

Photolumineszenz (PL)

Praktikum-Festkörperphysik

Julia Jacob
julia.jacob@udo.edu

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

6. Oktober 2020

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	3
2	Theorie	3
3	Durchführung	6
3.1	Aufbau	6
3.2	Experiment	8
4	Auswertung	8
4.1	Photolumineszenz-Eigenschaften der kolloidalen Nanokristalle	8
4.1.1	Größe der Nanokristalle	8
4.1.2	Polarisation der Photolumineszenz	10
4.1.3	Leistungsabhängige Peak-Energie	11
4.2	Abhängigkeit der Photolumineszenz von der Laserwellenlänge	12
4.3	Linearer Polarisationsgrad von Flüssigkeiten (Bonus-Aufgabe)	14
5	Diskussion	17
5.1	Photolumineszenz-Eigenschaften der kolloidalen Nanokristalle	17
5.2	Abhängigkeit der Photolumineszenz von der Laserwellenlänge	18
5.3	Linearer Polarisationsgrad von Flüssigkeiten (Bonus-Aufgabe)	18

1 Einleitung und Zielsetzung

In diesem Versuch werden Halbleiter-Nanokristall-Quantenpunkte, welche mit Methoden aus der kolloidalen Chemie hergestellt werden, untersucht. Entdeckt wurden sie erstmals im Jahre 1980 [1]. 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 [2], in der Informationsübertragung für die Kryptografie [3] und als Qubits für Quantencomputer [4], in der Displayindustrie als QLED [5] und in weiteren Gebieten genutzt werden können.

Im Folgenden werden für drei verschiedene Proben die Größe der Nanokristalle aus der Emissionsenergie 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 einem um mehr als 200 °C aufgeheizten 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 ummantelt, 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 nulldimensionalen Nanokristall. Zuletzt werden die Nanokristalle aus dem Dispersionsmedium ausgefällt [6].

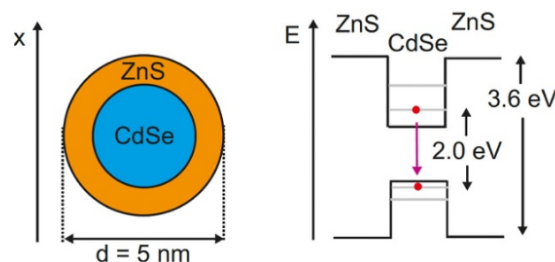


Abbildung 1: Schematische Darstellung eines kolloidalen Typ-I CdSe/ZnS Quantenpunkts und seiner Energiestruktur [7].

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 Defektelektron, welchem 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 Ladungsträgern 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 Exzitonenbindungsenergie 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 CdSe-Kern 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 hohen Laserleistungen zu vermehrter Coulomb-Anziehung zwischen den Elektron-Loch-Paaren, und damit zur Veränderung der Bandstruktur, kommen.

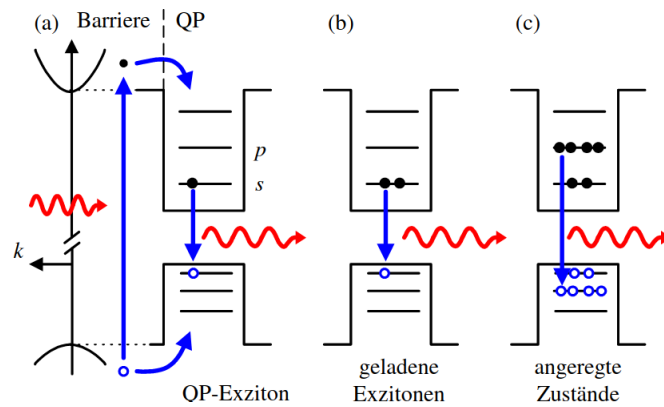


Abbildung 2: Schematische Darstellung des Einfangprozesses eines Exzitons in einen Quantenpunkt (a), eines geladenen Exzitons (b) und einer Relaxation aus höheren Energieniveaus bedingt durch vermehrter Anzahl von Exzitonen (c) [8].

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 [9]

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

und damit auch nach $E = \frac{hc}{\lambda}$ die Wellenlänge λ 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.

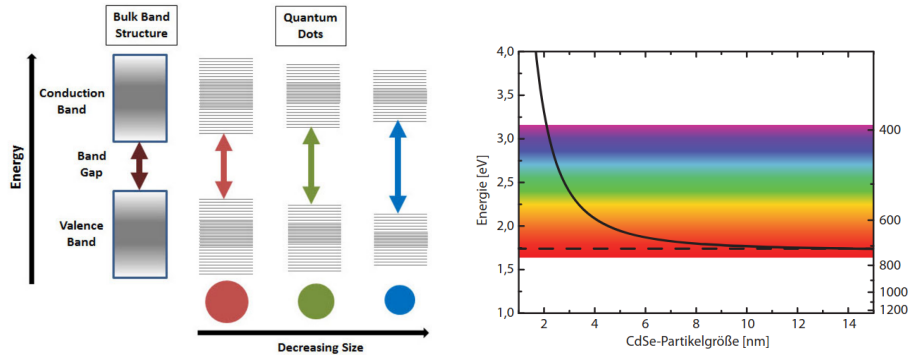


Abbildung 3: Schematische Darstellung des Verhaltens zwischen Nanokristallgröße und Wellenlänge λ der Photolumineszenz[10][11].

Beim Aussenden 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(a₁)). Auch können thermische Ionisierungen (Abbildung 4(a₂)) und direktes Tunnel (Abbildung 4(a₃)) 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.

