

Photolumineszenz von kolloidalen Nanokristallen

Fortgeschrittenpraktikum 2, Festkörperphysik



Julian Schröer
[julian.schroeder@tu-dortmund.de](mailto:julian.schroeer@tu-dortmund.de)
und
Stefan Grisard
stefan.grisard@tu-dortmund.de

Tag der Durchführung: 16.05.19
Tag der Abgabe: 07.06.19

Zielsetzung

Elektronen in Halbleiternanostrukturen, deren Abmessungen im nm Bereich liegen, erfahren einen räumlichen Einschluss. In kolloidalen Nanokristallen erfolgt dieser Einschluss in allen drei Raumrichtungen, was zu rein diskreten Energiespektren führt, die von Atomen bekannt sind. Durch Einstellung der Größe und der chemischen Zusammensetzung lassen sich die opto-elektronischen Eigenschaften der Kristalle fast beliebig einstellen, was sie aus technischer Sicht extrem interessant macht. Die räumliche Begrenzung der Elektronen-Wellenfunktionen führt zu einer ausgeprägten Lumineszenz, die in diesem Experiment untersucht werden soll.

1 Theorie

Nachfolgend sollen zunächst einige theoretische Überlegungen zu Halbleiter-Nanokristallen vorgestellt werden, die zum Verständnis der durchgeführten Messungen notwendig sind. Es soll insbesondere motiviert werden, wie die Photolumineszenzspektren mit der Zusammensetzung und Größe der Nanopartikel zusammenhängen.

1.1 Photolumineszenz

Die Photolumineszenz an Halbleitern lässt sich im Bändermodell verstehen, siehe Abbildung 1. Ein einfallendes Photon, dessen Energie die Bandlücke übersteigt ($h\nu > E_g$), regt ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband an. Durch Stöße relaxiert das Elektron sehr schnell in den Γ -Punkt ($k = 0$). Abschließend rekombinieren Elektron und Loch strahlend unter Aussendung eines Photons, dessen Energie E_R (im Volumenhalbleiter) der Bandlücke E_g entspricht.

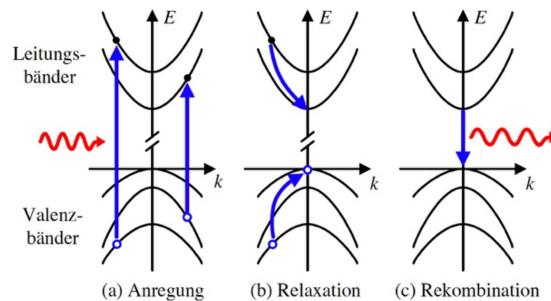


Abbildung 1: Prinzip der Photolumineszenz an Halbleitern anhand der drei Schritte Anregung, Relaxation und Rekombination [1].

1.2 Nanokristalle

Zum Verständnis von Halbleiternanostrukturen ist eine Betrachtung von Banddiagrammen unverzichtbar¹. In solchen Diagrammen sind die Unterseite des Leitungsbandes und die Oberkante des Valenzbandes einer Heterostruktur gegen eine räumliche Achse aufgetragen. Abbildung 2 zeigt ein solches Diagramm für das hier untersuchte System aus CdSe und

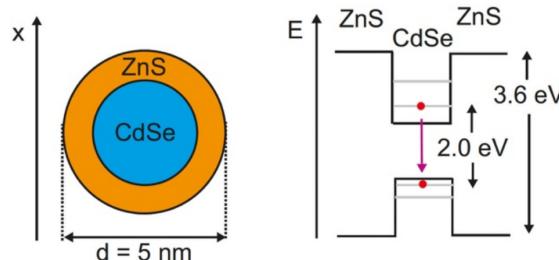


Abbildung 2: Schematische Darstellung eines Nanokristalls aus CdSe und ZnS (links) und das zugehörige Banddiagramm (rechts) [1].

ZnS. Die räumliche Achse verläuft durch den Mittelpunkt der kugelförmigen Struktur. Aufgrund der Tatsache, dass die Bandlücke von CdSe geringer ist als die von ZnS, stellt der Verlauf der Bandkanten sowohl für Elektronen, als auch für Löcher einen dreidimensionalen Potentialtopf im Inneren der Struktur dar. Die optische Anregung eines Elektron-Loch-Paares kann nun direkt innerhalb des Topfes stattfinden, sobald die Energie die Bandlückenenergie von CdSe übersteigt. Ist die Anregungsenergie größer als die Bandlücke von ZnS, so können auch hier Elektron-Loch-Paare erzeugt werden, die dann anschließend im Quantentopf eingefangen werden.

