

Perowskit Nanokristalle

Synthese, optische Charakterisierung und Vergleich

Methoden

Transmissionselektronenmikroskopie

Die theoretische Grundlage des Elektronenmikroskops ist die Hypothese von De-Broglie. Sie sagt aus, dass Teilchen Welleneigenschaften besitzen, welche durch die Wellenlänge $\lambda = h/p$ beschrieben werden können. Im Elektronenmikroskop werden Elektronen durch eine Hochspannung (60 – 300 kV) beschleunigt. Die Wellenlänge liegt im Picometer-Bereich und gibt die theoretische Grenze der Vergrößerung an. In der Realität entspricht die Vergrößerung jedoch etwa der 100-fachen De-Broglie-Wellenlänge, was auf Linsenfehler zurückzuführen ist. Der Elektronenstrahl kann durch elektromagnetische Linsen auf die Probe fokussiert werden und durchdringt diese vollständig. Kontraste entstehen durch unterschiedliche Streuung, Schichtdicke und Ordnungszahl der Atome.

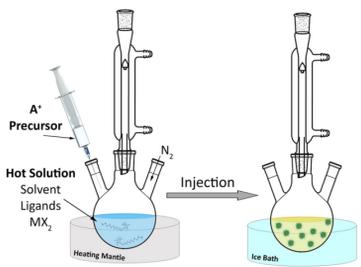


Abb.3: Hot-Injection Methode

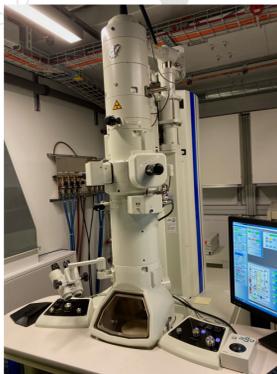


Abb.4: JEOL JEM-1400 Plus 120kV der ETH Zürich

Synthese-Methoden

Bei der Hot-Injection Methode wird der Präkursor rasch in ein heißes Lösungsmittel, welches auch Liganden beinhaltet, unter einer inert Atmosphäre injiziert. Anschliessend wird das Gemisch rasch in einem Eisbad abgekühlt. Bei der solvothermalen Methode werden Präkursor und Lösungsmittel in einem Autoklaven unter hohem Druck und hohen Temperaturen erhitzt. Die Keimbildung läuft hierbei über einen längeren Zeitraum ab, weswegen die Nanokristalle generell polydispers sind.



Quantität	Höhenstrahlung	Gammastrahlung	hartes Röntgenstrahlung	mittlere Röntgenstrahlung	weiche Röntgenstrahlung	UV-C/UV-B/UV-A	Infrarotstrahlung	Terahertzstrahlung	Radar	FM-Hörsender	LiFi	UKW	Kurzwellenlangeweile	Mittelwellenlangeweile	hoch-mittel-niederfrequente Wechselströme
Wellenlänge	10 ⁻¹⁵ - 10 ⁻¹¹ m	10 ⁻¹¹ - 10 ⁻⁸ m	10 ⁻⁸ - 10 ⁻⁷ m	10 ⁻⁷ - 10 ⁻⁶ m	10 ⁻⁶ - 10 ⁻⁵ m	10 ⁻⁸ - 10 ⁻⁴ m	10 ⁻³ - 10 ³ m	10 ¹² - 10 ¹⁴ Hz	10 ⁸ - 10 ¹¹ Hz	10 ⁶ - 10 ⁹ Hz	10 ⁸ - 10 ¹⁰ Hz	10 ⁵ - 10 ⁸ Hz	10 ³ - 10 ⁶ Hz	10 ² - 10 ⁵ Hz	10 ⁰ - 10 ⁸ Hz
Frequenz	10 ¹⁵ - 10 ²¹ Hz	10 ¹¹ - 10 ¹⁴ Hz	10 ¹⁴ - 10 ¹⁶ Hz	10 ¹⁶ - 10 ¹⁷ Hz	10 ¹⁷ - 10 ¹⁸ Hz	10 ¹⁴ - 10 ¹⁶ Hz	10 ³ - 10 ¹⁴ Hz	10 ¹² - 10 ¹⁴ Hz	10 ⁸ - 10 ¹¹ Hz	10 ⁶ - 10 ⁹ Hz	10 ⁸ - 10 ¹⁰ Hz	10 ⁵ - 10 ⁸ Hz	10 ³ - 10 ⁶ Hz	10 ² - 10 ⁵ Hz	10 ⁰ - 10 ⁸ Hz