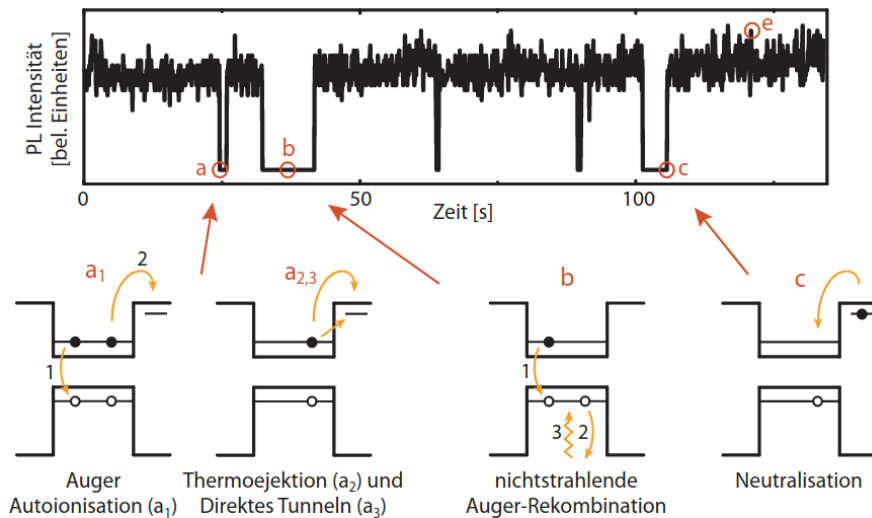


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Intensitätsschwankungen. Dabei sind die in (a) beschriebenen ionisierenden Vorgänge nichtstrahlend. In (b) wird eine nichtstrahlende Rekombination und in (c) eine Neutralisation in den Ausgangszustand illustriert. Der bereits beschriebene Photolumineszenz-Vorgang ist in (e) zu finden [11].

3 Durchführung

3.1 Aufbau

In Abbildung 5 ist zunächst eine Aufnahme des Versuchsaufbaus zu sehen. Dabei befindet sich oben links eine Halbleiter-Laserdiode (405 nm). Das entsendete Licht fällt zunächst in einen optischen Isolator/Diode, welche unerwünschte Rückreflexionen unterbindet und damit den Laser vor Störungen schützt. Bei dem optischen Isolator wird der Faraday-Effekt genutzt, indem ein Faraday-Rotator, welcher auf die Wellenlänge von 405 nm eingestellt ist, zwischen zwei um 45° zueinander verdrehte Polarisationsfilter geschaltet wird. Licht aus dem Laser wird nun durch den Faraday-Rotator um 45° gedreht und passiert den dahinter geschalteten Polarisationsfilter. Licht aus der anderen Richtung wird hingegen so gedreht, dass es den Filter nicht mehr passieren kann. Der dem optischen Isolator hintergeschaltete Gradientenfilter/verstellbarer Neutralsdichtefilter hat die Aufgabe, die Laserleistung zu regulieren, damit darauffolgende Bauteile nicht übersteuert werden. Dieser besteht aus zwei Polarisationsfilter, welche gegeneinander verdreht werden können. Damit lässt sich die ausgehende Intensität über die Änderung der Position zueinander regulieren. Dem Gradientenfilter folgen eine $\lambda/2$ -Platte und ein Glan-Taylor-Prisma, welche beide auf dem Effekt der Doppelbrechung basieren. Bei der Doppelbrechung wird das Licht in einen außerordentlichen und einem ordentlichen Strahlanteil zerlegt, wobei beide Anteile nun linear polarisiert sind und deren Polarisationen senkrecht zueinander stehen. Der ordentliche Anteil folgt dem Snelliusschen Brechungsgesetz, wohingegen der außerordentliche Anteil diesem eben nicht folgt. Beide Strahlanteile haben damit unterschiedliche Brechzahlen bzw. Phasengeschwindigkeiten. Die $\lambda/2$ -Platte nutzt den Unterschied in den Brechzahlen, um die Phase zwischen den beiden Anteilen um $\lambda/2$ zu drehen.

Ist die Polarisation nun richtig eingestellt, lässt sich der ordentliche Strahlanteil rausfiltern und nur der außerordentliche Strahl kann das Prisma passieren. Im letzten Schritt durchläuft das Licht den dichroitischen Spiegel, welcher nur Licht einer bestimmten Wellenlänge passieren lässt. Sinnvoll hintereinander geschaltete Medien mit unterschiedlichen Brechzahlen lassen Wellenlängen unterhalb von 425 nm konstruktiv und Wellenlängen oberhalb destruktiv interferieren. Nun trifft das linear polarisierte Licht der Wellenlänge kleiner als 425 nm auf die Probe und es kommt zu den in der Theorie 2 benannten Effekten, welche mittels des Detektionpfades gemessen werden. Dazu wird die entsendete Photolumineszenz zunächst mit einer Sammellinse (Brennweite 60 mm) gebündelt. Dann durchläuft das Licht wieder die Kombination aus $\lambda/2$ -Platte und Glan-Taylor-Prisma und wird schließlich durch einen Glasfaserkoppler in das CCD Spektrometer geleitet. Im weiteren Verlauf des Versuches wird ein weiterer Anregungspfad aufgebaut. Dabei wird anstelle der in Abbildung 5 dargestellten Weißlicht-LED-Quelle jeweils ein Laser der Wellenlänge 448, 518 und 636 nm aufgestellt. Der Silberspiegel erlaubt es dann, das Licht auf den dichroitischen Spiegel zu leiten. Der dichroitische Spiegel reflektiert Wellenanteile oberhalb von 425 nm auf die Probe.

