

Photolumineszenz von kolloidalen Nanokristallen

Michael Gutnikov
michael.gutnikov@udo.edu

Lasse Sternemann
lasse.sternemann@udo.edu

Abgegeben am 08.07.2022

Inhaltsverzeichnis

1 Ziel	3
2 Theoretische Grundlagen	3
2.1 Herstellung	3
2.2 Elektronische Eigenschaften	4
2.2.1 Photolumineszenz	4
3 Versuchsaufbau und -durchführung	6
4 Auswertung	8
4.1 Anregung mit 405 nm	8
4.2 Untersuchung mit verschiedenen Anregungswellenlängen	10
5 Diskussion	12

1 Ziel

Ziel dieses Versuches ist es Halbleiter-Nanokristall-Quantenpunkte auf ihre elektronischen Eigenschaften zu untersuchen. Dazu wird ihre Emissionsenergie bestimmt und die Abhängigkeit ihrer Photolumineszenzspektren von der Polarisierung, Wellenlänge und Leistung des Lichtes betrachtet.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Herstellung

Die Synthese der Nanokristalle kann in eine Nuklidbildung und das anschließende Wachstum der Nuklide unterteilt werden.

Im ersten Schritt wird ein Lösungsmittel, welches ebenfalls als Stabilisator dient, auf ca. 330°C erhitzt und darin Cadmiumdimethyl und Hexadecylamin bei einer Temperatur von etwa 20°C injiziert. Dabei kommt es zur Bildung von $(Cd^{2+}, Se^{2-})_3$ Monomeren, welche sich zu Kristallisationskeimen entwickeln. Diese Reaktion hat eine Senkung der Temperatur zur Folge, welche den Prozess der Nuklidbildung beendet. Bei einer Temperatur von ca. 290°C werden die Keime auf den gewünschten Durchmesser wachsen gelassen. Bei hoher Temperatur und damit ebenfalls hoher Monomerkonzentration wird von kinetischem Wachstum gesprochen, wohingegen bei kleinerer Temperatur bzw. Monomerkonzentration das thermodynamische Wachstum dominiert, welches versucht die Oberflächenenergie zu minimieren. Durch Abkühlen kann die Herstellung des Kerns der Nanokristalle abgeschlossen werden.

Anschließend wird Zinksulfid in die Lösung gegeben, sodass der CdSe-Kern durch die ZnS-Schale isoliert wird. Die entstehenden Nanokristalle sind nahezu kugelförmig (*siehe 1 links*) und können durch die Länge der Wachstumsphase in ihrer Größe variiert werden. Typischerweise befinden sich Nanokristalle in der Größenordnung von $\sim 1 - 100$ nm.

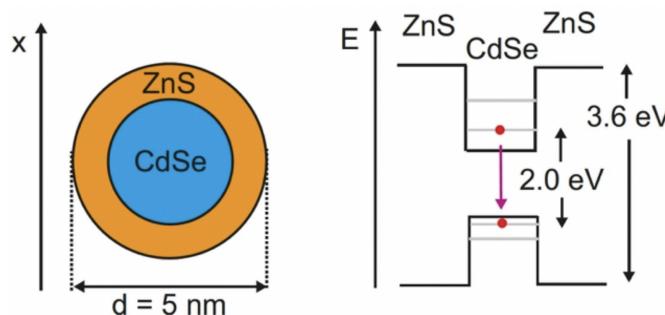


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Aufbaus und der Ausmaße eines CdSe/ZnS Quantenpunktes und seiner Energiestruktur. Entnommen aus [1]

2.2 Elektronische Eigenschaften

Da die Bandlücke des *CdSe*-Kerns kleiner ist als die der *ZnS*-Schale erfährt die Wellenfunktion dadurch eine Einschränkung in allen drei Raumrichtungen durch die so entstehende Potentialbarriere. Diese ist in Abbildung 1 zu sehen. Aufgrund der kleinen Größe der Nanokristalle führt das zu einer Quantisierung der Energiezustände, wie es bei einzelnen Atomen der Fall ist.