Das Spektrum der Elektronen bzw. Löcher, die sich innerhalb des Topfes befinden, lässt sich vereinfacht durch Lösung der Schrödinger-Gleichung berechnen:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}), \quad V(\vec{r}) = \begin{cases} 0, & r > a \\ -V_0, & r \leq a \end{cases} \quad (1)$$

mit der Ausdehnung des Quantentopfes a und dem Einschlusspotential V_0 . Im Ein-dimensionalen Fall lassen sich die Energiezustände anhand einer Quantenzahl $n \in N$ beschreiben:

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2ma^2}. \quad (2)$$

Es zeigt sich also, dass die Energien, die letztlich die Lumineszenzenergien festlegen, durch die Größe a der Nanokristalle moduliert werden können. Diese Eigenschaft bleibt auch im dreidimensionalen Fall erhalten, wobei hier zur Beschreibung der Energieniveaus $E_{n,l}$ noch eine Drehimpulsquantenzahl $l \in N$ benötigt wird. Der Grundzustandsenergie

¹"If, in discussing a semiconductor problem, you cannot draw an Energy-Band-Diagram, this shows that you don't know what you are talking about. If you can draw one, but don't, then your audience won't know what you are talking about." - H. Krömer

$(n = 1, l = 0)$ ist jedoch ebenfalls durch (2) mit $n = 1$ gegeben. Für die Energie E_R , die bei Rekombination eines Elektrons mit einem Loch im Grundzustand frei wird, gilt daher

$$E_R = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2a^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right), \quad (3)$$

mit den effektiven Massen von Elektron und Loch m_e^* und m_h^*

Neben dem Potentialverlauf der Nanostruktur muss ebenfalls die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Löchern berücksichtigt werden. Diese lässt sich durch das Exziton Modell beschreiben. Hierin werden Elektronen und Löcher wie freie Teilchen behandelt, die eine Coulomb-Anziehung aufeinander ausüben. Die Wechselwirkung mit der Umgebung wird durch eine relative Permeabilität ε_r moduliert. Es lassen sich so in Analogie zum Wasserstoffatom Bindungsenergien E_m ($m \in N$) finden

$$E_m = \frac{\mu e^4}{2(4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r\hbar)^2} \cdot \frac{1}{m^2}, \quad (4)$$

mit der reduzierten Masse $\mu = m_e^* \cdot m_h^* / (m_e^* + m_h^*)$. Hierdurch entstehen quantisierte Energiezustände innerhalb der Bandlücke des Materials. Zusätzlich muss noch, anders als im Volumenhalbleiter, der Einfluss der räumlichen Einschränkung der Elektronen und Löcher berücksichtigt werden. Hierdurch ergibt sich ein letzter Summand mit einer $1/a$ -Abhängigkeit [], der die Übergangsenergie beeinflusst. Es gilt damit insgesamt für die Rekombinationsenergie im Grundzustand

$$E_R = E_g + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2a^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{\mu e^4}{2(4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r\hbar)^2} - 1,786 \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_r\varepsilon_0 a}. \quad (5)$$

Dieses Modell kann verwendet werden, um aus gemessenen Photoluminesenzspektren die Partikelgröße a zu bestimmen.

Die Intensität des Photolumineszenzlichtes wird wesentlich durch die Intensität der anregenden Laserstrahlung beeinflusst. Dies geht damit einher, dass die Intensität des Photoluminszenzlichtes mit der Besetzungswahrscheinlichkeit der Quantentrogzustände verknüpft ist. Diese Wahrscheinlichkeit steigt mit der anregenden Intensität (sprich mit der Zahl an Photonen, die zur Anregung beitragen können). Zudem steigt mit der anregenden Intensität auch die Wahrscheinlichkeit Rekombinationen aus angeregten Zuständen zu beobachten und mehr als ein Elektron-Loch-Paar in einem Quantentrog anzutreffen. Durch die gegenseitige Coulombwechselwirkung kann durch letzteres auch die Rekombinationsenergie aus dem Grundzustand (5) verschoben werden. Grundsätzlich würde dies dazu führen, dass mehrere Peaks im Spektrum zu erkennen sind. Da aber hier stets nur eine Mittlung über viele Nanokristalle vermessen wird, kann höchstens eine Variation in der Breite der auftretenden Peaks als Indiz für eine veränderte Wahrscheinlichkeit der Besetzung verschiedener Zustände beobachtet werden. Insgesamt sind also Änderungen in der Intensität, spektralen Breite und spektralen Position der Photoluminsenz-Peaks unter Variation der anregenden Leistung zu erwarten.

2 Versuchsaufbau/-durchführung

Ziel des verwendeten Aufbaus ist das Photolumineszenzlicht verschiedener Nanokristalle in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge, der Intensität und der Polarisation spektral zu untersuchen. Hierzu wird eine Anordnung nach Abbildung 3 verwendet. Die einzelnen Komponenten im Strahlengang sollen nun näher beschrieben werden.

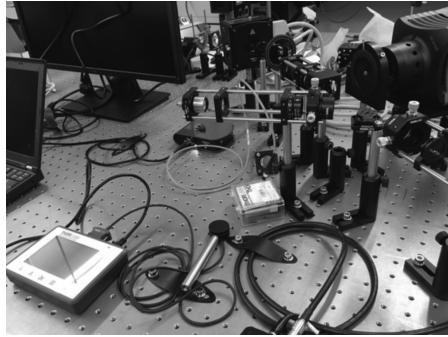


Abbildung 3: Bild des verwendeten Aufbaus zur Aufnahme von Photolumineszenzspektren kolloidaler Nanostrukturen [1].

