TECHNISCHE UNIVERSITÄT
CHEMNITZ

Nutzung der Photolumineszenz von Quantenpunkten für die Belastungsdetektion an Leichtbaumaterialien

Von der Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik der
Technischen Universität Chemnitz
genehmigte

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

vorgelegt

von Dipl.-Ing. Martin Möbius

geboren am 1. Juni 1985 in Karl-Marx-Stadt

Tag der Einreichung: 7. Juni 2019

Tag der Verteidigung: 11. Dezember 2020

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Thomas Otto
Prof. Dr.-Ing. habil. Lothar Kroll

Bibliographische Beschreibung

Nutzung der Photolumineszenz von Quantenpunkten für die Belastungsdetektion an Leichtbaumaterialien

Möbius, Martin - 132 Seiten, 93 Abbildungen, 15 Tabellen, 118 Literaturzitate

Dissertation an der Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik der Technischen Universität Chemnitz, Dissertation, 2021

Schlagworte

Quantum Dots	Mechanische Belastung
Photolumineszenz	Organische Halbleiter
Quenching	Autarkes integriertes Sensorsystem
Leichtbaumaterialien	Ladungsträgerinjektion
Zustandsüberwachung	Speicherzeit

Kurzreferat

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung eines neuartigen, autarken, folienbasierten Sensorsystems für die Belastungsdetektion an Leichtbaumaterialien. Das integrierte Sensorsystem ist in der Lage mechanische Belastungen über die Photolumineszenz von Quantum Dots visuell darzustellen, wodurch strukturelle Defekte in Leichtbaumaterialien frühzeitig erkannt und ein Totalausfall einer gesamten Leichtbaukonstruktion verhindert werden kann. Dies führt neben einer erhöhten Sicherheit einzelner Komponenten und kompletter Konstruktionen auch zu Gewichts-, Kosten- und Rohstoffersparnissen. Die gezielte Beeinflussung der Photolumineszenz von Quantum Dots durch Ladungsträgerinjektion als Hauptmechanismus des Sensorsystems erfordert spezielle Lagenaufbauten von Dünnschichtsystemen. Durch die Kombination dieser Dünnschichtsysteme mit piezoelektrischen Materialien entsteht ein autarkes Sensorsystem, wodurch eine Auswertung, Visualisierung und Speicherung der Information über eine stattgefundene mechanische Belastung an Leichtbaumaterialien auf kleinsten Raum erreicht wird.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	III
Formelverzeichnis	VI
Abkürzungsverzeichnis	VIII
Vorwort	X
1 Einleitung	11
1.1 Motivation	11
1.2 Zielstellung	12
2 Autarker Sensor für mechanische Beanspruchungen	14
2.1 Sensorkonzept, -aufbau und Funktionsweise	14
2.2 Anforderungen an die Funktionalität	16
2.3 Stand der Technik	17
3 Theoretische Grundlagen	19
3.1 Quantum Dots	19
3.1.1 Größenquantisierungseffekt	20
3.1.2 Photolumineszenz	22
3.1.3 Aufbau und Materialien	24
3.1.4 Kommerziell erhältliche Quantum Dots	26
3.2 Mechanismen zur Beeinflussung der Photolumineszenz	27
3.2.1 Ladungsträgerinjektion in den QD Kern	28
3.2.2 Feldinduzierte Ionisation des Exzitons	29
3.2.3 Weitere Mechanismen	29
3.3 Ladungsträgertransportschichten	31
3.3.1 Poly(N-vinylkarbazol)	34
3.3.2 N,N,N',N'-Tetrakis(3-methylphenyl)-3,3'-dimethylbenzidin	34
3.3.3 Poly(3,4-ethyldioxythiophen)-poly(styrolsulfonat)	35
3.4 Lithiumfluorid als elektrischer Isolator	37
3.5 Modellsysteme	37
3.5.1 Einbettung der QDs in organische Lochtransportschichten	38
3.5.2 QDs zwischen Elektrode und organischer Lochtransportschicht	38
3.5.3 QDs zwischen Elektrode und Nichtleiter	39
4 Experimentelle Vorgehensweise	41
4.1 Layout und Kontaktierung von Teststrukturen	41
4.2 Verfahren zur Herstellung dünner Schichten	42
4.2.1 Physikalische Gasphasenabscheidung	43

4.2.2 Rotationsbeschichtung	46
4.2.3 Weitere Verfahren	48
4.3 Charakterisierung der Schichten und der Gesamtfunktionalität	49
4.3.1 Mikrospektroskopieaufbau.....	50
4.3.2 Weitere Messverfahren	54
4.4 Integration der Schichtstapel in Faserkunststoffverbund	57
5 Experimentelle Untersuchungen	59
5.1 Einordnung der einzelnen Schichten der Modellsysteme	59
5.1.1 Elektroden	59
5.1.2 Matrixmaterial und Quantum Dots	64
5.2 Einordnung des elektrischen Verhaltens der Modellsysteme.....	70
5.2.1 Modellsystem I.....	71
5.2.2 Modellsystem II.....	73
5.2.3 Modellsystem III.....	76
5.3 Einfluss externer Beleuchtung am Modellsystem II und III.....	78
5.3.1 Modellsystem II.....	79
5.3.2 Modellsystem III.....	80
5.4 Wiederholbarkeit der elektrischen Beanspruchung am Modellsystem III	81
5.4.1 Photolumineszenzintensität.....	81
5.4.2 Stromdichte	82
5.4.3 Gesamtwiderstand im Schichtstapel.....	83
5.5 Einfluss des elektrischen Feldes am Modellsystem III	85
5.5.1 Photolumineszenzintensität.....	86
5.5.2 Stromdichte	87
5.5.3 Widerstand	88
5.6 Einfluss der Integration auf das Verhalten von Modellsystem III.....	89
5.6.1 Optisches Verhalten der Laminierter Tasche und des Harzsystems.....	89
5.6.2 Funktionalität des Schichtstapels nach der Integration.....	91
5.7 Temperaturwechseltest am integrierten Schichtstapel.....	91
5.8 Speicherzeit elektrischer Ladungsträger am Modellsystem III	93
5.8.1 Stabilität des Lasers und der PL Intensität	94
5.8.2 Reproduzierbarkeit	95
5.8.3 Langzeitmessung	96
5.9 Kopplung des Schichtsystems mit piezoelektrischem Element.....	97
6 Zusammenfassung und Ausblick	102
6.1 Zusammenfassung	102

6.2 Ausblick	105
Anhang A : Layouts für untere Elektrode E1 und obere Elektrode E2.....	108
Anhang B : Halter für die Kontaktierung der Teststrukturen.....	111
Anhang C : Frontpanel zur Aufnahme der Photolumineszenz	112
Anhang D : Messdaten Profilometer Veeco Dektak 150.....	113
Literaturverzeichnis	116
Abbildungsverzeichnis	126
Tabellenverzeichnis	131
Lebenslauf.....	132