2.2.1 Photolumineszenz

Wird Licht mit einer genügend hohen Energie eingestrahlt, so kann ein Elektron in der *ZnS* Barriere aus dem Valenzband in das Leitungsband angeregt werden. Es entsteht ein Elektron-Loch-Paar, auch Exziton genannt. Dieses kann von dem Quantenpunkt eingefangen und lokalisiert werden. Dort relaxieren das Elektron und das Loch jeweils über nicht-strahlende Streuprozesse an Phononen und Defekten zu den Kanten des Leitungs bzw. Valenzbands, wo sie unter Emission eines Photons rekombinieren. Dieser Vorgang ist in Abbildung 2 dargestellt. Die Rekombinationsenergie, also die Energie des

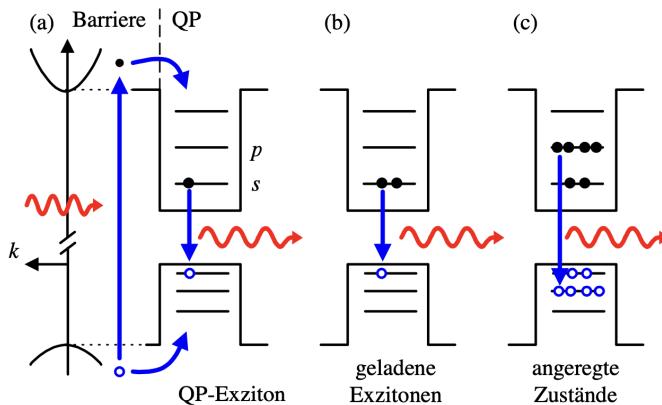


Abbildung 2: a) Photolumineszenz durch Einfangen von Exzitonen durch den Quantenpunkt. b) Geladene Exzitonen durch Anwesenheit einer weiteren Ladung an der Bandlücke. c) Rekombination aus angeregten Zuständen durch das Einfangen mehrerer Exzitonen bei hohen Anregungsdichten. Entnommen aus [2]

ausgesendeten Photons

$$E_R = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2a^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{\mu e^4}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \varepsilon_r^2 \hbar^2} - 1.786 \cdot \frac{e^2}{4\pi \varepsilon_r \varepsilon_0 a}. \quad (1)$$

berechnet sich aus der Bandlücke E_g über welche das Elektron-Loch-Paar relaxiert, also der quantisierten Zustände. Der zweite Summand beschreibt jeweils die Energie des Elektrons bzw. des Lochs und der dritte Summand die Exzitonenbindungsenergie, welche

durch die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch gegeben ist. Der letzte Term berücksichtigt räumliche Einschränkung, die sowohl das Elektron als auch das Loch erfährt. $m_{e \text{ bzw. } h}^*$ ist dabei die effektive Masse der rekombinierenden Teilchen, ϵ_0 und ϵ_r die Permeabilitäten, $\mu = \frac{m_e^* \cdot m_h^*}{m_e^* + m_h^*}$ die sogenannte reduzierte Masse und a die Größe der Nanokristalle.

Somit lässt sich die Farbe des ausgestrahlten Lichtes über die Größe der Nanokristalle a , wie in Abbildung 3 zu erkennen einstellen. Befinden sich bereits Elektronen im

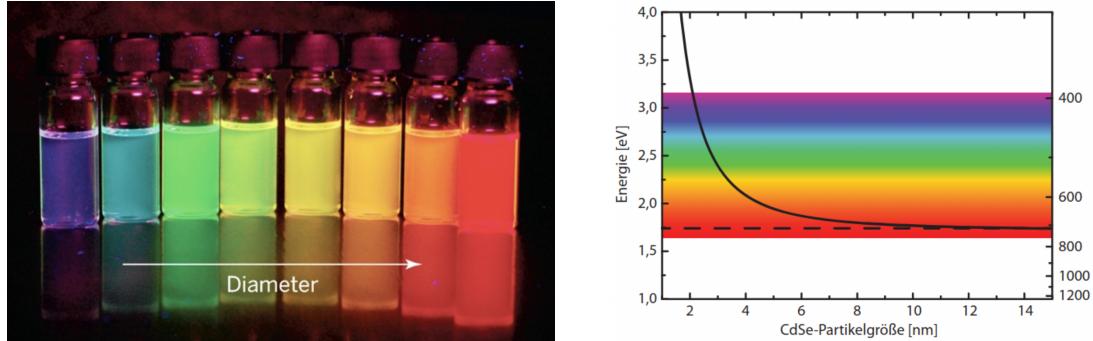


Abbildung 3: Photolumineszenz von verschiedenen großen $CdSe$ Nanokristallen. (links) Abhängigkeit der Wellenlänge bzw. Energie von der Größe der Quantenpunkte. (rechts) Entnommen aus [3] und [4]