Zunächst wird als Anregungslichtquelle eine Laserdiode mit $\lambda = 405 \text{ nm}$ verwendet. Das ausgesandte Licht passiert eine optische Diode, die Rückkopplungseffekte minimieren soll. Anschließend folgt ein einstellbarer Neutraldichtefilter, mit dem die auf einen Maximalwert eingestellte Laserleistung verringert werden kann. Die Leistung lässt sich mit einem optional einsetzbaren Leistungsmessgerät bestimmen. Anschließend gelangt das Laserlicht auf die Probe. Hierbei handelt es sich um Nanokristalle in Pulverform, die sich in einem durchsichtigen Kunststoffgefäß befinden. Unter einem Winkel von 20° zur optischen Achse wird der Detektionspfad installiert. Das gestreute Licht wird zunächst mit einer Sammellinse eingefangen. Zur Überprüfung auf eine mögliche Polarisation des Photoluminszenzlichtes wird eine Kombination aus $\lambda/2$ -Plättchen und Glan-Taylor-Prisma verwendet. Abschließend wird das Licht mit einer Linse auf den Eingang eines Faser-gekoppelten Spektrometers fokussiert. Mit einer Computer-Steuerung können Spektren aufgenommen werden.

Es werden Photolumineszenzspektren von drei verschiedenen Proben aufgenommen. Anschließend wird eine Abhängigkeit von der Leistung und von der Polarisation überprüft. Abschließend werden andere Anregungswellenlängen verwendet. Hierzu wird eine Weißlicht-Quelle eingesetzt, aus der mit optischen Filtern die Wellenlängen 532 nm und 633 nm extrahiert werden.

3 Auswertung

3.1 Abschätzung der Ausdehnung der Quantenpunkte

In den Abbildungen 4 bis 6 sind die Photolumineszenzspektren der kolloidalen Quantenpunkte zu sehen. Dabei wurde bei der Probe mit der Emissionswellenlänge $\lambda_{\text{pl}} = 520 \text{ nm}$ die Leistung deutlich niedriger gewählt, als bei den anderen Proben um Sättigungseffekte zu vermeiden. In Abbildung 4 und 5 ist außerdem eine Reflexion der Anregungswelle im Spektrum zu sehen. In Abbildung 6 ist die Reflexion aufgrund der hohen Intensität des Photolumineszenzpeaks nicht vor dem Hintergrund auszumachen.

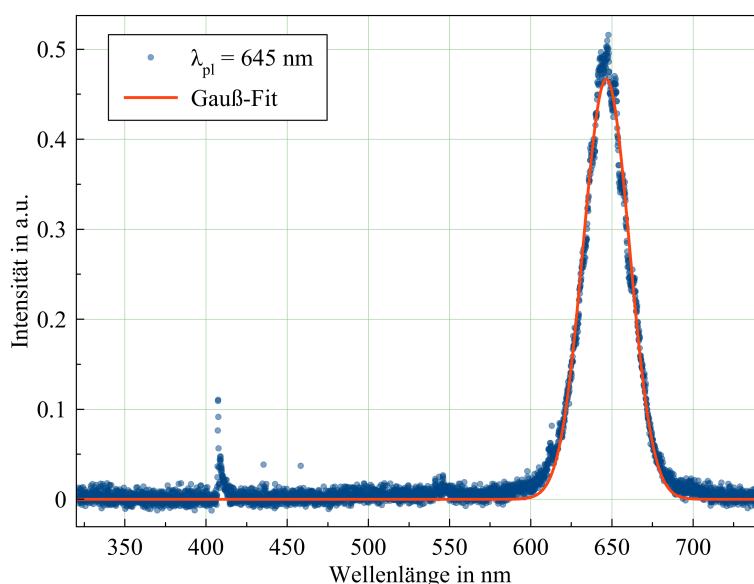


Abbildung 4: Photolumineszenzspektrum einer Probe mit Emissionswellenlänge $\lambda_{\text{PL}} = 645 \text{ nm}$ bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 405 \text{ nm}$ und einer Eingangsleistung von 130 mW.