Formelverzeichnis

Formelzeichen	Einheit	Bezeichnung
α	$1/s^2$	Winkelbeschleunigung
α_{ex}	m	Bohrscher Radius des Exzitons
E_{BG}	eV	Energie der Bandlücke
E_{BG1}	eV	Energie der Bandlücke des Quantum Dot Kerns
E_{BG2}	eV	Energie der Bandlücke der Quantum Dot Hülle
E_P	eV	Energie eines Photons
E_z	V/m	Elektrische Feldstärke
ϵ_0	As/Vm	Elektrische Feldkonstante
ϵ_r	1	Relative Permittivität
h	$J \cdot s$	Plancksches Wirkungsquantum
$\hbar$	$J \cdot s$	Reduziertes Plancksches Wirkungsquantum
I	A	Elektrischer Strom
k_B	J/K	Boltzmann-Konstante
λ_{DB}	m	De-Broglie-Wellenlänge
m^*	kg	Effektive Masse der Ladungsträger im Halbleiterkristall
m_e^*	kg	Effektive Masse des Elektrons
m_h^*	kg	Effektive Masse des Lochs
R_a	m	Mittlere Rauheit
R_q	m	Quadratische Rauheit
R_p	m	Maximale Rauheit
μ_{re}	kg	Reduzierte Masse von Elektron und Loch
n	$1/s$	Drehzahl
n_a	1	Anzahl der Spektren zwischen zwei Spannungspulsen

n_p	1	Anzahl der Wiederholungen
n_u	1	Anzahl der Spektren bei Endspannung
n_v	1	Anzahl der Spektren vor Spannungspuls
ν	Hz	Frequenz
ν_1	Hz	Frequenz des einfallenden Photons
ν_2	Hz	Frequenz des emittierten Photons
σ	%	Einfache Standardabweichung
T	K	Temperatur
t	s	Zeit
t_s	s	Schrittweite
U	V	Elektrische Spannung
U_1	V	Elektrische Startspannung
U_2	V	Elektrische Endspannung
ϕ	1	Quantenausbeute

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bezeichnung
AFM	Rasterkraftmikroskopie (engl. atomic force microscopy)
CdTe	Cadmiumtellurid
CdS	Cadmiumsulfid
CdSe	Cadmiumselenid
CTL	Ladungsträgertransportschicht (engl. charge transport layer)
DS	Tropfenabstand (engl. drop space)
ETL	Elektronenleitungsschicht (engl. electron transport layer)
FIB	Fokussierter Ionenstrahl (engl. focused ion beam)
FKV	Faserkunststoffverbund
FRET	Förster-Resonanzenergietransfer
FSR	Force Sensing Resistor
GaAs	Galliumarsenid
HDA	Hexadecylamin
HIL	Lochinjektionsschicht (engl. hole injection layer)
HMTPD	N,N,N',N'-Tetrakis(3-methylphenyl)-3,3'-dimethylbenzidin
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HTL	Lochleitungsschicht (engl. hole transport layer)
InAs	Indiumarsenid
InP	Indiumphosphid
ITO	Indiumzinnoxid (engl. indium tin oxide)
LCD	Liquid Crystal Display
LED	Licht-emittierende Diode (engl. light-emitting diode)
LiF	Lithiumfluorid
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital

MEMS	Mikroelektromechanisches System (engl. Micro-electromechanical system)
MS	Modellsystem
ODA	Octadecylamin
PEDOT:PSS	Poly(3,4-ethylenedioxythiophen)-poly(styrolsulfonat)
PET	Polyethylenterephthalat
PL	Photolumineszenz
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung (engl. physical vapour deposition)
PVDF	Polyvinylidenfluorid
PVK	Poly(N-vinylkarbazol)
PZT	Blei-Zirkonat-Titanat
QCSE	Quantum-confined Stark effect
QDs	Quantum Dots
REM / SEM	Rasterelektronenmikroskopie (engl. scanning electron microscopy)
Si	Silizium
SC	Spin coating
SHM	Zustandsüberwachung (engl. structural health monitoring)
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TOPO	Trioctylphosphinoxid
UV	Ultraviolett
ZnS	Zinksulfid
ZnSe	Zinkselenid

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Zentrum für Mikrotechnologien (ZfM) der Technischen Universität Chemnitz im Rahmen des Bundesexzellenzclusters EXC 1075 „Technologiefusion für multifunktionale Leichtbaustrukturen - MERGE“. Mein Dank gilt daher der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Unterstützung, ohne die eine Entwicklung des Sensorsystems nicht möglich gewesen wäre.

Ich bedanke mich bei allen Menschen, die mich bei dieser Arbeit unterstützt haben, insbesondere bei meinen Eltern, meiner Frau und unserem kleinen Sohn.

Ich danke allen Kollegen und Kolleginnen am Zentrum für Mikrotechnologien sowie am Fraunhofer-Institut für Elektronische Nanosysteme (ENAS), insbesondere meiner Gruppe „Optische und nanokomposit-basierte Systeme“ für die Unterstützung, die gute Zusammenarbeit und das stets freundliche Arbeitsklima.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Prof. h.c. Thomas Otto, für die Übernahme des Gutachtens und dem entgegengebrachten Vertrauen zur selbständigen Bearbeitung des Themas. Ein besonderer Dank gilt auch Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Prof. h. c. Dr. h. c. Prof. Lothar Kroll, für die Übernahme des Zweitgutachtens. Ich danke Herrn Dr. Jörg Martin, der sich immer die Zeit für fachliche Diskussionen genommen und fachliche Hilfestellungen geben hat. Ich danke Ihm für das kritische Durchlesen der Arbeit und die Vielzahl an Anregungen sowohl für die Experimente als auch für die Arbeit. Weiterhin danke ich Herrn Dr. Alexander Weiß und Herrn Jörn Langenickel für die vielen hilfreichen Diskussionen, welche so zur erfolgreichen Umsetzung des Sensorsystems beigetragen haben.

Ich bin dankbar für die zahlreichen Erfahrungen die ich während der Bearbeitung der Arbeit sammeln durfte.

1 Einleitung

1.1 Motivation

Die Nutzung von Leichtbaumaterialien in Luft- und Raumfahrt, Automobilbau oder auch Schiffbau führen zu einer enormen Gewichtseinsparung, bei gleichbleibender Funktionalität eines Bauteiles. Die geringere Gesamtmasse eines Produktes führt unter anderem zu einer Reduktion des CO₂-Ausstoßes, wodurch Leichtbaumaterialien eine besondere Bedeutung hinsichtlich des Klimaschutzes erlangen. Durch den vermehrten Einsatz der Leichtbaumaterialien können zusätzlich auch Rohstoffe und Kosten bei Herstellung und Nutzung eines Produktes reduziert werden [1].

Als Beispiel für die Entwicklung der zunehmenden Nutzung von Leichtbaumaterialien im Automobilbau ist die Werkstoffzusammensetzung eines PKWs in Abbildung 1.1 dargestellt. Dabei verdrängen Leichtbaumaterialien zunehmend konventionellen Stahl, um das Ziel der maximalen Gewichtseinsparung zu realisieren [1, 2, 3, 4].

Abbildung 1.1: Materialzusammensetzung eines Pkw im zeitlichen Vergleich nach [2]

Auch im Flugzeugbau werden zunehmend Leichtbaumaterialien eingesetzt. Deutlich wird dieser Trend beispielsweise bei der Betrachtung von faserverstärkten Kunststoffen (FKV, auch Faserkunststoffverbund). Heute schon bestehen die Großraumflugzeuge von Airbus (A380) zu einem Großteil aus FKV und sollen bei zukünftigen Projekten wie beim A350XWB auf bis zu 53 % anwachsen [5]. Das prognostizierte Marktwachstum von faserverstärkten Kunststoffen bis 2020 beträgt nicht allein deswegen etwa 15 % [6].

Allerdings besitzen insbesondere die faserverstärkten Kunststoffe im Gegensatz zu den bisherigen verwendeten Materialien, wie z. B. Stahl oder Aluminium einige Nachteile. Zum einen verursachen hohe Feuchtigkeit und Temperaturen einen Steifigkeits-

und Festigkeitsverlust der faserverstärkten Kunststoffe und zum anderen sind diese empfindlich gegenüber schlagartiger mechanischer Beanspruchung [7, 8].