Leitungsband und/oder Löcher im Valenzband, so kann es zu sogenannten geladenen Exzitonen kommen. Dabei entstehen kleine Verschiebungen in der Energie im Vergleich zum regulären Exziton. Falls weitere Exzitonen vom Quantenpunkt eingefangen werden, so entstehen z.B. Biexzitonen im Falle von zwei Exzitonen kommen. Bei besonders hohen Anregungsdichten können so viele Exzitonen in den Quantenpunkt geraten, dass eine Rekombination nicht mehr nur aus dem Grundzustand, sondern auch aus den angeregten Zuständen beobachtet werden kann, was zu einer noch größeren Abweichung in der Rekombinationsenergie führt. Diese Prozesse sind ebenfalls in Abbildung 2 graphisch dargestellt.

3 Versuchsaufbau und -durchführung

Der Aufbau des Versuches ist in Abbildung 4 zu sehen und kann in einen Abschnitt zur Anregung der Photolumineszenz und einen zu deren Detektion unterteilt werden.

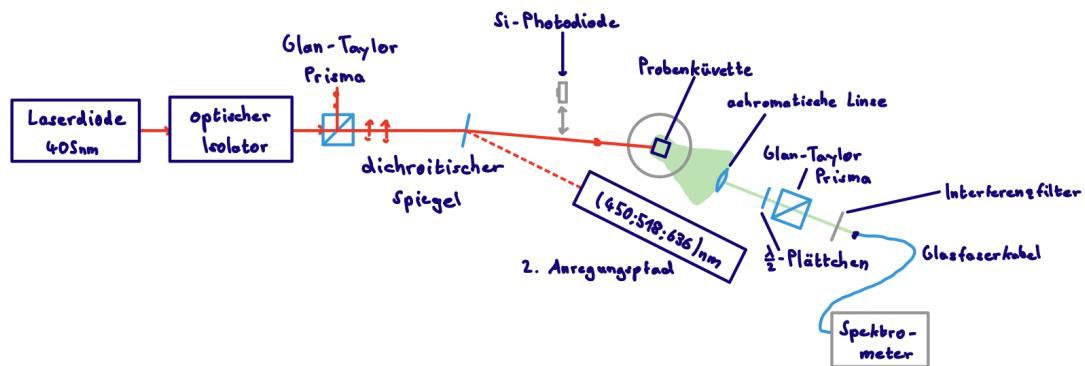


Abbildung 4: Der Aufbau zur Vermessung der Photolumineszenz der verschiedenen Proben.

Der Anregungsabschnitt besteht aus dichroitischem Spiegel, der Licht mit einer Wellenlänge über 425 nm reflektiert und Licht mit einer höheren Wellenlänge transmittiert. Dieser Spiegel wird einseitig mit einem Diodenlaser der Wellenlänge 405 nm bestrahlt, dessen Licht durchläuft einerseits einen optischen Isolator, um eine Rückreflexion in den Diodenlaser zu verhindern und wird andererseits durch eine Glan-Taylor-Prisma in seiner Polarisation definiert. Dieser Laserstrahl wird gemäß der obigen Beschreibung durch den dichroitischen Spiegel direkt in Richtung Probe transmittiert. In einem zweiten Anregungspfad können drei weitere Laser der Wellenlängen 450 nm, 518 nm und 636 nm platziert werden, deren Licht vom dichroitischen Spiegel wiederum auf die Probenküvette reflektiert wird. Hinter dem dichroitischen Spiegel kann eine Si-Photodiode platziert werden, um die Anregungsleistung des Lasers zu messen. Es werden 4 Proben benutzt. 3 Proben sind CdSe-Nanokristalle unterschiedlicher Größe und eine Probe enthält Kohlenstoff-Nanopartikel. Im Detektionsabschnitt wird die durch Anregung der Proben entstehende Photolumineszenz-Strahlung zunächst durch eine achromatische Linse mit einer Brennweite von 60 mm kollimiert. Zur Untersuchung der Polarisation der Photolumineszenz wird ein $\lambda/2$ -Plättchen mit einem Glan-Taylor-Prisma kombiniert, sodass nur eine ausgewählte Polarisation des kollinierten Lichts transmittiert wird. Zuletzt wird die Strahlung des 405 nm-Lasers über einen Interferenzfilter ausgefiltert und die verbleibende Strahlung per Glasfaserkabel in ein Spektrometer eingekoppelt.