Abb.5: Elektromagnetisches Spektrum

Spektroskopie

Zum Analysieren der Proben wurden drei spektroskopische Methoden verwendet: die Pulver-Röntgenbeugung, die Photolumineszenz- und UV/VIS-Spektroskopie. Dabei wird die Probe durch elektromagnetische Strahlung verschiedener Wellenlängen untersucht: bei der Röntgenbeugung im Bereich von 1.54 Å, bei der Photolumineszenz-Spektroskopie meist im UV-Bereich und bei der UV/VIS-Spektroskopie im Bereich von 300 – 800 nm. Bei der Photolumineszenz-Spektroskopie wird die Probe kontinuierlich mit gleichbleibender Wellenlänge bestrahlt. Anschliessend wird das Emissionsspektrum und die Intensität der Photolumineszenz-Emission aufgezeichnet. Für das UV/VIS-Spektrum wird die Probe mit variierender Wellenlänge bestrahlt. Ein Detektor misst dann die Strahlung, die wieder aus der Probe austritt, woraus ein Absorptionsspektrum erstellt werden kann.

Resultate

Mit Hilfe eines Referenzmusters kann die Probe anhand des Röntgenbeugungsmusters identifiziert werden. Bei den Proben handelt es sich somit um CsPbX₃ Nanokristalle in der Raumgruppe Pnma. Die Bandlücken-Energie kann aus dem UV/VIS-Spektrum abgeschätzt und durch den Tauc-Plot genauer ermittelt werden. Sie betrug bei den Perowskit-Nanokristallen zwischen 1.89 und 2.66 eV. Das bedeutet, dass ein grosser Teil des sichtbaren elektromagnetischen Spektrums abgedeckt werden konnte. Im UV/VIS-Spektrum der Kohlenstoff-Quantenpunkte wird das Quantenconfinement durch mehrere Maxima bei kürzeren Wellenlängen sichtbar. Für optoelektronische Anwendungen ist es wichtig, dass die Lichtquelle möglichst monochromatisches Licht ausstrahlt, was auf den Photolumineszenz-Spektren durch schmale Peaks nachgewiesen werden konnte. Hierfür ist eine einheitliche Morphologie und Partikelgrösse relevant, welche auf den Bildern aus dem Elektronenmikroskop sichtbar wird. Bei den Perowskit-Nanokristallen wurden hohe Quantenausbeuten von bis zu 61% erzielt. Im Vergleich konnte bei den Kohlenstoff-Quantenpunkten vorerst nur einer Effizienz von 13% erreicht werden.