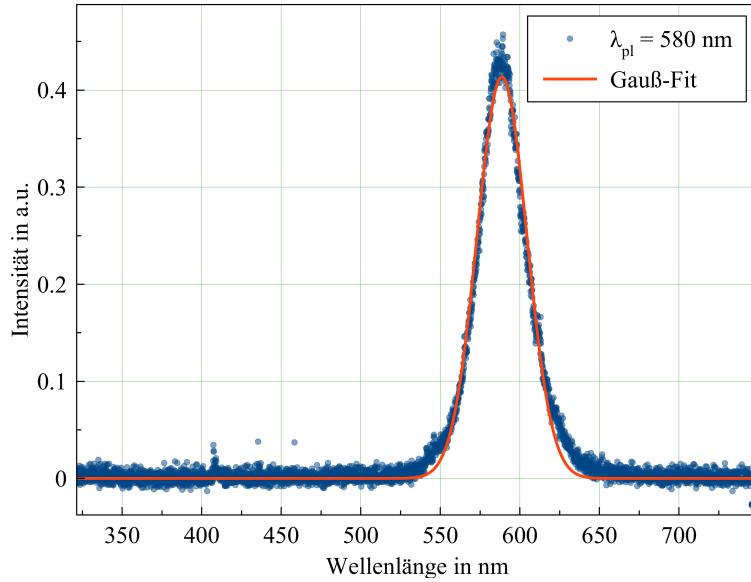


Abbildung 5: Photolumineszenzspektrum einer Probe mit Emissionswellenlänge $\lambda_{PL} = 580 \text{ nm}$ bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 405 \text{ nm}$ und einer Eingangsleistung von 130 mW .

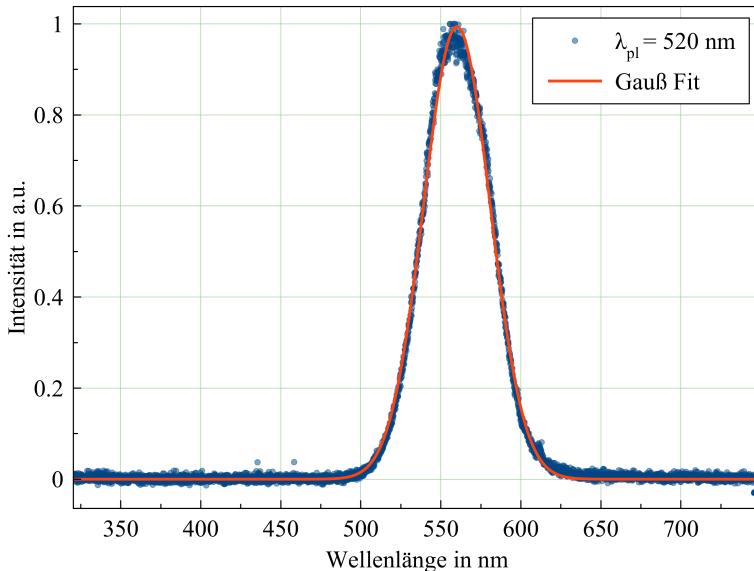


Abbildung 6: Photolumineszenzspektrum einer Probe mit Emissionswellenlänge $\lambda_{PL} = 520 \text{ nm}$ bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 405 \text{ nm}$ und einer Eingangsleistung von $1,5 \text{ mW}$.

Mithilfe der Formel 5 aus Kapitel 1 wird die Ausdehnung der Quantenpunkte ermittelt.

Die Ergebnisse der Abschätzung sind in den Tabellen 1 und 2 einzusehen.

Tabelle 1: Aus der Photolumineszenzwellenlänge λ_{pl} berechnete Ausdehnung a der Quantenpunkte anhand der Herstellerangaben.

λ_{pl} in nm	a in nm
520	2.63
580	3.51
645	6.47

Tabelle 2: Aus der Photolumineszenzwellenlänge λ_{pl} berechnete Ausdehnung a der Quantenpunkte anhand der aus der Ausgleichsrechnung der gemessenen Daten ermittelten Wellenlängen.

λ_{pl} in nm	a in nm
560.02	3.15
599.72	3.98
646.51	6.65

Die zur Berechnung der Ausdehnung verwendeten Materialparameter sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3: Zur Abschätzung der Ausdehnung benötigte Materialkonstanten. [2]

ϵ_r	9.15
m_h^*	$-0.45m_0$
m_e^*	$0.15m_0$
E_g	1,84 eV

Dabei wurden die effektiven Massen der Ladungsträger und die Permittivität für eine Bewegung senkrecht zur ausgezeichneten Achse verwendet.

3.2 Abhängigkeit der PL von der Eingangsleistung

Die Resultate der Untersuchung der Leistungsabhängigkeit sind in den Abbildungen 7 und 8 für zwei der Proben graphisch dargestellt. Es ist zunächst ein linearer Anstieg zu sehen, welcher in eine Sättigung bei höheren Eingangsleistungen übergeht. Der untersuchte Bereich der Leistung ist für die in Abbildung 7 gezeigte Probe deutlich kleiner, da die Photodiode eher in Sättigung geht.