Nachdem der Strahl justiert worden ist, werden zunächst alle Proben mit dem 405 nm-Laser und einer Leistung von 1 mW angeregt und die zugehörige Photolumineszenz in Abhängigkeit der Polarisation dieser per Spektrometer vermessen.

Anschließend wird die Photolumineszenz der ersten Probe bei Bestrahlung durch 405 nm-Laser für Anregungsleistungen zwischen 1 mW und 20 mW in Schritten von ungefähr 1 mW unabhängig von der Polarisation per Spektrometer vermessen.

Zuletzt werden die Photoluminesenzspektren aller vier Proben bei Anregung mit den vier verschiedenen Laserwellenlängen erneut unabhängig von der Polarisation aufgenommen.

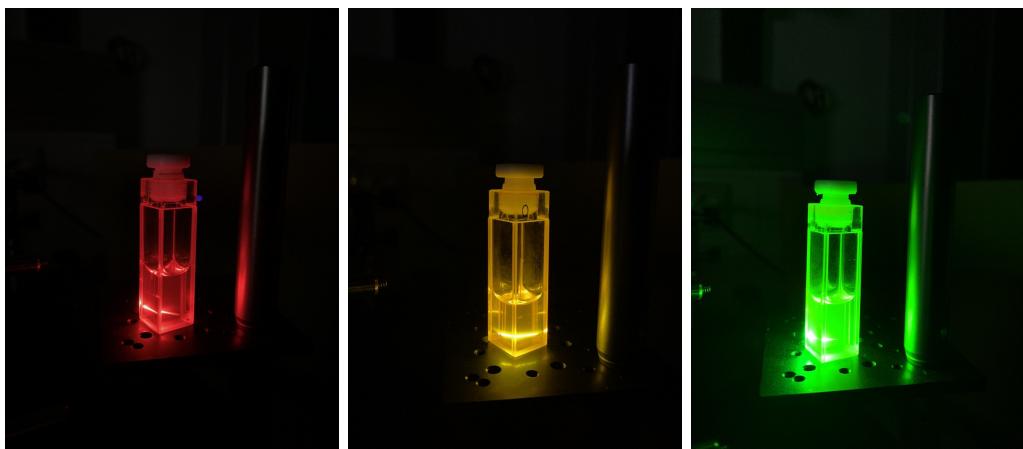


Abbildung 5: Die Photolumineszenz drei verschiedener Proben.

4 Auswertung

4.1 Anregung mit 405 nm

Untersuchung des Kristalldurchmessers und der Polarisation

Die gemessenen Emissionsspektren der verschiedenen Proben werden zunächst auf die Integrationszeit und die Sensitivität des Spektrometers normiert, um vergleichbare Daten zu erhalten. Die so erhaltenen Spektren sind für die drei CdSe-Nanokristallproben in Abbildung ?? dargestellt und zeigen jeweils ein deutliches Maximum bei der Photolumineszenzwellenlänge. Um diese Wellenlänge sowie die zugehörige Emissionsintensität zu bestimmen, wird an die einzelnen Spektren eine Gauß-Funktion

$$f(x) = A \exp \left(-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2} \right)$$

angepasst.

