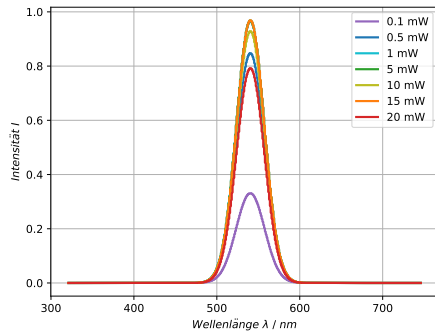
Probe	Wellenlänge $\lambda$ / nm		Energie / eV	Radius $r_{NP}$ / nm
	Theorie	experimentell		
1	644	642,819	1,9289	7,717
2	580	580,832	2,1348	5,338
3	542	540,287	2,2949	4,502



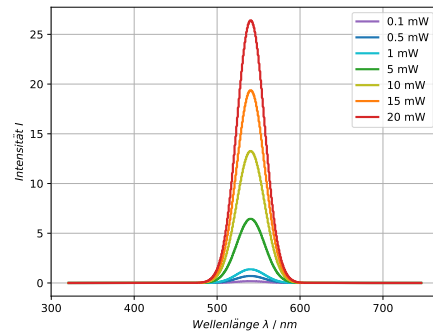
**Abbildung 6:** PL-Spektrum der Probe 3 mit einer Anregungswellenlänge von  $405\text{ nm}$  für drei unterschiedliche Polarisationswinkel im Detektionspfad.



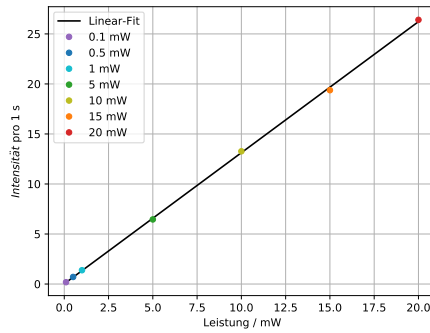
### 4.1.3 Leistungsabhängige Peak-Energie



(a) Die aufgenommenen PL-Spektren für verschiedenen Laserleistungen.



(b) Die aufgenommenen PL-Spektren für verschiedenen Laserleistungen mit einer Messzeit von 1 s.



(c) Die Peak-Energien der PL-Spektren mit linearem Fit.

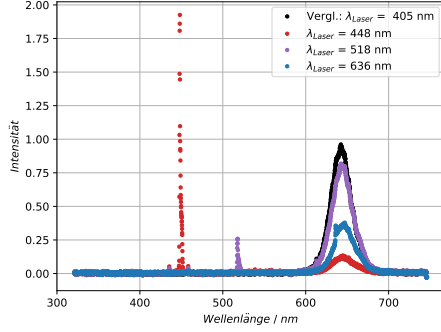
**Abbildung 7:** Messung der Peak-Energie der Probe 3 mit einer Anregungswellenlänge von  $405\text{ nm}$  für unterschiedliche Laserleistungen.

**Tabelle 2:** Ergebnisse der Messung zur Leistungsabhängige Peak-Energie.

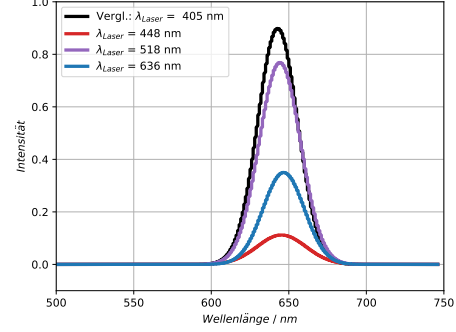
Laserleistung / mW	Intensität	Zeitintervall $\Delta t$ / ms
0,1	0,3311	1800
0,5	0,8477	1200
1	0,9658	700
5	0,9684	150
10	0,9286	70
15	0,9687	50
20	0,7922	30

## 4.2 Abhängigkeit der Photolumineszenz von der Laserwellenlänge

Abbildung 8: Messungen und Ergebnisse zur Probe 1.