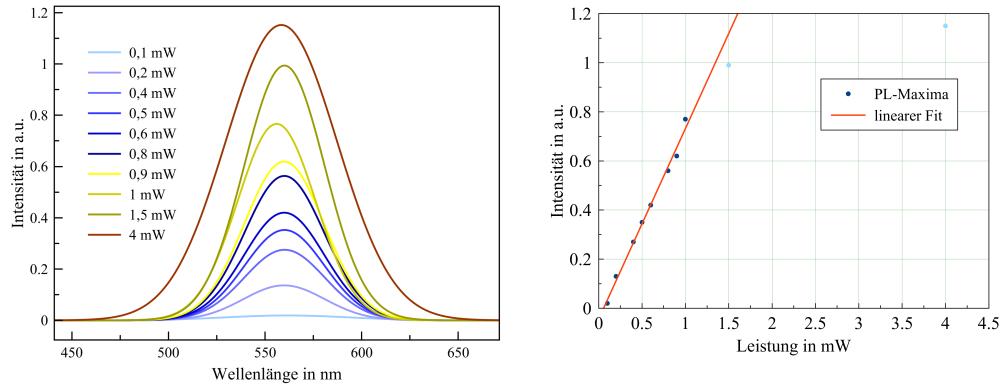


Abbildung 7: Abhängigkeit der Photolumineszenz von der Eingangsleistung für eine Probe mit PL-Wellenlänge $\lambda_{pl} = 520 \text{ nm}$. **Links:** Kurvenschar der Ausgleichsrechnungen der PL-Spektren für unterschiedliche Leistungen. **Rechts:** Darstellung der Maxima der Ausgleichskurven und Fit des linearen Anstiegs.

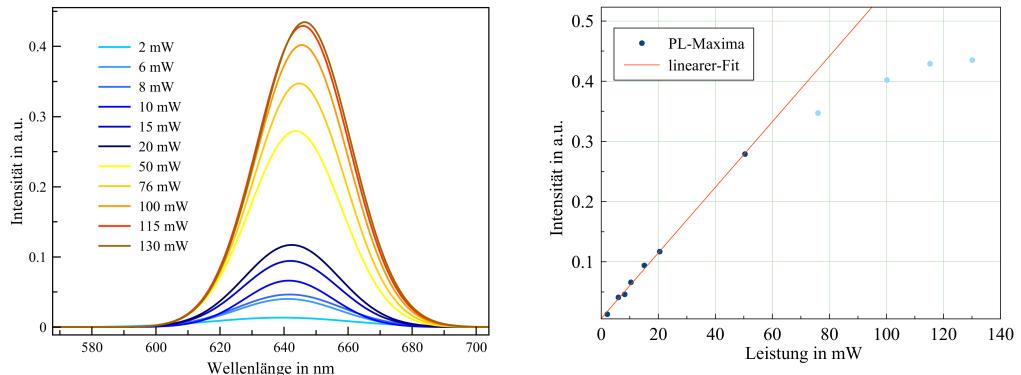


Abbildung 8: Abhängigkeit der Photolumineszenz von der Eingangsleistung für eine Probe mit PL-Wellenlänge $\lambda_{pl} = 645 \text{ nm}$. **Links:** Kurvenschar der Ausgleichsrechnungen der PL-Spektren für unterschiedliche Leistungen. **Rechts:** Darstellung der Maxima der Ausgleichskurven und Fit des linearen Anstiegs.

Weiterhin sind Schwankungen der Position der maximalen Emissionsenergie der Photolumineszenz auffällig. Die Position der maximalen Emissionsenergie ist für beide Messungen in Abbildung 9 aufgetragen. Es zeigt sich ein klarer Anstieg der Emissionswellenlänge für die $\lambda_{pl} = 645 \text{ nm}$ Probe. Aus den Ergebnissen der Messungen an der $\lambda_{pl} = 520 \text{ nm}$ lassen sich keine klaren Abhängigkeiten ableiten.

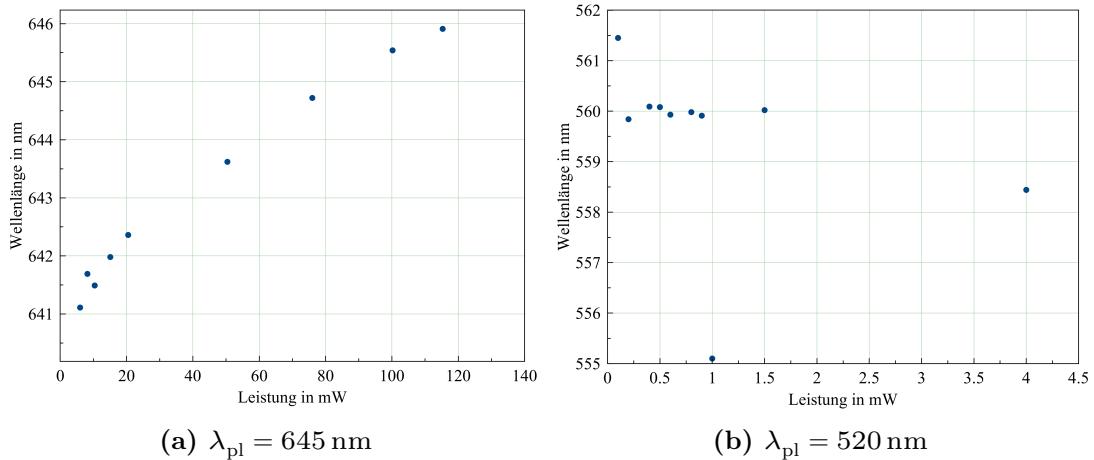


Abbildung 9: Abhängigkeit der Position des Emissionsmaximums von der Eingangsleistung.