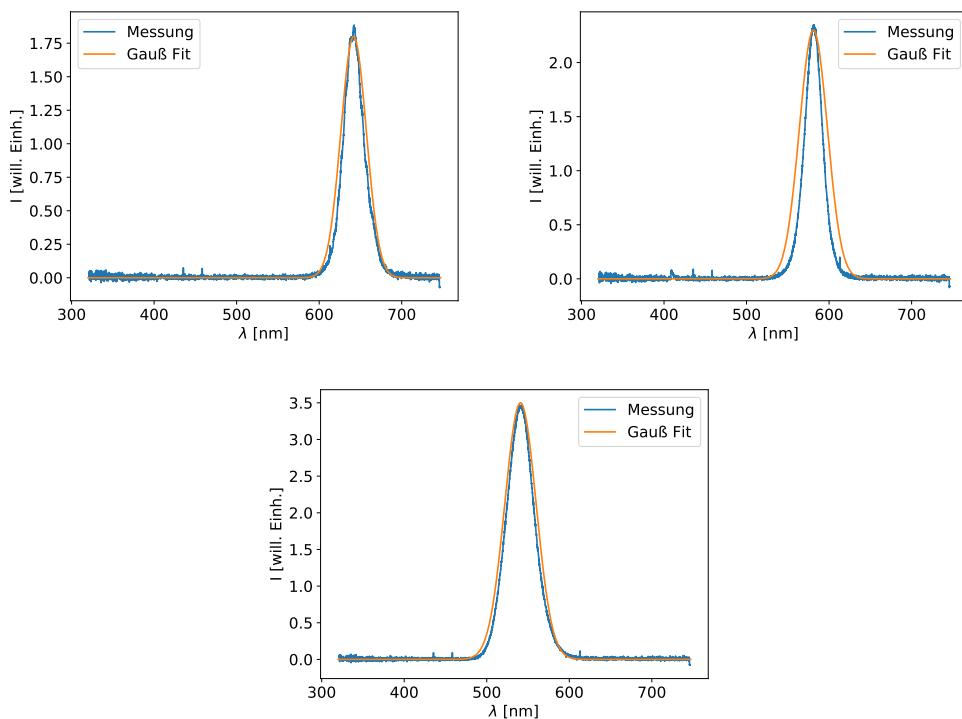


Abbildung 6: Verlauf der Emissionsspektren mitsamt der angepassten Gauß-Funktionen für die CdSe-Nanokristalle unterschiedlicher Größen.

Aus dem Parameter x_0 , der die zentrale Emissionswellenlänge angibt, können über Formel 1 und den Materialeigenschaften von CdSe ([1], [5]),

Tabelle 1: Materialeigenschaften von CdSe

m_e^*	$0,13m_e$
m_h^*	$-0,45m_h$
E_G	1,74 eV
ϵ_r	9,5

wie der effektiven Elektronenmasse m_e , der effektiven Lochmasse m_h , der Energiedifferenz E_G und der relativen Permittivität ϵ_r , die Durchmesser a der Nanokristalle berechnet werden. Diese sind zusammen mit den Anpassungsergebnissen in Tabelle 2 aufgelistet. Da die Emissionsspektren für um 90° verschiedene Polarisationen gemessen worden sind, können aus den maximalen Intensitäten der Anpassungen an die beiden Spektren unterschiedlicher Polarisation auch die Polarisationen der emittierten Strahlung bestimmt werden.

Tabelle 2: Ergebnisse

Probe	x_0 [nm]	$I_{\max, 0^\circ}$ [a.u.]	$I_{\max, 90^\circ}$ [a.u.]	P	a [nm]
1	(641,74±0,14)	(1,800±0,014)	(1,800±0,014)	(0,0±0,5)%	(2,4773±0,0018)
2	(580,99±0,14)	(2,300±0,014)	(2,300±0,014)	(0,0±0,5)%	(1,8964±0,0010)
3	(540,85±0,14)	(3,500±0,014)	(3,500±0,014)	(0,0±0,4)%	(1,6624±0,0010)

Aus den so erhaltenen Ergebnissen wird zu einem die klare Abhängigkeit der Photolumineszenzwellenlänge von dem Nanokristalldurchmesser deutlich und zum anderen auch die nicht vorhandene Polarisation des emittierten Lichts.

Abhängigkeit der Photolumineszenz von der Anregungsleistung

Neben der Abhängigkeit der Photolumineszenzwellenlange von den Ausmaßen des Nanokristalls soll auch die Abhängigkeit der Photolumineszenzintensität von der Leistung des anregenden Lasers untersucht werden. Dazu wird an Spektren mit Anregungsleistungen von 1 mW bis 20 mW jeweils die obige Gauß-Funktion angepasst und die maximale Intensität bestimmt. Diese sind in Abbildung 7 gegen die Anregungsleistung aufgetragen und zeigen deutlich einen linearen Zusammenhang, der einen Sprung bei einer Laserleistung von circa 7 mW aufweist.