Aufgrund der Vielzahl der verwendeten Matrix- und Fasermaterialien sowie Verbundstrukturen ist das Versagensverhalten vielgestaltig und komplex. Gerade bei einer schlagartigen Beanspruchung von FKV sind die lokalen Belastungen so groß, dass sowohl Faserbruch, Zwischenfaserbruch und Delamination auftreten kann. Insbesondere Faserbrüche entstehen meist im Inneren der Struktur, wodurch eine Vorschädigung des Bauteils nicht selten visuell nur schwer erkennbar ist. Die Schädigungen können sich weiter ausbreiten und ändern dadurch die mechanischen Eigenschaften, wodurch die für den Einsatz des Bauteils geforderte Funktionalität nicht weiter gewährleistet sein kann. [8]

Infolgedessen kann ein spontanes Versagen eines Leichtbauteils eintreten, das zum Totalausfall eines gesamten Bauwerkes führen kann, wodurch erhebliche Folgekosten und Sicherheitsrisiken entstehen. Aufgrund der visuell schlecht sichtbaren Vorschädigungen ist der Zeitpunkt des Versagens auch nicht vorhersehbar. Um die Wahrscheinlichkeit des Versagens der Leichtkomponente so gering wie möglich zu halten, werden diese mit hohen Sicherheitsfaktoren ausgelegt und dadurch überdimensioniert [9, 10]. Dies hat allerdings höhere Materialkosten, einen höheren Rohstoffverbrauch und zusätzliches Gewicht zur Folge [8]. Weitere Maßnahmen sind regelmäßige Inspektionen, um einen Totalausfall entgegen zu wirken. Gerade bei Windkraftanlagen liegen die Inspektionsintervalle je nach Standort und geschätzten Belastungen, insbesondere der Rotorblätter, zwischen sechs Monaten und zwei Jahren [9, 10].

1.2 Zielstellung

Ziel der Arbeit ist die Entwicklung eines autarken folienbasierten Sensorsystems für die Überwachung von mechanischen Belastungen an Leichtbaustrukturen. Dabei soll das Sensorsystem eine stattgefundene mechanische Belastung visuell anzeigen und diesen Zustand auch für einen längeren Zeitraum speichern können. Dadurch können mögliche strukturelle Defekte frühzeitig erkannt und ein Totalausfall eines gesamten Bauwerkes verhindert werden. Die Folge sind erhöhte Sicherheit und Verhinderung von Folgeschäden. Zudem kann dadurch eine Reduzierung der Sicherheitsfaktoren für die Auslegung der Leichtbaukomponenten die Folge sein. Resultierend daraus werden wiederum Materialkosten, Rohstoffe und Gewicht eingespart. Weiterhin werden Inspektionen vereinfacht, geringere Standzeiten ermöglicht und somit ebenfalls Kosten

reduziert [7]. Weiterhin soll das Sensorsystem eine autarke Funktionsweise aufweisen und eine Integration des gesamten Sensorsystems schon während des Herstellungsprozesses ermöglichen. Dadurch muss das Sensorsystem zu keinem späteren Zeitpunkt mit einer Auswerteschaltung verbunden werden und bildet somit ein abgeschlossenes Sensorsystem von der Detektion der Belastung über die Auswertung bis hin zur Darstellung und Speicherung der Information einer stattgefundenen mechanischen Belastung.

2 Autarker Sensor für mechanische Beanspruchungen

2.1 Sensorkonzept, -aufbau und Funktionsweise

Bei dem in der Arbeit zu entwickelnden Sensorsystem handelt es sich um eine dünne und flexible Sensorfolie, welche in der Lage ist mechanische Beanspruchungen zu detektieren und diese optisch darzustellen. Die Art der mechanischen Beanspruchung kann dabei ein- oder mehrfache stoß- bzw. schlagartige Krafteinwirkung oder auch zyklische Biegebeanspruchung sein. Abbildung 2.1 zeigt die Sensorfolie in ihrem Ausgangszustand, d. h. die Sensorfolie wurde mit keiner mechanischen Beanspruchung beaufschlagt.

Abbildung 2.1: Darstellung der Sensorfolie mit einfallenden und emittierten Licht

Um den Status der Folie auslesen zu können, muss diese mit hochfrequentem Licht, z. B. unter Verwendung einer UV Lampe, angeregt werden. Bei einer unbeanspruchten Sensorfolie wird dieses hochfrequente Licht in niederfrequentes sichtbares Licht umgewandelt. Wird nun die Sensorfolie durch eine externe Krafteinwirkung beansprucht, reduziert sich die Helligkeit des emittierten Lichts. Dabei wird die Intensität des emittierten Lichts je nach Stärke der einwirkenden Kraft unterschiedlich stark beeinflusst. Bei Einwirkung einer geringen Kraft ist die Helligkeitsänderung nur gering im Vergleich zur unbelasteten Sensorfolie (Abbildung 2.2 a).

Abbildung 2.2: Sensorfolie mit geringer a) und mit starker b) Krafteinwirkung

Mit zunehmender Stärke der schlagartig einwirkenden Kraft, nimmt auch die Helligkeit des emittierten Lichts ab (Abbildung 2.2 b). Somit bildet die Helligkeit des emittierten Lichts ein Maß für die Intensität, mit der die Folie beansprucht wurde.

In Abbildung 2.3 ist der Querschnitt eines idealen Sensoraufbaus im Faserkunststoffverbund dargestellt. Er besteht aus zwei Elektroden E1 und E2. Mindestens eine Elektrode muss dabei ein transparentes Verhalten für Licht im sichtbaren- und UV-Wellenlängenbereich aufweisen. Auf diese Weise kann UV-Licht in die Sensorfolie eingekoppelt und sichtbares Licht wieder ausgekoppelt werden. Zwischen den beiden Elektroden befinden sich drei Komponenten. Dazu gehören das Matrixmaterial, die Quantum Dots und ein piezoelektrisches Material. Die Haupteigenschaft der Quantum Dots ist dabei die Photolumineszenz, welche durch elektrische Ladungsträger gezielt beeinflusst werden kann. Die Eigenschaften der Quantum Dots und des Matrixmaterials werden im Kapitel 3 näher beschrieben.

Abbildung 2.3: Darstellung des Querschnitts eines idealen Sensoraufbaus

Wird der Schichtstapel mit einer mechanischen Belastung beaufschlagt, kommt es zu einer elastischen Verformung des im Schichtstapel enthaltenen piezoelektrischen Materials. Aufgrund des direkten piezoelektrischen Effekts entsteht eine elektrische Spannung an diesem Piezoelement. Über die Elektroden E1 und E2 werden so Ladungsträger, entweder Elektronen oder Löcher, in die Quantum Dots injiziert und reduzieren die emittierte Lichtintensität. Die Reduzierung der Intensität des emittierten Lichts dient somit als Indikator für die mechanische Belastung (Abbildung 2.4).

Abbildung 2.4: Funktionsweise des Sensorsystems

Das piezoelektrische Material kann auch außerhalb des Schichtstapels platziert werden, wobei in diesem Fall eine elektrische Kontaktierung zwischen den Elektroden und

dem piezoelektrischen Material gegeben sein muss. Für die Entwicklung des Sensorsystems wird ausschließlich die getrennte Anordnung des Schichtstapels und des piezoelektrischen Materials untersucht.