In den Abbildungen 7 und 8 ist außerdem ein Änderung der Halbwertsbreiten der Emissionspeaks mit steigender Leistung erkennbar. Der Zusammenhang von Eingangsleistung und Halbwertsbreite der Emissionspeaks ist daher in Abbildung 10 explizit dargestellt.

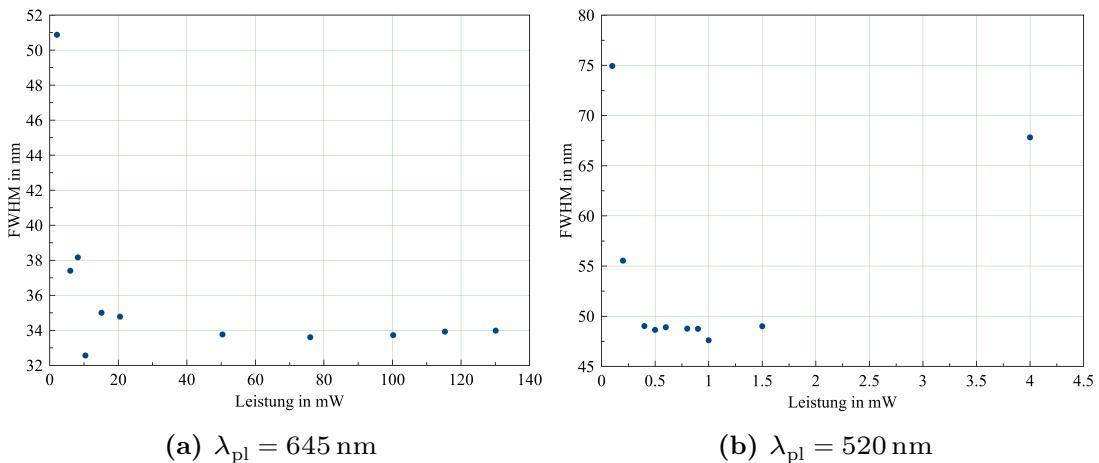


Abbildung 10: Abhängigkeit der Halbwertsbreiten (FWHM) von der Eingangsleistung.

Für kleine Eingangsleistungen ergeben sich bei der $\lambda_{pl} = 645 \text{ nm}$ Probe hohe Halbwertsbreiten, welche mit zunehmender Leistung schnell kleiner werden und sich dann einem

konstanten Wert annähern. Die Halbwertsbreiten der $\lambda_{\text{pl}} = 520 \text{ nm}$ Probe zeigen, bis auf den bei 4 mW aufgenommenen Messwert, ein ähnliches Verhalten.

3.3 Abhängigkeit der PL von der Polarisation

Um eine Abhängigkeit von der Polarisation des eingestrahlten Lichtes festzustellen, wurden für drei verschiedene lineare Polarisationen Photolumineszenzspektren einer Probe aufgenommen. Anregungswellenlänge und Eingangsleistung wurden hier nicht verändert. Aus den gemessenen Spektren (Abbildung 11) geht hervor, dass die Photolumineszenz nicht von der Polarisation des anregenden Lichtes abhängt.

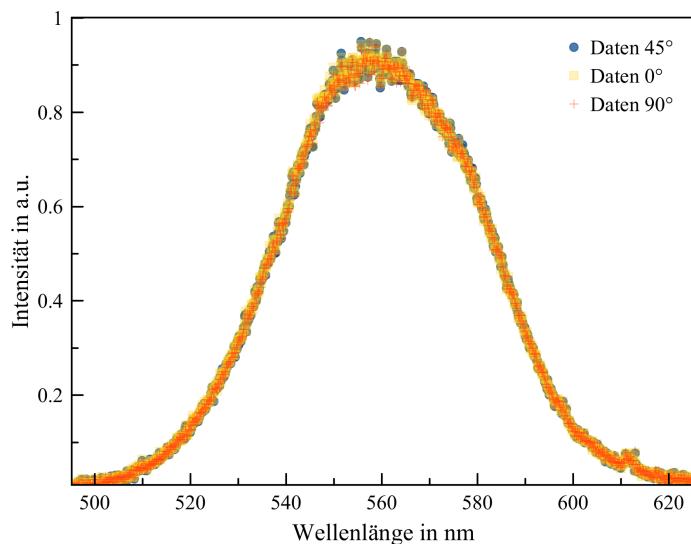


Abbildung 11: Abhängigkeit der Photolumineszenz der $\lambda_{\text{PL}} = 520 \text{ nm}$ Probe bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 405 \text{ nm}$ und einer Eingangsleistung von 1,5 mW.

3.4 Photolumineszenz bei anderen Anregungsenergien

Zuletzt wurden Photolumineszenzspektren aller drei Proben für zwei weitere Anregungswellenlängen, 520 nm und 470 nm aufgenommen. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 12 bis 14 dargestellt. In Abbildung 13b ist die Sättigung der Photodiode deutlich zu sehen. Für die $\lambda_{\text{pl}} = 645 \text{ nm}$ ist keine Photolumineszenz der Probe auszumachen und es ist nur die Reflexion der Anregung zusehen. In den weiteren Spektren ist diese Reflexion klar von dem, durch die Photolumineszenz entstehenden Peak, unterscheidbar. Es fällt auf, dass die Photolumineszenz eine deutlich höhere spektrale Breite aufweist, als die spektrale Breite der Anregung.