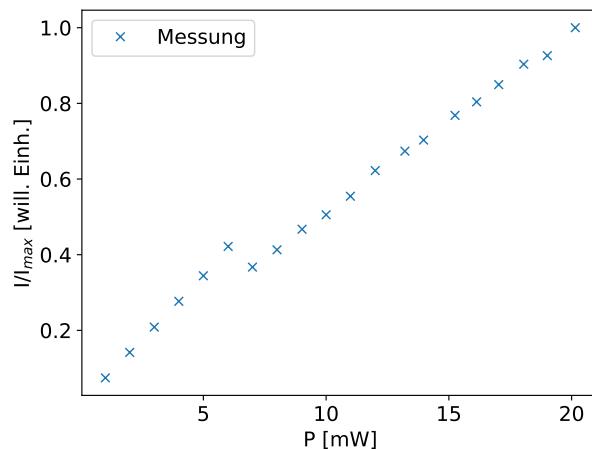


Abbildung 7: Angepasste maximale Intensität der Photolumineszenz gegen die anregende Laserleistung aufgetragen.

4.2 Untersuchung mit verschiedenen Anregungswellenlängen

Zur Untersuchung der Photolumineszenz bei Anregung mit verschiedenen Wellenlängen wurden zusätzlich zu den Spektren bei $\lambda_{\text{Laser}} = 405 \text{ nm}$ auch Spektren für Anregungsleistung von 448 nm, 518 nm und 636 nm aufgenommen und analog auf die Spektrometereffizienz und Integrationszeit normiert. Die Spektren der verschiedenen Wellenlängen sind für die vier verschiedenen Proben in Abbildung 8 dargestellt. In all diesen Spektren sind teils dünne Maxima zu erkennen. Bei diesen handelt es sich um Reflexionen des anregenden Lasers in das Spektrometers, da die Wellenlänge dieser Maxima exakt auf der Anregungswellenlängen liegen. Für den CdSe Nanokristall der Größe 2,48 nm (o.l.) ist für alle Anregungswellenlängen Photolumineszenz zu beobachten. Die Intensität der lumineszenten Strahlung sinkt dabei mit sinkender Anregungsenergie sprich steigender Wellenlänge. Für die Kristalle der Größen 1,90 nm (o.r.) und 1,66 nm (u.l.) ist der Laser mit der niedrigsten Energie nicht mehr dazu in der Lage Elektronen in das Leitungsband anzuregen und es tritt keine Photolumineszenz auf. Dies hängt mit der aus Formel 1

ersichtlichen größeren Energie eines Exzitons bei kleinerem Nanokristalldurchmesser zusammen. Die Kohlenstoffprobe konnte nur von den zwei Lasern der höheren Energie zu Photolumineszenz angeregt werden. Die dabei entstehenden Peaks sind im Vergleich zu den der CdSe-Nanokristalle deutlich breiter.