2.2 Anforderungen an die Funktionalität

Für die Sensorfolie gibt es eine Reihe an Anforderungen, damit die Funktionalität zum Anzeigen der mechanischen Belastung gegeben ist. Dazu gehören im Wesentlichen folgende Aspekte:

- Hohe Ausgangshelligkeit des emittierten Lichts
- Energieeffizienz der Sensorfolie
- Hoher optischer Kontrast
- Speicherzeit des Zustandes
- Mechanische Flexibilität

Eine hohe Ausgangshelligkeit des emittierten Lichts, welche mit bloßem Auge wahrgenommen werden kann, ist dabei eine Grundvoraussetzung für die Funktionalität der Sensorfolie. Nur so kann eine entsprechende Helligkeitsreduzierung durch mechanische Belastung hinreichend erkannt werden. Je höher die Ausgangshelligkeit der Sensorfolie, desto mehr Abstufungen für die Intensität der mechanischen Belastung sind erkennbar. Darüber hinaus muss die Sensorfolie eine gewisse Energieeffizienz aufweisen. Dadurch, dass bei einer elastischen Verformung des piezoelektrischen Materials nur eine geringe Anzahl an Ladungsträger generiert werden, müssen diese effizient in die Quantum Dots injiziert werden. Dementsprechend kann ein hoher optischer Kontrast erreicht werden, welcher dem Messbereich entsprechend angepasst ist. Weiterhin ist die Speicherung der Information der mechanischen Belastung über einen längeren Zeitraum bis zur Inspektion der Leichtbaustruktur notwendig. Dies setzt voraus, dass die Ladungsträger im Kern der Quantum Dots gespeichert werden können und so entsprechend lange eine Helligkeitsreduzierung hervorrufen. Die mechanische Flexibilität bzw. die biegsame Struktur und geringe Dicke der Sensorfolie ermöglichen schließlich eine einfache Integration in Leichtbaustrukturen, schon während des Herstellungsprozesses.

2.3 Stand der Technik

Für die Zustandsüberwachung (engl. structural health monitoring (SHM)) an Bauteilen gibt es eine Vielzahl unterschiedlicher Sensoren. Dazu zählen u. a. Beschleunigungssensoren auf Basis von mikroelektromechanischen Systemen (MEMS), Geschwindigkeitssensoren auf Basis eines Laser-Doppler-Vibrometers oder auch faseroptische Sensoren auf Basis von Faser-Bragg-Gittern und Fabry-Pérot-Interferometer [11].

Für den Stand der Technik werden jedoch Sensoren betrachtet, welche eine ähnliche dünne und flexible Struktur aufweisen, wie die beschriebene Sensorfolie für mechanische Belastungen. Darüber hinaus sind diese Sensorsysteme in der Lage Kräfte zu messen und dadurch auch bedingt in der Lage mechanische Belastungen zu detektieren. Dazu zählen unter anderen Sensoren auf resistiver Basis. Ein Beispiel dafür sind FSR (Force-Sensing Resistor) Sensoren. Diese Sensoren basieren auf einer Widerstandsänderung einer Polymerschicht zwischen zwei Elektroden bei mechanischer Krafteinwirkung [12]. Darüber hinaus gibt es eine Reihe von Sensoren, welche den piezoresistiven Effekt nutzen, um mechanische Kräfte zu messen. Dabei verändert sich ebenfalls der Widerstand eines Materials und bildet somit den Messwert für die einwirkende Kraft auf die elastische Sensorfolie. Ein Beispiel hierfür ist die Tactilus Messfolie. Diese kann über eine Verbindung mit einem PC direkt den Messwert und die entsprechende Position der einwirkenden Kraft anzeigen [13]. Weiterhin existieren folienbasierte Sensoren, welche den piezoelektrischen Effekt nutzen. Beispielsweise können von TE Connectivity polymere piezoelektrische Sensoren mit Silber-Siebdruck-Elektroden in unterschiedlichen Größen bezogen werden (DT Series, Model FDT). Darüber hinaus gibt es auch aktuelle Entwicklungen. Dabei wurde beispielsweise gezeigt, dass über eine polymere piezoelektrische Folie mit entsprechenden Elektrodenstrukturen ein Risswachstum auf scheiben- und plattenartigen Strukturen gemessen werden kann [14].

Der Nachteil der genannten Sensorarten besteht allerdings darin, dass diese zwar eine mechanisch flexible Struktur aufweisen aber durch Kabel kontaktiert werden müssen, um die Sensorsignale entsprechend über elektronische Systeme weiter zu verarbeiten. Beispielsweise benötigt ein folienbasierter piezoelektrischer Sensor einen Ladungsverstärker, Auswerteschaltung und Anzeigeelement, um die tatsächliche mechanische Beanspruchung zu ermitteln. Sie besitzen keine autarke Funktionsweise, wie das hier beschriebene Sensorsystem, welches ohne zusätzliche Stromversorgung und Auswerteelektronik den Messwert für die mechanische Beanspruchung anzeigen kann.

Das einzig bekannte autarke Messsystem mit ähnlich dünner und flexibler Struktur ist die Messfolie „Fujifilm Prescale“. Sie dient dazu Flächenpressungen zu detektieren und optisch darzustellen. Sie ist in der Lage vordergründig statische Beanspruchungen zu messen. Die Messfolie beinhaltet zum einen kleine Mikrokapseln und zum anderen eine Entwicklerschicht. Wird die Messfolie mit einer mechanischen Beanspruchung beaufschlagt, platzen die Mikrokapseln auf und färben die Entwicklerschicht rot. Je höher die mechanische Beanspruchung, desto mehr Mikrokapseln platzen und erhöhen die Intensität der roten Farbe. Somit kann bei dieser Folie die Stärke der einwirkenden statischen Kraft über die Farbintensität bestimmt werden [15].

Der Nachteil dieser Messfolie besteht allerdings darin, dass diese nur in einem sehr geringen Temperaturbereich von 20 °C – 35 °C angewendet werden kann [15]. Da Leichtbaustrukturen am Einsatzort höheren Temperaturen ausgesetzt sind, ist die Verwendung der Messfolie nicht geeignet. Das autarke Sensorsystem hingegen kann auch bei höheren Temperaturen eingesetzt werden. Die Photolumineszenz bei Quantum Dots zeigt zwar eine gewisse Temperaturabhängigkeit. Diese ist allerdings weitgehend reversibel. Beispielsweise wurden Quantum Dots mit einem mehrstufigen Temperaturwechsel zwischen Raumtemperatur und 140 °C beaufschlagt ohne einen Verlust der Intensität der Photolumineszenz zu verzeichnen [16].

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Quantum Dots

Der Begriff Quantenpunkte (engl. Quantum Dots (QDs)) wurde als erstes von Mark Reed bei der Untersuchung von elektronischen Zuständen in nulldimensionalen Halbleiter-Nanostrukturen im Jahr 1988 geprägt [17]. Jedoch fanden die ersten Untersuchungen schon im Jahre 1981 von Alexey Ekimov statt, bei denen er das Absorptionsspektrum von Kupferchlorid Kristallen in einer Glasmatrix untersuchte [18]. Diese und weitere Untersuchungen an Halbleiternanopartikeln in der Größenordnung von wenigen Nanometern zeigten dabei ein charakteristisches Merkmal der zusammengehörigen Materialstrukturen. Dieses charakteristische Merkmal der Halbleiter-Nanopartikel wird Photolumineszenz (PL) genannt. Die Quantum Dots sind dabei in der Lage, höherenergetische Photonen zu absorbieren und Photonen mit niedrigerer Energie wieder zu emittieren. Abbildung 3.1 zeigt QD-Dispersionen, welche die Photolumineszenz der Quantum Dots unter UV-Beleuchtung darstellt.