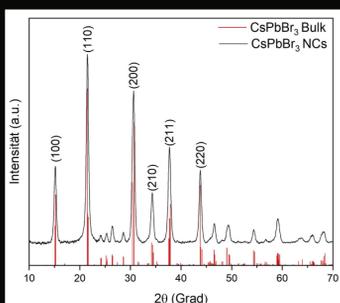


Abb.6: Röntgenbeugungsmuster und Referenzmuster der CsPbBr₃ Probe

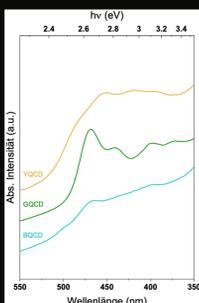


Abb.7: UV/VIS-Spektrum der Kohlenstoff-Quantenpunkte

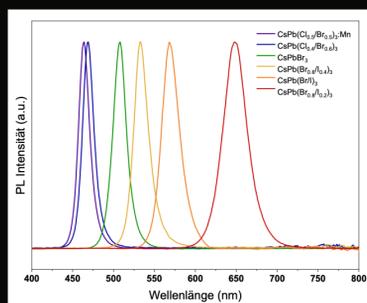


Abb.8: Photolumineszenz-Spektrum der Perowskit Nanokristalle

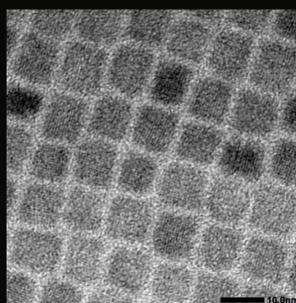


Abb.9: CsPbBr₃ 500k Vergrößerung

Fragestellung

Welchen Einfluss haben Halogene auf die optischen und elektrischen Eigenschaften von CsPbX₃ NCs?

Welche Methoden eignen sich um Quantenpunkte zu analysieren?



Einleitung

Quantenpunkte

- Halbleiter Nanokristalle
- 100 - 10'000 Atome
- Durchmesser ca. 2 - 20 nm
- Bandlücke bei Durchmessern zwischen 2 und 10 nm grössenabhängig
- Zunehmende Quantisierung der Energie-Niveaus für kleine Partikeldurchmesser

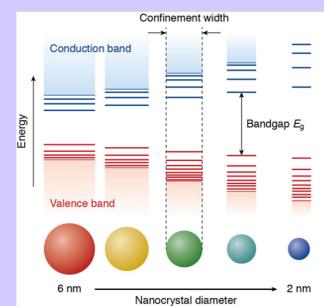


Abb.1: Bandlückenenergie für verschiedene Quantenpunkt-Durchmesser

Perowskit-Struktur

- ABX₃: A (grosses Kation), B (kleines Kation), X (Anion)
- Kubisch, tetragonal, orthorhombisch
- CsPbX₃: vorteilhafte optische Eigenschaften, hohe Defekttoleranz
- X⁻: Halogen-Anion

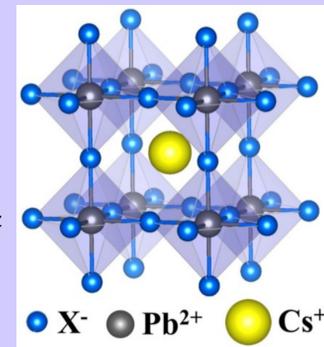


Abb.2: kubische Perowskit-Struktur

Anwendungen

- Photovoltaik: Si-Tandem-Solarzelle, Dünnschicht-Solarzelle
- Optoelektronik: Flüssigkristallbildschirme
- Biomedizintechnik: Bildgebung, Wirkstoffträger

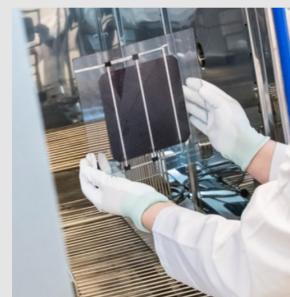


Abb.10: Perowskit-Solarzelle OxfordPV



Abb.11: Perowskit-Display

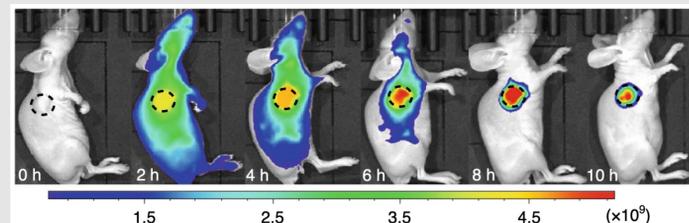


Abb.12: NIR-Fluoreszenz-Aufnahmen einer Maus mit Tumor