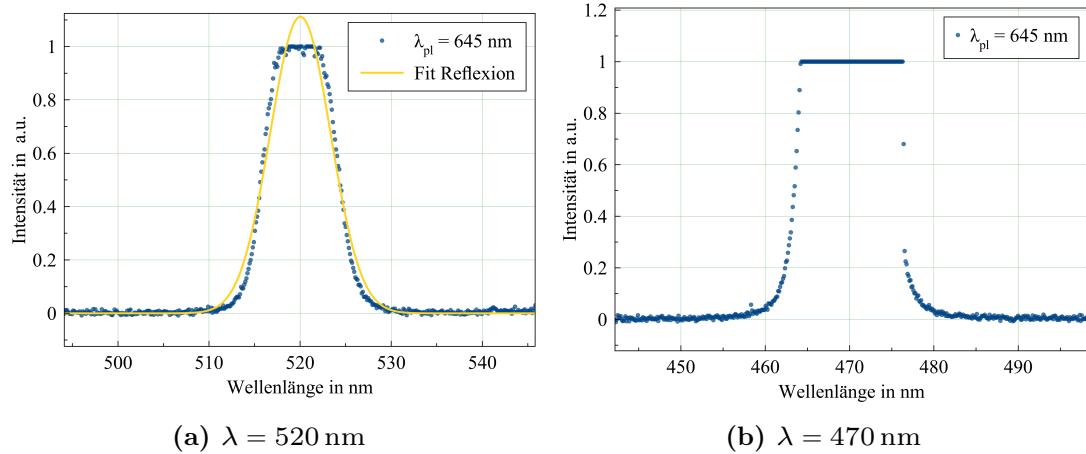


Abbildung 12: Photolumineszenzspektrum der $\lambda_{\text{PL}} = 645 \text{ nm}$ Probe.

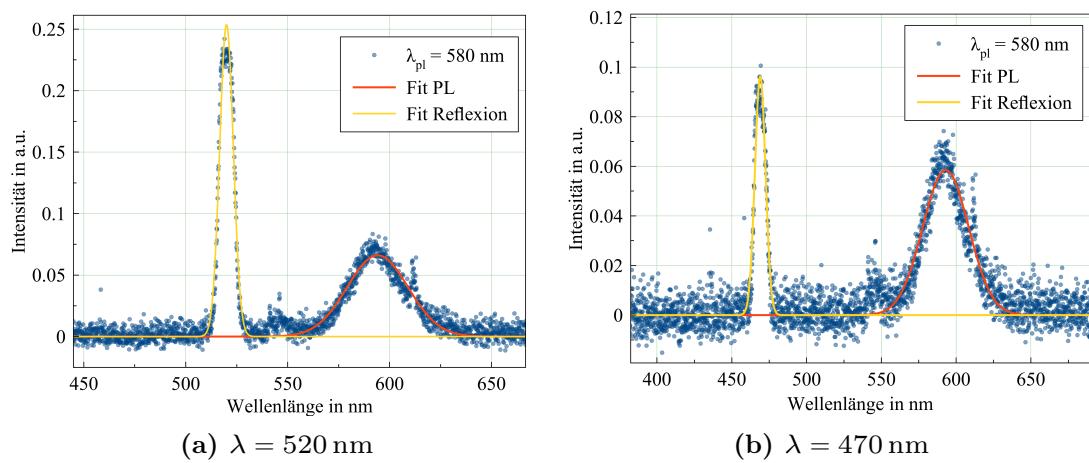


Abbildung 13: Photolumineszenzspektrum der $\lambda_{\text{PL}} = 580 \text{ nm}$ Probe.

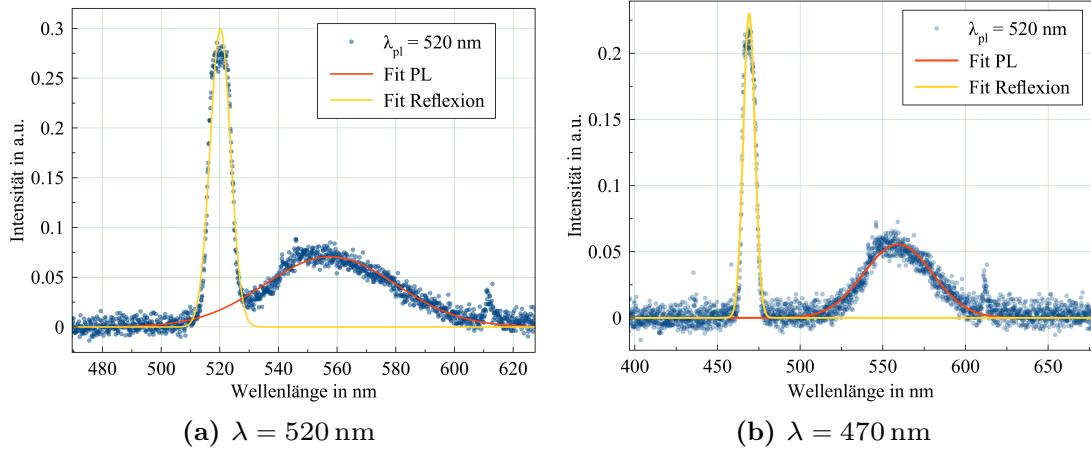


Abbildung 14: Photolumineszenzspektrum der $\lambda_{\text{PL}} = 520 \text{ nm}$ Probe.