Abbildung 3.1: Photolumineszenz von QD-Dispersionen unter UV-Licht

Dabei ist die Wellenlänge des emittierten Photons von der jeweiligen Größe der Quantum Dots abhängig, d. h. die Farbe des emittierten Lichts kann im gesamten sichtbaren sowie teilweise im nahen infraroten Spektralbereich über die Größe der Quantum Dots gezielt eingestellt werden. Dabei gilt je größer die Abmessungen der Quantum Dots, desto größer ist die Wellenlänge des Emissionsmaximums und umso „rötlicher“ die Farbe des emittierten Lichts (Abbildung 3.2). Die Ursache hierfür liegt an dem sogenannten Größenquantisierungseffekt, welcher im nächsten Abschnitt näher erläutert wird.

Abbildung 3.2: Abhängigkeit der emittierten Wellenlänge von der Größe der Quantum Dots

Aufgrund der durchstimmbaren Wellenlänge und der schmalbandigen Emission kommen Quantum Dots heutzutage in zahlreichen Anwendungen zum Einsatz. Beispielsweise sorgt der zunehmende Einsatz in Displays für einen besseren Farbumfang, wodurch der Farbeindruck deutlich besser wirkt als bei herkömmlichen LCDs [19]. Durch die Verwendung in Solarzellen kann eine höhere Energieausbeute durch Absorption eines größeren Bereichs des Sonnenspektrums erreicht werden [20]. Aber auch in elektronischen Bauelementen wie z. B. eines Feldeffekttransistors [21] oder als Biomarker in der Medizin finden Quantum Dots ihren Einsatz [22].

3.1.1 Größenquantisierungseffekt

Klassische anorganische Bulk-Halbleitermaterialien, wie z. B. Silizium (Si), besitzen eine kontinuierliche Verteilung von Energiezuständen im Valenz- und Leitungsband. Bei nanostrukturierten Halbleitern mit Abmessungen im nm-Bereich werden die Energiezustände im Valenz- und Leitungsband stärker quantisiert und die Bandlücke wird mit kleinerem Durchmesser der Halbleiternanopartikel größer (Abbildung 3.3). Dieser kontinuierliche Übergang, vom klassischen Bändermodell der Halbleiterphysik zu den quantisierten Energieniveaus und die Vergrößerung des Bandabstands mit sinkender

Partikelgröße, wird als Größenquantisierungseffekt bezeichnet. Die Energiezustände der Quantum Dots bilden demzufolge das Bindeglied zwischen dem Leitungs- und Valenzband der anorganischen Halbleitermaterialien und den Energieniveaus von Atomen und Molekülen (LUMO: lowest unoccupied molecular orbital / HOMO: highest occupied molecular orbital).

Abbildung 3.3: Energiezustände in Bulk-Material, Quantum Dots und Moleküle

Aufgrund der geringen Größe findet eine Beschränkung (engl. confinement) der Wellenfunktion der Ladungsträger im Inneren der Quantum Dots statt. Dieser Effekt tritt dann in Erscheinung, wenn die Größe des Quantum Dots im Bereich der De-Broglie-Wellenlänge liegt. Über die effektive Masse der Ladungsträger im Halbleiterkristall m^* , der Boltzmann-Konstante k_B , dem Planckschen Wirkungsquantum h und der Gleichung (3.1) kann die De-Broglie-Wellenlänge λ_{DB} bei der Temperatur T berechnet werden.

$$\lambda_{DB} = \frac{h}{\sqrt{2m^* \cdot k_B \cdot T}} \quad (3.1)$$

Da die effektiven Massen von Löchern und Elektronen materialabhängig sind, ergibt sich ein Bereich für die De-Broglie-Wellenlänge λ_{DB} von 10 nm – 100 nm. [23]

Damit jedoch eine strahlende Rekombination von Loch und Elektron stattfinden kann, muss die thermische Energie $k_B T$ kleiner sein als die Bindungsenergie (Coulomb Anziehung) beider Ladungsträger. Unter dieser Bedingung formen beide Ladungsträger ein gebundenes Elektron-Loch-Paar, welches Exziton genannt wird. Anstelle die De-Broglie-Wellenlänge für Elektron und Löcher separat zu betrachten, kann die Größe

eines Quantum Dots und somit die Grenze für den Größenquantisierungseffekt, über den Bohrschen Radius des Exzitons a_{ex} berechnet werden. [23]

$$a_{ex} = \frac{\hbar^2 \varepsilon_r \varepsilon_0}{\mu_{re} \cdot e^2} \quad (3.2)$$

$$\mu_{re} = \frac{m_e^* \cdot m_h^*}{m_e^* + m_h^*} \quad (3.3)$$

Darin stellt ε_r die relative Permittivität dar, e die Elementarladung und μ_{re} beinhaltet die effektiven Massen von Loch m_h^* und Elektron m_e^* des betrachteten Materials [24].

Für Cadmiumselenid (CdSe), dem meist verwendeten Verbindungshalbleiter für Quantum Dots, beträgt der Bohrsche Radius des Exzitons im Bulk-Halbleiter 5,4 nm [25, 26]. Außerdem besitzt CdSe eine direkte Bandlücke E_{BG} von 1,84 eV [27].

3.1.2 Photolumineszenz

Unter Photolumineszenz versteht man die Anregung von Ladungsträgern aus dem Grundzustand in den angeregten Zustand durch Absorption eines Photons sowie die anschließende Rekombination der Ladungsträger mit Emission eines Photons. Dieser Prozess ist das charakteristische Merkmal der Quantum Dots.

Ausgangspunkt für diesen Prozess ist der Grundzustand, bei dem die Elektronen im Valenzband gebunden sind (Abbildung 3.4 a). Durch Absorption eines Photons entsteht ein Elektron-Loch-Paar (Exziton). Dabei wird das Elektron in das Leitungsband gehoben und hinterlässt ein Loch im Valenzband (Abbildung 3.4 b). Anschließend kann es zur strahlenden Rekombination kommen, d. h. das Elektron wird zurück in den Grundzustand versetzt und ein Photon emittiert (Abbildung 3.4 c).

Abbildung 3.4: Photolumineszenz in QDs: a) Grundzustand, b) angeregter Zustand, c) Rekombination

Dabei gilt $\nu_2 \leq \nu_1$, so dass das emittierte Photon meist eine niedrigere Energie besitzt und somit eine höhere Wellenlänge aufweist als das absorbierte Photon. Die Energiedifferenz zwischen absorbierten und emittierten Photon wird dabei in Wärme umgesetzt.

Aufgrund der geringen Abmessungen der Quantum Dots besitzen diese ein hohes Verhältnis von Oberfläche zu Volumen. Einlagerung von Fremdatomen oder Defekte im Atomgitter sowie Fehlstellen in der Oberfläche können zu einer nicht-strahlenden Rekombination führen, da diese für die Ladungsträger Fallen (engl. traps) darstellen. Dies führt dazu, dass die Ladungsträger des Exzitons über Fallenzustände rekombinieren und die frei werdende Energie in Form von Wärme an das Gitter abgegeben wird. Um diesen Effekt zu verringern, muss die Oberfläche mit einem organischen (Ligand) oder mit einem anorganischen Material (Hülle) passiviert werden. [24]

Durch die Absättigung der freien Oberflächenbindungen und der Verwendung eines Materials, welches eine größere Bandlücke aufweist als der QD Kern $E_{BG1} < E_{BG2}$, entsteht ein Potenzialtopf (Abbildung 3.5).