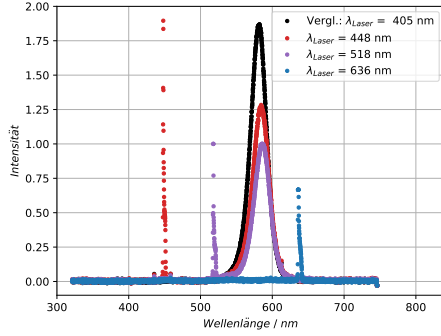


(a) PL-Spektren der Probe 1 mit unterschiedlicher Anregungswellenlänge.

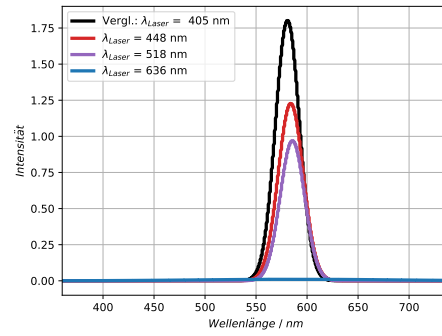


(b) Darstellung der Fits der Reflexionspeaks.

Abbildung 10: Messungen und Ergebnisse zur Probe 2.



(a) PL-Spektren der Probe 2 mit unterschiedlicher Anregungswellenlänge.



(b) Darstellung der Fits der Reflexionspeaks.

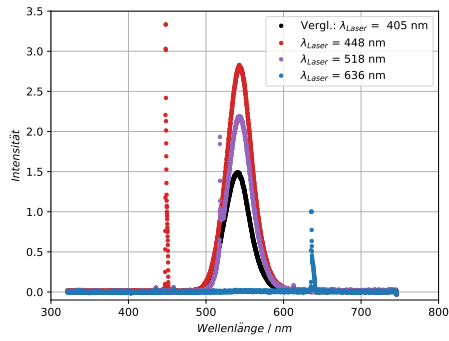
## 4.3 Linearer Polarisationsgrad von Flüssigkeiten (Bonus-Aufgabe)

$$\text{Polarisationsgrad} = \frac{I_{PL,0^\circ} - I_{PL,90^\circ}}{I_{PL,0^\circ} + I_{PL,90^\circ}} \quad (5)$$

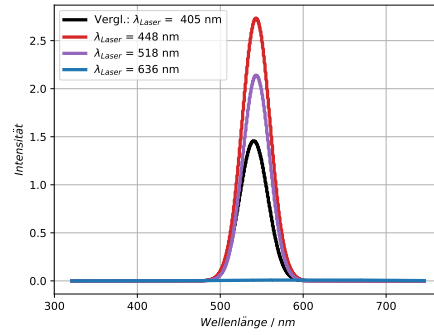
$$P_{0^\circ} = 0,08204$$

$$P_{90^\circ} = 0,03779$$

**Abbildung 12:** Messungen und Ergebnisse zur Probe 3.

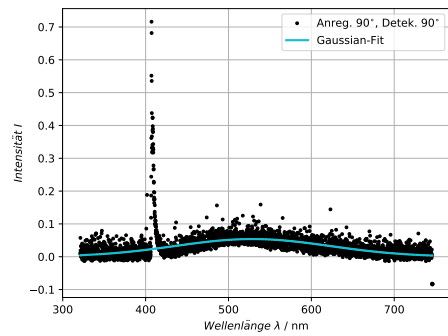
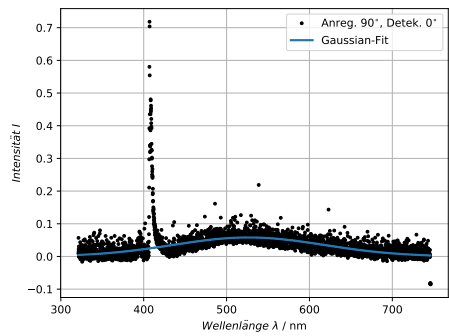
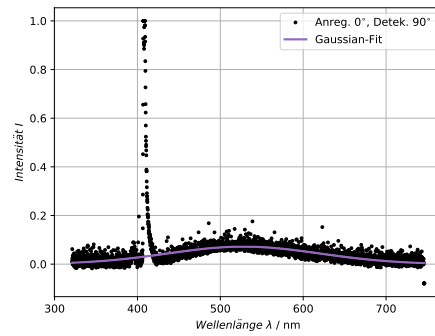
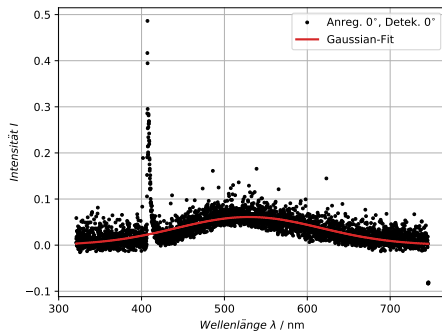