4 Diskussion

Die Abschätzung der Größe der Potentialöpfe in Abschnitt 3.1 ist ohne Probleme für die Proben mit den Emissionswellenlängen $\lambda_{\text{pl}} = 645 \text{ nm}$ und $\lambda_{\text{pl}} = 580 \text{ nm}$ möglich. Bei der $\lambda_{\text{pl}} = 520 \text{ nm}$ Probe muss darauf geachtet werden die Leistung deutlich niedriger zu wählen, da die Photolumineszenz der Probe so intensiv ist, dass die Diode in Sättigung geht. Daraus kann auf eine stark erhöhte Photolumineszenz für Anregungen nahe der Resonanz geschlossen werden. Die Abweichung der gemessenen Photolumineszenzwellenlänge für die $\lambda_{\text{pl}} = 580 \text{ nm}$ und die $\lambda_{\text{pl}} = 520 \text{ nm}$ Proben könnte darauf hinweisen, dass die Herstellerangaben nicht korrekt sind.

Die Sättigung der Diode tritt ebenfalls für die in 3.2 gemachte Messung der Photolumineszenz der $\lambda_{\text{pl}} = 520 \text{ nm}$ Probe ab einer Leistung von 4 mW auf. Dieser Messpunkt wird daher in der folgenden Diskussion nicht berücksichtigt.

Anhand der Messungen zur Leistungsabhängigkeit in Abschnitt 3.2 lässt sich ein durch die Probe auftretender Sättigungseffekt erkennen. Bei genügend hoher Eingangsleistung konvergiert die Photolumineszenz gegen einen Maximalwert, da alle Ladungsträger im Kristall angeregt sind. Auch hier ist zu erkennen, dass für Anregungen nahe der Resonanz bereits deutlich kleinere Leistungen ausreichen.

Die Schwankungen der Position der maximalen Emissionsenergie in Abbildung 9 lassen sich möglicherweise durch im Material stattfindende, intensitätsabhängige, nichtlineare Effekte erklären. Für die unterschiedliche Art der Abhängigkeit für die verschiedenen Proben konnte kein spezifischer Grund festgestellt werden.

Das konvergierende Verhalten der Halbwertsbreiten in 10 ist ebenfalls durch die Sättigung der Probe zu erklären. Die grundsätzliche spektrale Verbreiterung der PL gegenüber dem anregenden Licht ist auf leicht unterschiedliche Quantenpunktgrößen innerhalb einer Probe zurückzuführen. Für die Variation von Intensität, spektraler Breite und Position

der Lumineszenzpeaks sind außerdem die bereits in Kapitel 1 erläuterten Effekte verantwortlich.

Aus den Messungen bei unterschiedlich polarisiertem anregendem Licht (Abschnitt 3.3) ist keine Abhängigkeit der Photolumineszenz von der Polarisation zu erkennen. Dies lässt sich durch die zufällige Orientierung der Quantenpunkte im Probenbehälter erklären, wodurch eine im Mittel unpolarisierte Photolumineszenz entsteht.

Die in Abschnitt 3.4 ausgewerteten Messungen bei anderen Anregungsenergien zeigen ein stark unterschiedliches Verhalten der Photolumineszenz mit variierendem Verhältnis von Anregungs- und Photolumineszenzwellenlänge. Für die $\lambda_{\text{pl}} = 645 \text{ nm}$ Probe ist keine Photolumineszenz vor dem Hintergrundrauschen auszumachen.

Insgesamt weisen die mithilfe der Weisslichtquelle erstellten Spektren deutlich breitere Photolumineszenzpeaks auf als die auf Laseranregung basierenden. Dies kann durch die höhere spektrale Breite des aus der Weisslichtquelle gefilterten, anregenden Lichtes erklärt werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Aufbau gut geeignet ist um die Größen der Quantenpunkte mithilfe von Photolumineszenzmessungen zu bestimmen, sowie um unterschiedliche Abhängigkeiten der Photolumineszenz von Quantenpunkten vom anregenden Licht qualitativ festzustellen.

Literatur

- [1] TU Dortmund. *Versuchsanleitung zum Versuch: Photolumineszenz von kolloidalen Nanokristallen*. Version 1. 2019.
- [2] Christof Arens. *Kolloidale Nanokristalle in epitaktischen Halbleiterstrukturen*. 2007.