Abbildung 3.5: Potenzialunterschied zwischen Kern und Hülle

Durch die so gebildeten Potenzialbarrieren zwischen Kern und Umgebung werden die Exzitonen im Quantum Dot Kern eingeschlossen, wodurch die Quantenausbeute ϕ (engl. quantum yield) der QDs erhöht wird [28, 24, 29].

Das Emissionsspektrum eines Quantum Dots ist eine verbreiterte Lorentzkurve. Durch die im Wachstumsprozess entstehenden statistischen Abweichungen des Durchmessers der Quantum Dots sowie der thermischen Bewegung der Teilchen, kommt es zu einer Überlagerung der einzelnen Lorentzkurven. Dies führt dazu, dass bei Betrachtung einer Vielzahl an QDs, das Emissionsspektrum einer Gaußverteilung mit Emissionsmaximum und entsprechender Zentralwellenlänge entspricht (Abbildung 3.6). [30]

Die Absorption hingegen ist im Bereich der Emissionswellenlänge sehr gering und steigt mit kleiner werdender Wellenlänge an.

Abbildung 3.6: Absorptions- und Emissionsspektrum von QDs nach [31]

3.1.3 Aufbau und Materialien

Aufgrund der Größe der Quantum Dots von wenigen Nanometern besitzen diese einige hundert bis wenige tausend Atome. Abbildung 3.7 zeigt beispielhaft den Querschnitt eines Quantum Dots mit den Hauptbestandteilen aus Kern, Hülle und der Passivierung der Partikeloberfläche mit Liganden.

Abbildung 3.7: Querschnitt eines Quantum Dots mit Kern, Hülle und Liganden

Der Kern der QDs kann aus verschiedenen Materialien bestehen. Daher werden die QDs je nach Art des Materials in drei verschiedene Gruppen unterteilt [32]:

- Silizium (Si)
- III-V-Verbindungshalbleiter:
 - Hauptgruppe III (Bor, Aluminium, Gallium, Indium)
 - Hauptgruppe V (Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon, Bismut)

- II-VI-Verbindungshalbleiter:
 - Nebengruppe II (Zink, Cadmium)
 - Hauptgruppe VI (Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur)

Die erste Gruppe bilden dabei Quantum Dots mit Silizium als Kernmaterial. Hierbei besteht weltweit großes Interesse in der Halbleiterindustrie, da sie eine hohe Kompatibilität mit aktueller Siliziumelektronik besitzen. Dabei wurden in den letzten Jahren verschiedene Ansätze untersucht, bei denen sie z. B. als Bestandteil von Si-QD-LED, Si-Solarzellen oder auch als Si-Speicherzellen dienen. [33]

Die beiden anderen Gruppen ergeben sich durch die jeweils verwendeten Verbindungshalbleitermaterialien und werden, je nach Kombination der Elemente der Haupt- und Nebengruppen des Periodensystems, in III-V- und II-VI-Verbindungshalbleiter unterteilt. Typische Vertreter von QDs der III-V-Verbindungshalbleiter sind z. B. Indiumphosphid (InP), Indiumarsenid (InAs) oder auch Galliumarsenid (GaAs) [34, 35, 36]. Im Gegensatz zu den III-V-Verbindungshalbleitern stellen die II-VI-Verbindungshalbleiter mit dem Verbund aus Kationen der zweiten Nebengruppe und den Anionen der sechsten Hauptgruppe die am meisten untersuchten Materialkombinationen der Quantum Dots dar. Hierzu gehören vor allem: Cadmiumselenid, Cadmiumsulfid (CdS) und Cadmiumtellurid (CdTe) [37, 38, 39]. Insbesondere CdSe, welches als hexagonale Wurtzitstruktur kristallisiert, wird dabei als häufigster Verbindungshalbleiter genutzt und kommt auch in dieser Arbeit als Kern der Quantum Dots zum Einsatz.

Anders als bei den reinen Kern Quantum Dots existiert eine Vielzahl von Quantum Dots, bei denen weitere anorganische Strukturen aus Verbindungshalbleitern als Hülle an den Kern aufgebracht werden [29]. Dabei kann die Anzahl sowie die Form der Hülle variieren, welches beispielhaft in Abbildung 3.8 für QDs mit einfacher und doppelter Hülle sowie mit elongierter Hülle dargestellt ist.

Abbildung 3.8: Schematische Darstellung von QDs mit Hülle unterschiedlicher Anzahl und Form

Für CdSe QDs werden am häufigsten Zinksulfid- (ZnS) und CdS-Verbindungshalbleiter als Hülle verwendet. Diese Materialkombinationen werden auch in dieser Arbeit verwendet.

Um eine Löslichkeit der QDs in verschiedenen Lösemitteln zu gewährleisten, werden auf der Oberfläche verschiedene organische Moleküle (Liganden) appliziert. Dabei existieren auch Quantum Dots ohne Hülle bei dem die Liganden direkt auf dem Kern aufgebracht sind. Die Liganden verhindern zusätzlich eine ungewollte Anhaftung der Quantum Dots untereinander, so dass sich diese ohne Agglomeration frei in der Dispersion bewegen können. Für CdSe QDs kommen meist Trioctylphosphinoxid (TOPO), Hexadecylamin (HDA) oder Oleyamin als organische Moleküle zum Einsatz. Dabei können auch unterschiedliche organische Moleküle an einem Quantum Dot angebracht sein.

3.1.4 Kommerziell erhältliche Quantum Dots

Es gibt eine Reihe von Distributoren, welche Quantum Dots in unterschiedlichen Konfigurationen hinsichtlich Materialzusammensetzung, Anzahl an Hüllen und Art der Liganden für unterschiedliche Lösungsmittel anbieten. Dazu zählen z. B.:

- Sigma-Aldrich Chemie GmbH,
- Strem Chemicals Inc. und
- PlasmaChem GmbH.

Die für diese Arbeit verwendeten Quantum Dots wurden dabei hauptsächlich von der Sigma-Aldrich GmbH und der Strem Chemicals Incorporation bezogen. Tabelle 1 gibt beispielhaft einen Überblick der kommerziell erhältlichen Quantum Dots beider Distributoren. Hierbei sei besonders auf die CdSe/CdS Quantum Dots mit elongierter Hülle hingewiesen, da diese eine besonders hohe Quantenausbeute von $> 60\%$ aufweisen. Dadurch wird eine deutlich höhere Intensität der Photolumineszenz erreicht als bei anderen Arten von Quantum Dots. Gerade bei den CdSe Kern Quantum Dots ohne Hülle ist die Quantenausbeute, aufgrund der schwachen Absättigung der Oberfläche mit organischen Molekülen, sehr gering [40]. Die emittierten Farben der QDs überdecken nahezu das komplette sichtbare Spektrum von türkisblau bis in den roten Wellenlängenbereich. Für die Arbeit wurden für die Vergleichbarkeit Wellenlängen um die 600 nm genutzt, da diese für alle QD-Arten verfügbar sind.