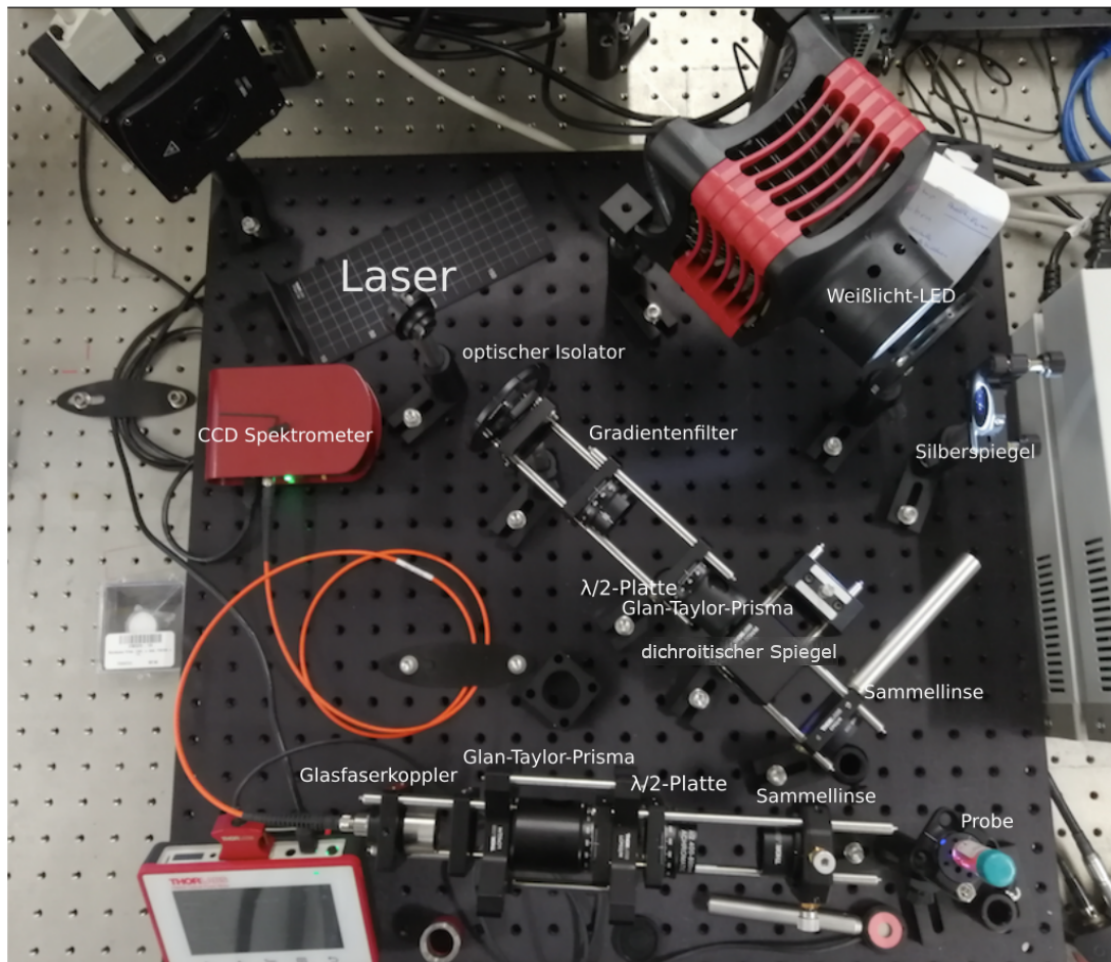


Abbildung 5: Versuchsaufbau [12] zur Untersuchung der Photolumineszenz. Die hier dargestellte Weißlicht-LED-Quelle wird in diesem Versuch jeweils durch einen 448, 518 und einem 636 nm Laser ausgetauscht. Ebenso wird in diesem Versuch auf die Sammellinse im Strahlengang verzichtet.

3.2 Experiment

Im ersten Versuchsteil wird die Nanokristallgröße der drei Proben anhand der Emissionsenergie abgeschätzt und ihre Polarisierung untersucht. Dazu wird mittels des Gradientenfilters und einem PM400-Laserleistungsmessgerät die Laserleistung auf etwa 1 mW eingestellt. Nachdem die Emissionsspektren aufgenommen sind, wird die Polarisierung im Detektionspfad auf 50°, 90° und 180° geändert. Zuletzt wird für eine gewählte Probe die Abhängigkeit zwischen Anregungsleistung (von 0,1 bis 20 mW) und dem Verhalten des Emissionsspektrums untersucht.

Im nächsten Versuchsteil wird der zweite Anregungspfad aufgebaut und nacheinander die drei oben benannten Laser eingebaut. Für den jeweiligen Laser wird dann erneut das Emissionsspektrum für jede einzelne Probe aufgenommen.

Als letztes wird die Polarisierung einer Weinprobe untersucht, indem Emissionsspektren für vier Polarisierungseinstellungen aus Kombinationen von 0° und 90° im Anregungs- und Detektionspfad vorgenommen werden. Dabei ist darauf zu achten, dass eine Drehung an der $\lambda/2$ -Platte von 45° einer Polarisierung von 90° entspricht.

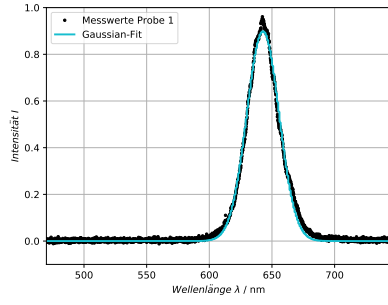
4 Auswertung

4.1 Photolumineszenz-Eigenschaften der kolloidalen Nanokristalle

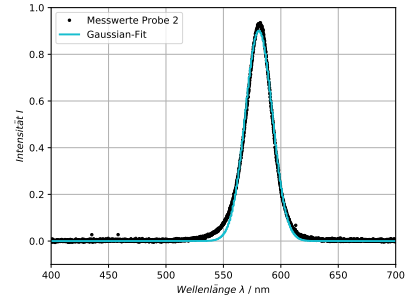
Die erste Aufgabe ist es, einige Eigenschaften der kolloidalen Nanokristalle anhand von Photolumineszenzspektren zu untersuchen.

4.1.1 Größe der Nanokristalle

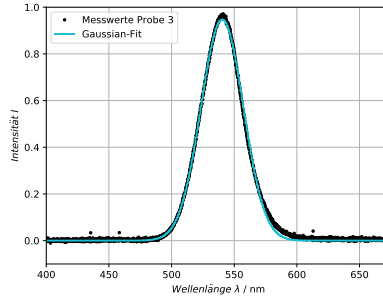
Zunächst soll die Größe der kolloidalen Nanokristalle jeder Probe bestimmt werden. Hierfür wird jede Probe einzeln mit einem Laser der Wellenlänge 405 nm angeregt und ein Photolumineszenzspektrum (PL-Spektrum) von ca 320 - 747 nm wird aufgenommen. Diese PL-Spektren sind in Abbildung (6) zu sehen.



(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 6: Photolumineszenzspektren der drei vorliegenden Proben mit einer Anregungswellenlänge von 405 nm.