(a) PL-Spektren der Probe 3 mit unterschiedlicher Anregungswellenlänge.

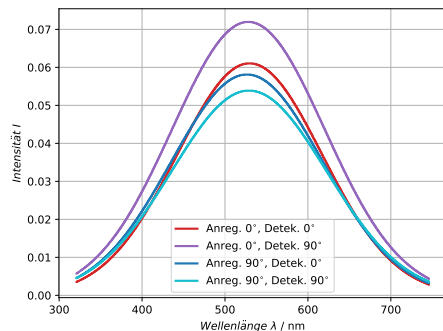


(b) Darstellung der Fits der Reflexionspeaks.

**Abbildung 14:** Die PL-Spektren der Messungen von der Wein-Probe für verschiedene Polarisationspfade.



**Abbildung 16:** Vergleich der vier Messung der Wein-Probe.



(b) Messwerte zu den gefitteten Gauß-Kurven.

Anregung	Detektion	Intensitätsmaximum
0°	0°	0,0611
0°	90°	0,0719
90°	0°	0,0581
90°	90°	0,0539

(a) Die gefitteten Gauß-Kurven der vier gemessenen PL-Spektren im Vergleich.

## 5 Diskussion

### 5.1 Photolumineszenz-Eigenschaften der kolloidalen Nanokristalle

#### 5.1.1 Größe der Nanokristalle

Die Messung zeigt, dass die experimentell bestimmte Wellenlänge der Proben nicht weit von der angegebenen abweicht und die bestimmten Radien der Nanopartikel liegen wie erwarten im *nm*-Bereich.

#### 5.1.2 Polarisation der Photolumineszenz

#### 5.1.3 Leistungsabhängige Peak-Energie

### 5.2 Abhängigkeit der Photolumineszenz von der Laserwellenlänge

### 5.3 Linearer Polarisationsgrad von Flüssigkeiten (Bonus-Aufgabe)

## Literatur

- [1] M. Bruchez Jr. et. al. „semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels“. In: *Science* 281.2013 (1998).
- [2] J. HU. et al. „Linearly Polarized Emission from Colloidal Semiconductor Quantum Rods“. In: *Science* 292.2060 (2001).
- [3] Daniel Braam. „Photolumineszenz-Spektroskopie an einzelnen Nanopartikeln“. In: *Diplomarbeit* (2011).
- [4] W.T. et al. Buttler. „Daylight Quantum Key Distribution over 1.6 km“. In: *Phys. Rev. Lett.* 84.5652 (2000).
- [5] TU Dortmund. *Photolumineszenz von kolloidalen Nanokristallen*. 2020.

- [6] A. I. Ekimov und A. A. Onushchenko. „Quantum size effect in three-dimensional microscopic semiconductor crystals“. In: *JETP Letters* 34.6 (1981), S. 345–349.
- [7] Lars Karsten. „Photolumineszenzspektroskopie an Halbleiterquantenpunkten“. In: *Cuvillier Verlag* (2004).
- [8] Kompendium. *Quantenpunkt-Displays*. URL: <https://kompendium.infotip.de/quantenpunkt-displays.html> (besucht am 12.08.2020).
- [9] Daniel Loss und David P. DiVincenzo. „Quantum computation with quantum dots“. In: *Phys. Rev. Lett.* 57.120 (1998).
- [10] sigmaaldrich. *Quantum Dots*. URL: <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/nanomaterials/quantum-dots.html> (besucht am 12.08.2020).