Tabelle 1: Auswahl an kommerziell erhältlichen QDs

<i>Distributor</i>	<i>Zusammensetzung</i>	<i>Ligand</i>	<i>Lösemittel</i>	<i>Wellenlängen</i>	<i>Quanten- ausbeute</i>
Strem Chemicals, Inc.	CdSe	Oleyamine	Hexan	525 nm – 625 nm	> 10 %
	CdSe/ZnS	ODA, Polymer / PEG	Pulverform, Wasser	520 nm - 630 nm	> 50 %
	CdSe/CdS (elongiert)	-	Hexan	560 nm – 620 nm	> 60 %
	CdSe/ZnSe/ZnS	HDA	Hexan	525 nm – 625 nm	> 30 % - 40 %
Sigma- Aldrich Chemie GmbH	CdSe	HDA	Toluol	560 nm – 520 nm	k. A.
	CdSe/ZnS	HDA/TOPO	Toluol	480 nm – 610 nm	> 30 %
	CdSe/ZnS	ODA	Pulverform	520 nm – 630 nm	> 50 %
	InP/ZnS	Oleyamine	Toluol	530 nm – 650 nm	~ 25 %

Des Weiteren zeigt Tabelle 2 die entsprechenden Kennwerte der QDs (CdSe/CdS 620 nm, Strem Chemicals), welche hauptsächlich für diese Arbeit verwendet wurden. Durch die elongierte Hülle besitzen sie neben der hohen Quantenausbeute auch eine hohe Photo- und Thermostabilität, welches für das Sensorsystem von entscheidender Bedeutung ist.

Tabelle 2: Kennwerte für CdSe/CdS CAnDots Series A Plus

Emissionsmaximum in nm [31]	620
Bandlücke in eV [31]	2,0
Halbwertsbreite in nm [31]	< 35 nm
Durchmesser in nm [31]	3 - 5
Länge in nm [31]	15 - 20
HOMO in eV (CdSe) [41]	5,5
LUMO in eV (CdSe) [41]	3,5

3.2 Mechanismen zur Beeinflussung der Photolumineszenz

Wie schon in Abschnitt 3.1.2 angedeutet, ist das Emissionsspektrum der Quantum Dots keine konstante und absolute Größe, sondern wird durch verschiedene Mechanismen beeinflusst. Mechanismen und Einflussfaktoren, die zur Abnahme der Intensität der Photolumineszenz (engl. quenching) führen, sind dabei in verschiedenen Experimenten untersucht worden und sind auch heute noch Forschungsgegenstand.

Dazu zählen u. a. Ionisation der QDs durch Ladungsträgerinjektion [36, 42, 43], Ionisation des Exzitons durch ein elektrisches Feld [37, 43, 44, 45], Photoionisation durch Bestrahlung mit Licht [46], Reduzierung der Anzahl strahlender Rekombinationen durch magnetische Felder [47], Änderung der Passivierungseigenschaften organischer Moleküle durch Temperatureinfluss [48] und Beeinflussung durch Oberflächenplasmonen nahegelegener metallischer Nanostrukturen [49].

Die gezielte Beeinflussung der Photolumineszenz durch elektrische Größen bildet den Hauptbestandteil des zu realisierenden Sensorsystems und somit dieser Arbeit. In diesem Abschnitt werden daher die beiden wichtigsten Mechanismen näher beschrieben, welche eine gezielte Reduzierung der Intensität der Photolumineszenz herbeiführen. Diese sind:

- Ladungsträgerinjektion in den Quantum Dot Kern und
- feldinduzierte Ionisation des Exzitons.

3.2.1 Ladungsträgerinjektion in den QD Kern

Der wichtigste Mechanismus für das Sensorsystem ist die Ladungsträgerinjektion in den QD Kern. Dabei wird zunächst über ein äußeres elektrisches Feld ein zusätzlicher Ladungsträger in den QD Kern injiziert. Der anschließende AUGER Prozess bewirkt eine Reduzierung der PL Intensität der QDs [42, 50, 37].

Befindet sich ein zusätzlicher delokalisierte Ladungsträger innerhalb des QD Kerns, wird die frei werdende Energie bei der Rekombination des Exzitons an den zusätzlichen Ladungsträger abgegeben und nicht emittiert. In Abbildung 3.9 ist dies für ein zusätzliches Elektron im Leitungsband des Quantum Dot Kerns dargestellt. Nach der Rekombination des Exzitons (1), der Abgabe der frei werdenden Energie an den zusätzlich im QD Kern befindlichen Ladungsträger (2), wird dieser in einen höheren Energiezustand angehoben (3). Anschließend erfolgt eine Relaxation des Elektrons auf das Minimum des Leitungsbandes mit Hilfe thermischer Wechselwirkung mit dem Kristallgitter (4) [51].

Abbildung 3.9: AUGER Prozess mit thermischer Relaxation durch ein zusätzliches Elektron im QD Kern

3.2.2 Feldinduzierte Ionisation des Exzitons

Bei der feldinduzierten Ionisierung des Exzitons verhindert ein äußeres elektrisches Feld eine strahlende Rekombination der Ladungsträger des Exzitons. Wird ein Photon im QD Kern absorbiert und es entsteht ein Exziton, können Ladungsträger aufgrund eines äußeren elektrischen Feldes mit ausreichend hoher Feldstärke E_z die Potenzialtopfbarriere überwinden (Abbildung 3.10) [52]. Es erfolgt eine Abtrennung (Dissoziation) eines der beiden Ladungsträger (Loch oder Elektron) des Exzitons [53, 54]. Bei der erneuten Rekombination nachfolgender Exzitonen wird, aufgrund des zusätzlichen Ladungsträgers im QD Kern, kein Photon emittiert (AUGER Prozess).

Abbildung 3.10: Abtrennung der Ladungsträger des Exzitons durch äußeres elektrisches Feld E_z (Bandkantenverkipfung nicht dargestellt)

3.2.3 Weitere Mechanismen

Neben der Ladungsträgerinjektion in den QD Kern und der feldinduzierten Ionisation des Exzitons, gibt es eine Reihe weiterer Mechanismen, welche eine Änderung der Photolumineszenz herbeiführen.

Dazu zählt unter anderem die Ionisierung der QDs durch Bestrahlung mit Licht, bei der das QD vom Zustand hell zu dunkel wechselt. Bei dieser Photoionisation ist die absorbierte Energie so groß (1), dass der angehobene Ladungsträger (2) die Potenzialbarrieren überwinden und somit den QD Kern verlassen kann (3) (Abbildung 3.11 links).

Abbildung 3.11: Photoionisierung des QD Kerns (links) und Deionisierung durch AUGER Prozess (rechts)

Des Weiteren besteht die Möglichkeit, dass der angehobene Ladungsträger (3) einen hochenergetischen Zustand durch den Energieübertrag (2) der Ladungsträger eines Exzitons erreicht und dadurch den QD Kern verlassen kann (4) (Abbildung 3.11 rechts) [51]. Dabei wechselt der Zustand des QDs von dunkel zu hell.

Generell erhöht ein äußeres elektrisches Feld auch die Wahrscheinlichkeit, dass der Ladungsträger den QD Kern verlassen kann. So wie auch beim AUGER Prozess. Dabei kann ein äußeres elektrisches Feld mit entsprechend hoher Feldstärke dazu führen, dass die thermische Relaxation des Ladungsträgers verhindert wird und dieser den QD Kern verlässt (Abbildung 3.12).