Mit Hilfe von Magicplot und Python werden durch die Messwerte aller drei PL-Spektren gaußförmige Ausgleichskurven gelegt. Diese besitzen die in Formel (2) beschriebene Form.

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

Hierbei gibt a die Amplitude und dx die Linienbreite an. Die Variable x_0 gibt die Wellenlänge λ_i der Probe an.

Die Messwerte in Abbildung (6a) weisen im Unterschied zu den anderen PL-Spektren (Abbildung (6b) und (6c)) Abweichungen im Bereich des Emissionsmaximum auf. Auffällig sind die an der abfallenden Flanke zu sehenden lokalen Maxima. Die Messwerte des PL-Spektrum der Probe 2 mit einer Emissionswellenlänge von 580,83 nm steigen am Anfang der ansteigenden Flanke wesentlich langsamer an. Auch hier ist eine Abweichung im Bereich des globalen Maximums zu sehen, diese ist jedoch wesentlich geringer im Verhältnis zur ersten Probe. Im PL-Spektrum der Probe 3 (siehe Abbildung (6c)) ist nur eine Abweichung der Gaußform in der abfallenden Flanke zu beobachten.

Mittels der Formeln (3) und (1) lassen sich nun die Größe der Nanopartikel berechnen.

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

Alle experimentellen Ergebnisse sind in Tabelle (1) aufgelistet.

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

Probe	Wellenlänge λ_i / nm	Energie $E_{r,i}$ / eV	Radius r_{NP} / nm
1	642,81(9)	1,92(89)	7,7(17)
2	580,83(2)	2,13(48)	5,3(38)
3	540,28(7)	2,29(49)	4,5(02)

4.1.2 Polarisation der Photolumineszenz

Im nächsten Schritt wird an einer Probe beispielhaft untersucht, ob die Photolumineszenz polarisiert ist. In Abbildung (7b) sind die drei verschiedenen PL-Spektren der Probe drei zu sehen.

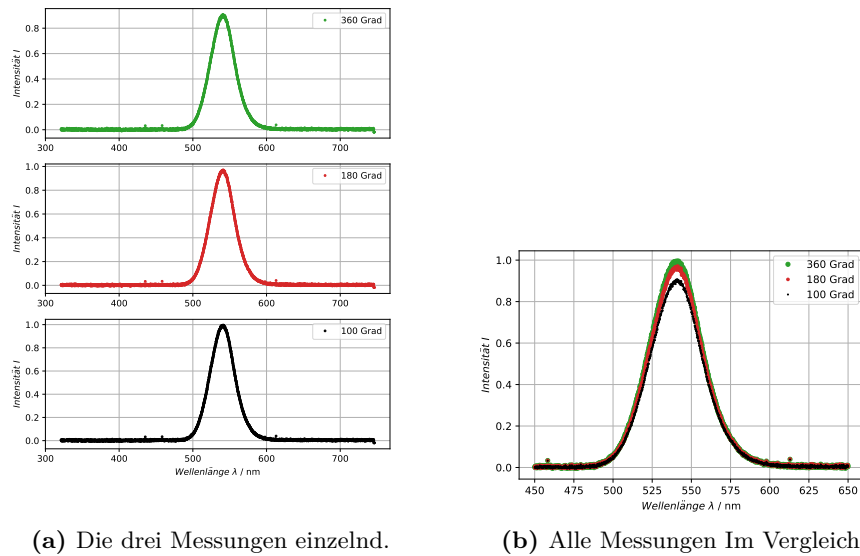


Abbildung 7: PL-Spektren der Probe 3 mit einer Anregungswellenlänge von 405 nm für drei unterschiedliche Polarisationswinkel im Detektionspfad.

In Abbildung (7a) ist zu erkennen, dass für verschiedene Polarisationswinkel in der Detektion das Spektrum der Photolumineszenz dieselbe Form aufweist. Auch der PL-Peak befindet sich bei allen drei Messungen an ungefähr dergleichen Stelle. Im direkten Vergleich der Messungen, welcher in Abbildung (7b) dargestellt ist, ist zu erkennen, dass

lediglich die Intensität des Peaks ein wenig variiert. Die Photolumineszenz hängt somit nicht von der Polarisation des anregenden Lichtes ab.

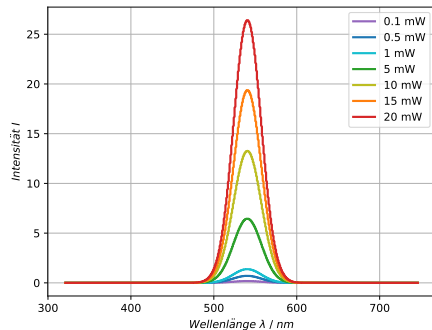
4.1.3 Leistungsabhängige Peak-Energie

Als letzte Eigenschaft wird die Peak-Energie in Abhängigkeit der Leistung untersucht. Auch diese Messung wird wieder an der Probe 3 durchgeführt. Für sieben verschiedenen Laserleistungen wird das PL-Spektrum aufgenommen. Um keine Sättigung des Detektors zu erreichen, wird die Messzeit für jede Laserleistung variiert. In Tabelle (2) sind die Messwerte zu den Spektren notiert. Die aufgenommenen PL-Spektren werden mit Formel

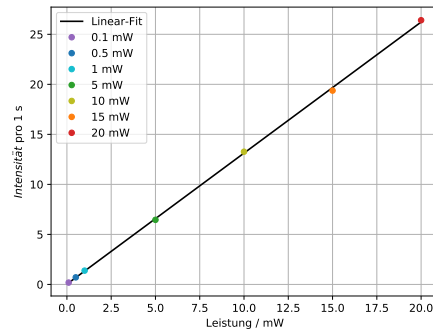
Tabelle 2: Aufgenommene Werte der Messungen zur Leistungsabhängige Peak-Intensität. Sowie die Intensitäten normiert auf 1 s.