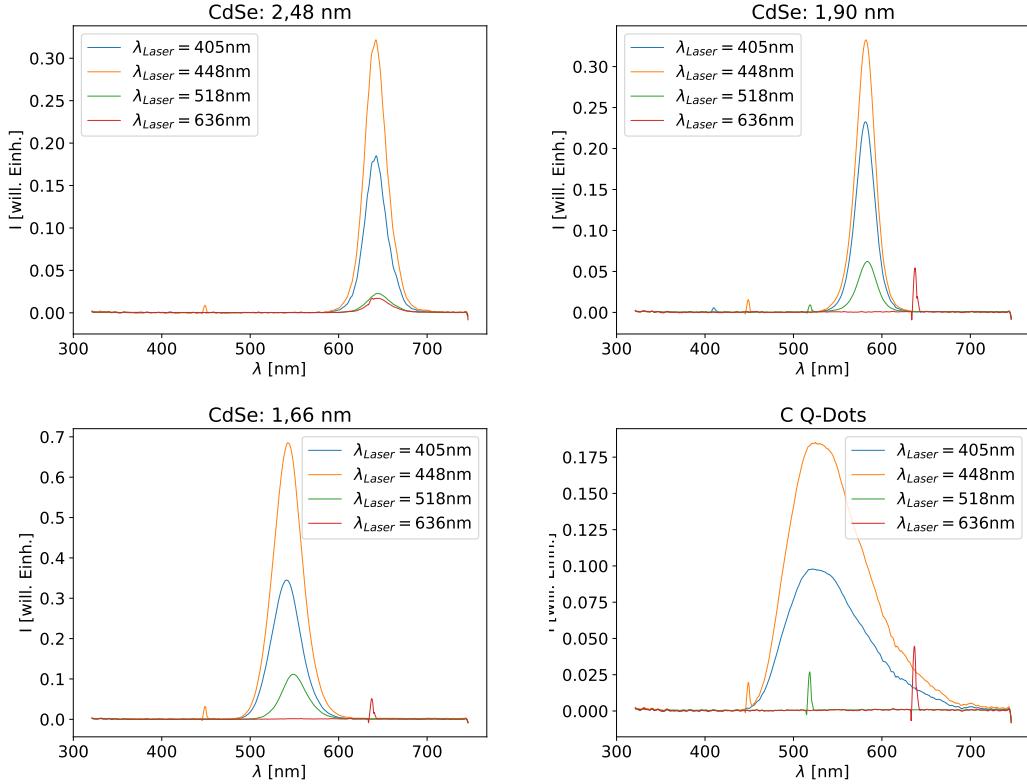


Abbildung 8: Photolumineszenzspektren der vier untersuchten Proben für die vier verschiedenen Anregungsenergie.

5 Diskussion

Im Rahmen des Versuches konnten alle CdSe-Proben und die Kohlenstoff Nanopartikelprobe zu Photolumineszenz angeregt werden. Während der Untersuchung der CdSe-Proben mit dem 405 nm konnten die Durchmesser aller Nanokristalle auf Werte zwischen 2,50 nm und 1,65 nm bestimmt werden. Diese Werte befinden sich alle innerhalb eines plausiblen Bereiches für Nanokristalle, erscheinen jedoch im Vergleich mit Abbildung 3 circa um einen Faktor 2 zu klein. Die Abweichung um einen genauen Faktor lässt vermuten, dass in der Messung oder Auswertung ein systematischer Fehler vorliegt, der jedoch nach längerer Korrektur nicht gefunden werden konnte.

Neben der Größe der Nanokristalle wurde über die Messung der polarisationsabhängigen Intensität der Photolumineszenz auch gezeigt, dass die photolumineszenzten Strahlung unpolarisiert ist. Dies ist zu erwarten, da die Nanokristalle zufällig in der Flüssigkeit orientiert sind und somit im Mittel isotrop und nicht polarisiertes Licht aussenden.

Die Abhängigkeit der Photolumineszenzintensität von der Laserleistung zeigt einen linearen Zusammenhang dieser mit der Anregungsleistung, aus dem noch kein Sättigungsverhalten zu erkennen ist, wie es eigentlich für die Erzeugung von immer mehr Exzitonen zu erwarten wäre. Auffällig ist in dieser Messung ein Absacken der Intensität und das anschließend wieder lineare Wachstum dieser. Der Sprung ist theoretisch nicht zu erklären und wird vermutlich auf die Photodiode zur Messung der Anregungsleistung zurückzuführen sein. Womöglich wurde dieser an der Sprungstelle neu genullt oder von dort an leicht verändert in den Laserstrahl gehalten.

Die Messung der Photoluminesenzspektren der verschiedenen Proben mit unterschiedlichen Anregungsenergien zeigt die Abhängigkeit der Energie des Exzitons vom Durchmesser des Nanokristalls, da für kleinere Kristalle keine Anregung mit niedrigeren Anregungsenergien mehr möglich ist.

Zusammenfassend ist es möglich die prinzipiellen Eigenschaften und Verhaltensweisen von Nanokristallen, wie deren Größe und deren Photolumineszenzverhalten, mit dem vorliegenden Aufbau zu untersuchen. In diesem speziellen Experiment liefert nur die Messung der Größe einen Abweichungsfaktor von 2, der nicht geklärt werden konnte.

Literatur

- [1] Physik TU Dortmund. *Versuchsanleitung: Photolumineszenz von kolloidalen Nanokristallen.*
- [2] Lars Karsten. *Photolumineszenzspektroskopie an Halbleiterquantenpunkten.* Göttingen: Cuvillier, 2004.
- [3] Hens, Zeger. *Economical routes to colloidal nanocrystals.* eng. 2015.
- [4] D. Braam. *Photolumineszenz-Spektroskopie an einzelnen Nanopartikeln.* 2011.
- [5] H. Föll. *Semiconductors - Script.*