Laserleistung / mW	Intensität	Zeitintervall Δt / ms	normierte Intensität
0,1	0,3311	1800	0.184
0,5	0,8477	1200	0.706
1	0,9658	700	1.380
5	0,9684	150	6.456
10	0,9286	70	13.266
15	0,9687	50	19.374
20	0,7922	30	26.407

(2) gefittet. Um sie untereinander besser vergleichen zu können werden die PL-Spektren für eine Messzeit von 1 s umgerechnet. In Abbildung (8a) sind diese Kurven zu sehen.



(a) Die Fit-Kurven zu den aufgenommenen PL-Spektren für verschiedenen Laserleistungen mit einer Messzeit von 1 s.



(b) Die Peak-Intensitäten der PL-Spektren mit linearem Fit.

Abbildung 8: Messung der Peak-Intensität der Probe 3 mit einer Anregungswellenlänge von 405 nm für unterschiedliche Laserleistungen.

In Abbildung (8b) sind die Peakmaxima gegen die normierte Intensität aufgetragen.

Der lineare Fit besitzt die Form:

$$I_{Peak} = (1,30995 \pm 0,00932)[(\text{mW})^{-1}] \cdot P_{Laser}[\text{mW}] + (0,02559 \pm 0,09654) \quad (4)$$

Tabelle 3: Ergebnisse der Messung zur leistungsabhängigen Peak-Energie und ihrer Linienbreite für eine Messzeit von 1 s.

Laserleistung / mW	Emissionswellenlänge / nm	Linienbreite / meV	Amplitude
0,1	540,44(26)	20,21(38)	0,184
0,5	540,44(65)	19,94(69)	0,706
1	540,41(80)	19,87(45)	1,380
5	540,43(98)	19,77(09)	6,456
10	540,49(21)	19,75(19)	13,266
15	540,52(85)	19,74(76)	19,374
20	540,51(86)	19,67(78)	26,407

In Tabelle (3) sind die Messergebnisse der Fit-Kurven aufgelistet. Und in Abbildung (9) sind Linienbreite und Emissionswellenlänge gegen die angelegte Laserleistung aufgetragen. Zu sehen ist, dass die Linienbreite mit steigender Laserleistung abfällt, wobei der Abfall zu

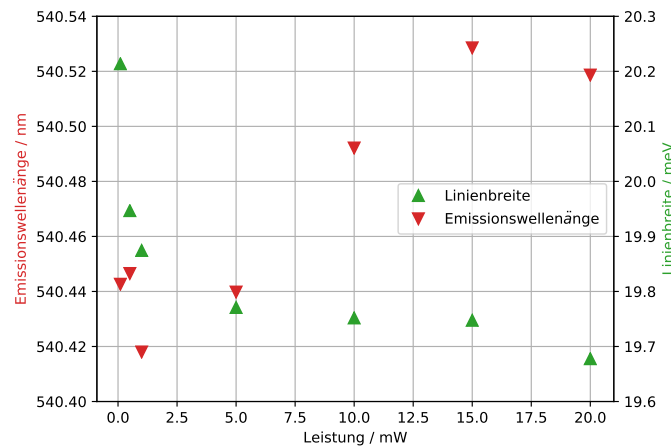


Abbildung 9: Die Emissionswellenlänge und Linienbreite der Probe 3 in Abhängigkeit der Laserleistung.

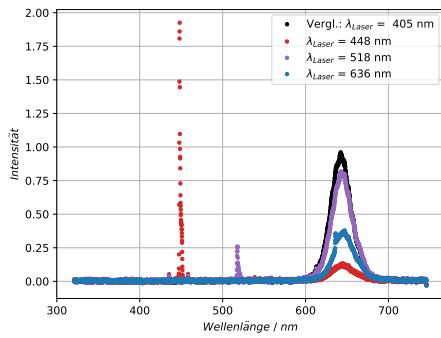
höheren Leistungen kleiner wird. Die Linienbreite könnte sich hier einem Sättigungswert annähern. Im Gegensatz dazu ist bei dem Verlauf der Emissionswellenlänge keine Tendenz zu erkennen.

4.2 Abhängigkeit der Photolumineszenz von der Laserwellenlänge

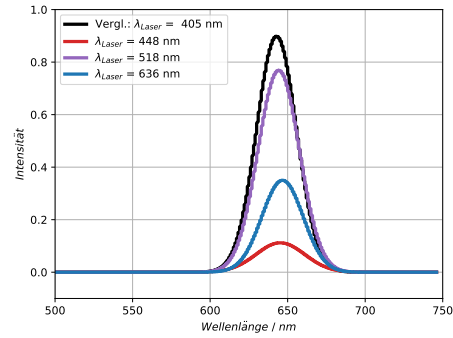
In der zweiten Messreihe werden wieder alle drei Proben untersucht. Diesmal werden die Proben mit unterschiedlichen Wellenlängen angeregt. Verwendet werden Laser mit

den Wellenlängen 448 nm, 518 nm und 636 nm. Zum Vergleich ist in den folgenden PL-Spektren auch immer das PL-Spektrum der jeweiligen Probe aus dem ersten Aufgabenteil dargestellt, siehe Abbildung (6). In den Graphen (10a), (11a) und (12a) sind die Messwerte dargestellt. Auch hier wurden, wie zuvor auch schon, die Messwerte für eine Messzeit von 1 s hochgerechnet, um die Spektren besser miteinander vergleichen zu können. Zu sehen sind dabei jeweils in jedem Spektrum ein sehr schmaler Peak und ein breitere. Der sehr schmale Peak wird Reflexionspeak genannt und stammt von dem Laser, mit dem die Probe angeregt wird. Der breitere PL-Peak wird mit der Formel (2) gefittet und ist jeweils in dem Graphen rechts daneben dargestellt.

In Abbildung (10b) ist zu sehen, dass die Nanokristalle der Probe 1 mit allen vier Wellenlängen angeregt werden können. Die Messwerte, die aus den Fits abgelesen werden,



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



(b) Darstellung der Fits der PL-Peaks.

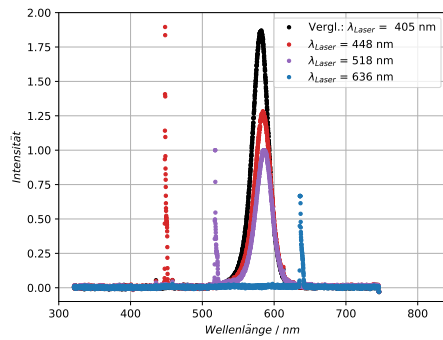
Abbildung 10: Messungen und Ergebnisse zur Probe 1.

sind in Tabelle (4) notiert. Hierbei steht die Abkürzung Ref. für Reflexion und Emission wird mit Emi. bezeichnet. Da sich der Reflexionspeak bei der Anregungswellenlänge von 636 nm mit dem PL-Peak der Emission überschneidet, können nur sehr wenige Messwerte zum Fitten des Reflexionspeak verwendet werden.

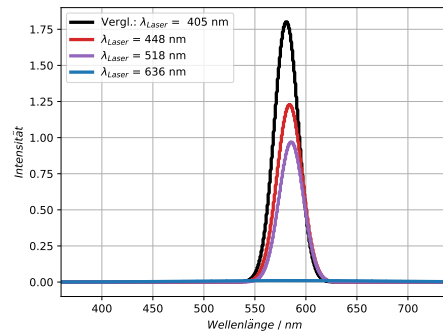
Tabelle 4: Messergebnisse der Probe 1 zu Abbildung (10)

$\lambda_{\text{Ref.}} / \text{nm}$	Linienbreite Ref.	$\lambda_{\text{Emi.}} / \text{nm}$	Linienbreite Emi.
448,32	0,69	645,31	18,47
517,99	0,85	644,23	15,73
636,51	1,48	646,68	15,67

Im Vergleich zu Probe 1 sind die PL-Peaks der Probe 2 (siehe Abbildung (11b)) etwas schmaler. Hier ist nun auffällig, dass für eine Anregung mit 636 nm keine Photolumineszenz auszumachen ist. Werden die dazugehörigen Parameter aus Tabelle (5) hinzugezogen, ist festzustellen, dass die Linienbreite eine ganze Größenordnung größer ist, als die der anderen PL-Peaks. Die Messung könnte daher vernachlässigt werden, wird hier jedoch der Vollständigkeit halber mit angegeben.



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



(b) Darstellung der Fits der PL-Peaks.

Abbildung 11: Messungen und Ergebnisse zur Probe 2.

Tabelle 5: Messergebnisse der Probe 2 zu Abbildung (11)

$\lambda_{\text{Ref.}} / \text{nm}$	Linienbreite Ref.	$\lambda_{\text{Emi.}} / \text{nm}$	Linienbreite Emi.
448,50	0,93	584,02	14,44
518,19	1,05	585,65	14,09
636,97	1,62	(589,88)	(109,10)

Zuletzt wird die Probe 3 mit unterschiedlichen Wellenlängen angeregt. Wie schon bei der vorherigen Probe zu sehen, ist auch hier für eine Anregung mit 636 nm keine Photolumineszenz auszumachen. Auch hier können die Messdaten der Emission wieder vernachlässigt werden, da diese nicht aussagekräftig sind.

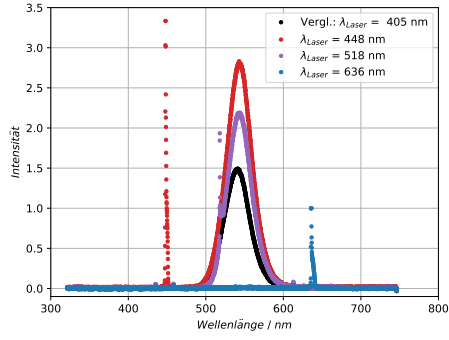
Tabelle 6: Messergebnisse der Probe 3 zu Abbildung (12)

$\lambda_{\text{Ref.}} / \text{nm}$	Linienbreite Ref.	$\lambda_{\text{Emi.}} / \text{nm}$	Linienbreite Emi.
448,36	0,82	543,13	19,79
517,96	0,20	543,34	19,05
636,58	1,42	(610,95)	(100,88)

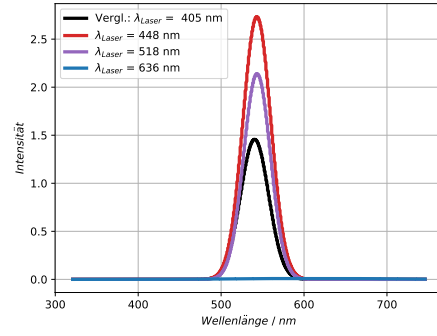
Bei einem Vergleich aller drei Proben ist festzustellen, dass die PL-Peaks nur sehr wenig gegeneinander auf der x-Achse verschoben sind und lediglich die Intensitäten stark unterschiedlich sind. Zudem ist die Linienbreite der Emissionswellenlänge deutlich höher als die der Reflexionswellenlänge.

4.3 Linearer Polarisationsgrad von Flüssigkeiten (Bonus-Aufgabe)

Zuletzt wird der Polarisationsgrad einer Wein-Probe bestimmt. Mit einem Laser der Wellenlänge von 405 nm wird diese angeregt. Sowohl im Anregungspfad also auch im Detektionspfad wird die Polarisation variiert. Wie auch schon im vorherigen Aufgabenteil



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



(b) Darstellung der Fits der PL-Peaks.

Abbildung 12: Messungen und Ergebnisse zur Probe 3.

wird der sehr schmalen Peak in dem Spektrum durch eine Reflexion des Lasers hervorgerufen. Dies ist beispielhaft in Abbildung (13) zu sehen. Damit dieser Reflexionspeak

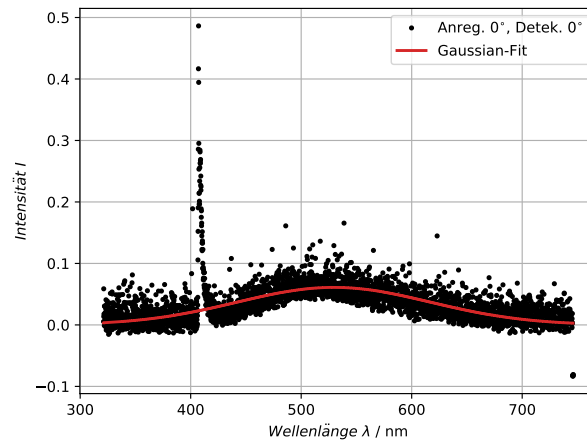


Abbildung 13: Beispielhaft das vollständige PL-Spektrum für die Messung mit 0° im Anregungs- und Detektionspfad.

den Fit nicht beeinflusst, wird im Folgenden nur das Intervall von 420 nm bis 620 nm betrachtet. In Abbildung (14) sind die vier mit unterschiedlicher Polarisation aufgenommenen Spektren zu sehen. Die PL-Peaks werden mit Formel (2) gefittet. Für einen besseren Vergleich der vier Messungen miteinander sind die Fit-Kurven in Abbildung (15) dargestellt. Die Position x_0 des Maximums der Gauß-Kurven ist untereinander ein wenig verschoben. Auffälliger sind die unterschiedlichen Intensitäten der Maxima, welche in Tabelle (7) notiert sind. Aus den Intensitätsmaxima wird mittels der Formel (5) der

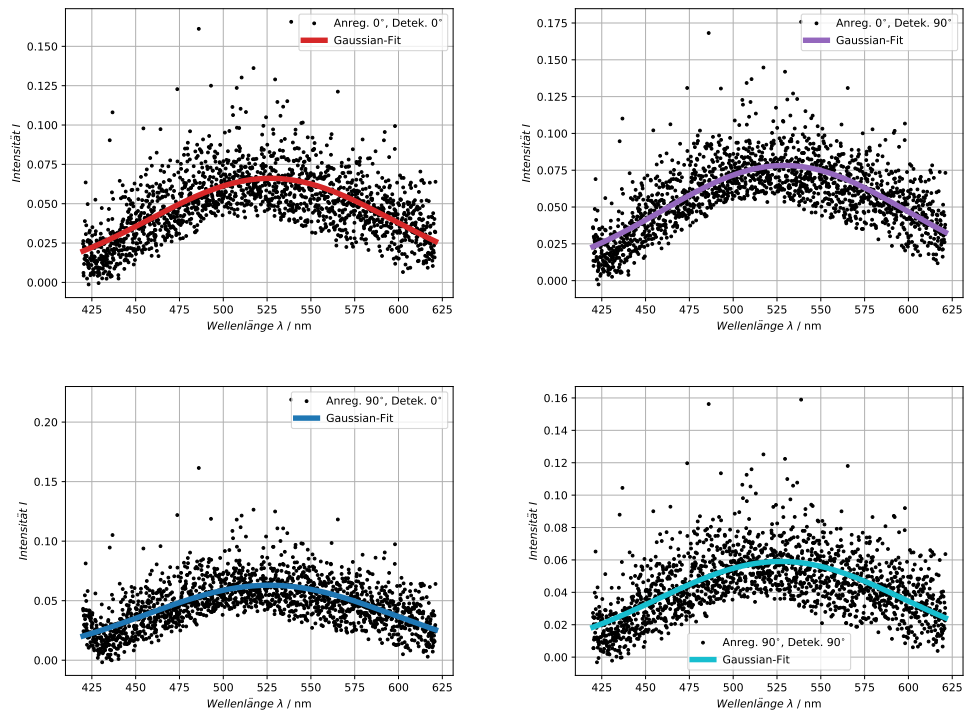


Abbildung 14: Die PL-Spektren der Messungen von der Wein-Probe für verschiedene Polarisationspfade. Zu sehen ist jeweils nur das Intervall von (420 - 620)nm.

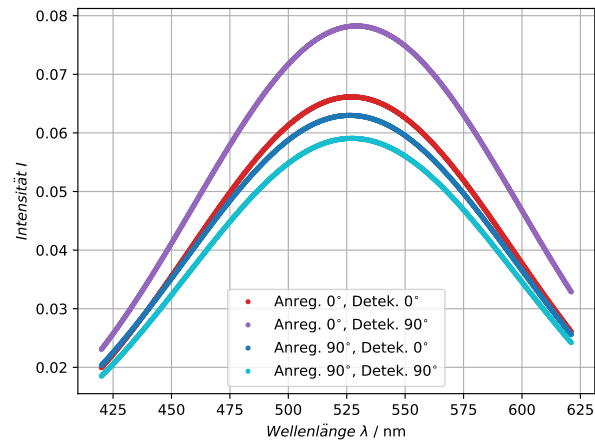


Abbildung 15: Die gefitteten Gauß-Kurven der vier gemessenen PL-Spektren im Vergleich.

Tabelle 7: Messwerte zu den gefitteten Gauß-Kurven.

Anregung	Detektion	Intensitätsmaximum	
0°	0°	0,0661	526,926
0°	90°	0,0782	529,136
90°	0°	0,0630	526,277
90°	90°	0,0591	527,174

Polarisationsgrad berechnet.

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

Für 0° beziehungsweise 90° im Anregungspfad ergeben sich damit die folgenden Werte des Polarisationsgrad.

$$P_{0^\circ} = 0,08377$$

$$P_{90^\circ} = 0,03212$$

5 Diskussion

5.1 Photolumineszenz-Eigenschaften der kolloidalen Nanokristalle

Die in Abbildung (6) zu sehenden Messwerte und Fit-Kurven stimmen gut überein. Daher können auch gute Messergebnisse aus diesen PL-Spektren erwartet werden. In Tabelle

Tabelle 8: Experimentell ermittelte Wellenlänge der Photolumineszenz.

Probe	Wellenlänge λ / nm
1	642,8(19)
2	580,8(32)
3	540,2(87)

(8) sind die experimentell bestimmten Wellenlängen aufgelistet. Die berechneten Radien der Nanopartikel der einzelnen Proben liegen wie erwartet im *nm*-Bereich (siehe Tabelle (9)).

Tabelle 9: Experimentell ermittelte Größe der Nanopartikel.

Probe	Radius r_{NP} / nm
1	7,717
2	5,338
3	4,502

Die Messung in Abbildung (7b) hat gezeigt, dass keine Polarisierung der Photolumineszenz vorliegt. Eine mögliche Erklärung könnten die Quantenpunkte liefern, welche in der flüssigen Probe alle eine zufällige Orientierung aufweisen. Auch wäre es denkbar, dass die kugelförmige Struktur der Nanokristalle eine Rolle spielt. Denn durch die kugelförmige Struktur besitzen sie keine Achse zu der sie polarisiert werden können.

Bei den leistungsabhängigen PL-Spektren ist für die Intensität der Emissionspeaks ein lineares Verhalten festzustellen (siehe Abbildung (8b)). Allerdings muss hier berücksichtigt werden, dass die Intensitäten auf 1 s normiert wurden, da bei unterschiedlichen Zeitintervallen gemessen wurde, um eine Sättigung des Detektors zu vermeiden. Das Skalieren dieser Zeitintervalle sollte idealerweise linear erfolgen, um die Messergebnisse nicht zu verfälschen. Die Intensität der Emissionspeaks sollte mit steigender Laserleistung nicht mehr linear von dieser abhängen, da die Möglichkeit besteht, dass mehrere Exzitonen gleichzeitig in einem Quantenpunkt entstehen. Auch kann es vorkommen, dass mehrere Photonen absorbiert werden um ein einziges Exiton zu erzeugen.

Die Abhängigkeit der Emissionswellenlänge von der angelegten Laserleistung ist anhand der Ergebnisse in Abbildung (9) nicht eindeutig zu bestimmen. Durch die Existenz mehrerer Exzitonen in einem Quantenpunkt können sich zusätzlich auch Biexzitonen ausbilden. Diese können zu einer Veränderung der Emissionswellenlänge beitragen. Auch lässt sich die veränderliche Emissionswellenlänge durch im Material stattfindende, intensitätsabhängige, nichtlineare Effekte erklären.

Auch kann nicht gesagt werden, ob die Liniensbreite in eine Sättigung geht und sich um den Wert 19,7 einpendelt oder doch mit steigender Laserleistung noch weiter sinkt. Hierfür müssten mehr Messungen mit einem kleinen Abstand der Laserleistung durchgeführt werden, um ein aussagekräftiges Ergebnis zu erzielen.

5.2 Abhängigkeit der Photolumineszenz von der Laserwellenlänge

Die aufgenommenen Messungen in Abbildung (10) bis (12) zeigen für die drei Proben sehr unterschiedliche Ergebnisse. So ist beispielsweise bei einer Anregungswellenlänge von 636 nm keine Photolumineszenz bei den Proben 2 und 3 festzustellen. Vermutlich muss, um Photolumineszenz zu erzeugen, eine kleinere Anregungswellenlänge benutzt werden, als die Photolumineszenzwellenlänge der verwendeten Probe. Allgemein ist ein kein eindeutiges Verhalten der Photolumineszenz mit variierendem Verhältnis von Anregungs- und Photolumineszenzwellenlänge zu erkennen.

5.3 Linearer Polarisationsgrad von Flüssigkeiten (Bonus-Aufgabe)

Da bei der Messreihe im letzten Abschnitt der Auswertung die Reflexionspeaks eine deutlich höhere Intensität aufweisen, als die Emissionspeaks, fallen letztere relativ klein aus. Vermutlich wäre der Polarisationsgrad bei längeren Messzeiten deutlicher zu erkennen, es soll jedoch eine Sättigung des Detektors vermieden werden. Trotz der nicht sehr stark ausgeprägten Photolumineszenzen konnte der Polarisationsgrad für 0° und 90°

Anregungspolarisation bestimmt werden.

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

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

Beide Werte liegen in der selben Größenordnung. P_{0° ist dennoch größer als P_{90° . Im Vergleich zu den ersten drei untersuchten Nanokristall-Proben liegen in der Wein-Probe keine kugelförmigen Nanokristalle, sondern verschiedenen Molekülstrukturen vor. Diese können an einer Achse polarisiert werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Versuchsaufbau des Experimentes gut geeignet ist um die Photolumineszenz-Eigenschaften der kolloidalen Nanokristalle zu bestimmen. So konnte die Größen der Quantenpunkte mithilfe von Photolumineszenzmessungen gut abgeschätzt werden und auch die unterschiedliche Abhängigkeiten der Photolumineszenz von der angelegten Laserleistung untersucht werden.

Literatur

- [1] Ekimov, A. I. and Onushchenko, A. A., „Quantum size effect in three-dimensional microscopic semiconductor crystals“, JETP Letters **34**, 345–349 (1981).
- [2] M. Bruchez Jr. et al., „Semiconductor Nanocrystals as Fluorescent Biological Labels“, Science **281**, 2013 (1998).
- [3] W. T. Buttler et al., „Daylight Quantum Key Distribution over 1.6 km“, Phys. Rev. Lett. **84** (2000).
- [4] D. Loss und D. P. DiVincenzo, „Quantum computation with quantum dots“, Phys. Rev. Lett. **57** (1998).
- [5] J. HU. et al., „Linearly Polarized Emission from Colloidal Semiconductor Quantum Rods“, Science **292** (2001).
- [6] Kompendium, *Quantenpunkt-Displays*, <https://kompendium.infotip.de/quantenpunkt-displays.html> (besucht am 12.08.2020).
- [7] TU Dortmund, *Photolumineszenz von kolloidalen Nanokristallen*, Version 4 (2020).
- [8] L. Karsten, „Photolumineszenzspektroskopie an Halbleiterquantenpunkten“, Cuvillier Verlag (2004).
- [9] Wikipedia, *Größenquantisierungseffekt*, <https://de.wikipedia.org/wiki/Gr%C3%B6%C3%9Fenquantisierungseffekt> (besucht am 12.08.2020).
- [10] MERCK, *Quantum Dots*, <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/nanomaterials/quantum-dots.html> (besucht am 12.08.2020).
- [11] D. Braam, „Photolumineszenz-Spektroskopie an einzelnen Nanopartikeln“, Diplomarbeit (2011).

- [12] M. Helfrich und F. Landmeyer, „Photolumineszenz von kolloidalen Nanokristallen“, FP2, TU Dortmund (2019).