Abbildung 3.12: Deionisierung eines QD Kerns durch elektrisches Feld

Weiterhin werden in der Literatur Prozesse beschrieben, bei denen sich zwei oder mehrere Elektron-Loch-Paare im QD Kern befinden. Rekombinieren die Ladungsträger eines Exzitons, kann die dabei entstehende Energie auf die Ladungsträger eines anderen im Kern befindlichen Exzitons übertragen werden. Das kann dazu führen, dass ein Ladungsträger des Exzitons die Potenzialtopfbarriere überwindet. Die Folge ist wiederum ein zusätzlicher Ladungsträger im QD Kern und führt über den AUGER Prozess zur nicht-strahlenden Rekombination nachfolgender Exzitonen. Hierbei wechselt der Zustand des QDs von hell zu dunkel. [55, 56, 57, 58]

Ein weiterer Effekt, welcher die Photolumineszenz beeinflusst, ist der sogenannte „beschränkte“ Stark-Effekt (engl. Quantum-confined Stark effect (QCSE)). Dabei wirken die elektrostatischen Kräfte eines lokalen elektrischen Feldes auf die Ladungsträger des Exzitons und führen so zu einer Verschiebung des Emissionsmaximums der Photolumineszenz von Quantum Dots in Richtung höherer Wellenlängen [59, 60, 53]. Außerdem erhöht sich die Lebensdauer der Exzitonen im QD Kern, wodurch ebenfalls eine Reduzierung der Photolumineszenz stattfindet [61, 62, 63]. Da eine Reduzierung der PL nur so lange wirkt wie das elektrische Feld vorhanden ist, ergibt sich für diesen Mechanismus keinerlei Speicherzeit. Daher ist dieser Mechanismus für das Sensorsystem nicht nutzbar.

Der Förster-Resonanzenergietransfer (FRET) ist ein weiterer Mechanismus, welcher zu einer nichtstrahlenden Rekombination des Exzitons führen kann. Dieser Effekt wurde von Theodor Förster im Jahre 1948 als ein strahlungsloser Energieübertrag von einem Fluorophor (Donator) auf einem anderen Fluorophor (Akzeptor) beschrieben [64]. Befindet sich Donator und Akzeptor in einem Abstand im Bereich des Förster-Radius zueinander, wird die Energie mittels Dipol-Dipol-Wechselwirkung von Donator auf den Akzeptor übertragen [65]. Auch für Quantum Dots gibt es eine Vielzahl von Untersuchungen, bei denen ein Energieübertrag mittels Förster-Resonanzenergietransfer stattfindet. Dabei kann die Energie von QD auf QD [66], von QD auf Molekül bzw. Polymer [67, 68, 69] und von QD auf Metallpartikel [70] übertragen werden.

3.3 Ladungsträgertransportschichten

Um einen Transport von Ladungsträgern zu den QDs zu gewährleisten, werden organische Halbleitermaterialien eingesetzt. Diese sogenannten Ladungsträgertransportschichten (engl. charge transport layer (CTL)) erfüllen dabei mehrere Funktionen. Zum einen bilden sie das Matrixmaterial, wodurch eine mechanisch gebundene Struktur des

Schichtsystems zusammen mit den Quantum Dots und den Elektroden erzielt wird. Zum anderen bestimmen CTL, welche Ladungsträgerart und mit welcher Mobilität die Ladungsträger im Schichtsystem transportiert werden können. Man unterscheidet daher zwischen einer Lochleitungsschicht (engl. hole transport layer (HTL)), bei denen bevorzugt Löcher zum Ladungstransport beitragen und einer Elektronenleitungsschicht (engl. electron transport layer (ETL)), bei denen bevorzugt Elektronen zum Ladungstransport beitragen. [71]

Ein weiteres charakteristisches Merkmal der organischen Halbleiter besteht darin, dass eine Vielzahl dieser Materialien aus der flüssigen oder gasförmigen Phase zu dünnen Schichten verarbeitet werden und auf eine Vielzahl von Substraten aufgebracht werden können. Dadurch ist insbesondere auch eine Abscheidung auf flexiblen Substraten möglich, wodurch selbst ein flexibles Schichtsystem realisiert werden kann. [72]

Die organischen Halbleiter bestehen entweder aus niedermolekularen Materialien oder aus Polymerketten mit einem konjugierten π -Elektronensystem. Dabei existieren nicht nur Einfach-, sondern auch Doppel- und Dreifachbindungen zwischen den C-Atomen des Kohlenwasserstoffs. Das einfachste Beispiel hierfür ist Ethen, welches in Abbildung 3.13 dargestellt ist. [72]

Abbildung 3.13: Konjugiertes π -Elektronensystem mit σ - und π -Bindung von Ethen (links) sowie das dazugehörige Energieniveauschema (rechts) nach [72]

Die charakteristischen Halbleitereigenschaften des konjugierten π -Elektronensystems ergeben sich dadurch, dass die π -Bindung schwächer ist als die σ -Bindung. Dadurch ist die Energielücke zwischen HOMO und LUMO bei ungesättigten kleiner als bei gesättigten Kohlenwasserstoffen. Durch Verwendung anderer Heteroatome, wie z. B. Stickstoff, Schwefel, Sauerstoff oder Fluor, verändert sich die Ausdehnung des konjugierten π -Elektronensystems, wodurch sich auch die Energielücke gezielt anpassen lässt. Der niedrigste optische Übergang ist die Anregung eines Elektrons aus dem besetzten π -Orbital in das unbesetzte π^* -Orbital. Es entsteht ein Exziton (Frenkel-Exziton), welches im Gegensatz zu anorganischen Halbleitern stark gebunden ist. [72]

Eine Reihe von Mechanismen sorgt nun dafür, dass die Ladungsträgermobilitäten um einige Größenordnungen niedriger liegen als bei anorganischen Materialien, wie z. B. Silizium. Ein Mechanismus, der für eine verminderte Ladungsträgermobilität sorgt, ist der sogenannte Hopping-Transport. Damit frei bewegliche Ladungsträger entstehen, muss ein elektrisches Feld positive und negative Ladungen in einem Abstand voneinander trennen, welcher größer ist als der Coulomb-Radius. Die dabei entstandenen frei beweglichen Ladungsträger bewegen sich durch inkohärentes Hüpfen von einem Molekül bzw. einer Polymerkette zur nächsten und sorgen so für eine geringere Ladungsträgermobilität. Weiterhin weisen organische Halbleiter, aufgrund der schwachen van-der-Waals-Bindungen gegenüber anorganischen Halbleitern, Gitterschwingungen höherer Amplitude auf, wodurch eine höhere Streuung der Ladungsträger verursacht wird. Zusätzlich sorgen Polarisierungseffekte durch Ladungen in der Umgebung für vergleichsweise hohe effektive Massen der Ladungsträger im organischen Halbleitermaterial. Je nach Ordnungsgrad liegen daher die Ladungsträgermobilitäten für organische Materialien bei Raumtemperatur im Bereich von $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. [72, 73, 74] Abbildung 3.14 gibt einen Überblick über die Ladungsträgermobilitäten von organischen Materialien je nach Ordnungsgrad im Vergleich zu dem anorganischen Material Silizium. [72]

Die für diese Arbeit verwendeten organischen Halbleitermaterialien umfassen

- Poly(N-vinylkarbazol) (PVK),
- N,N,N',N'-Tetrakis(3-methylphenyl)-3,3'-dimethylbenzidin (HMTPD) sowie
- Poly(3,4-ethyldioxythiophen)-poly(styrolsulfonat) (PEDOT:PSS)

und werden im Folgenden näher erläutert.

Abbildung 3.14: Ladungsträgerbeweglichkeit von organischen Halbleitern und Silizium nach [72]

3.3.1 Poly(N-vinylkarbazol)

Das organisch halbleitende Polymer PVK wurde im Jahre 1940 im Werk Ludwigshafen von der damaligen IG-Farben-Industrie entwickelt [75]. Anders als bei anderen organischen Halbleitern, befindet sich das π -Elektronensystem in den Karbazol-Seitengruppen des photoleitfähigen Polymers (Abbildung 3.15 links) [76].

Abbildung 3.15: Strukturformel von Poly(N-vinylkarbazol) (PVK) mit Karbazol-Seitengruppen (links) und Darstellung des Ladungsträgertransports über Karbazol-Kation (rechts) nach [76]

Der Ladungsträgertransport erfolgt, indem durch ausreichend thermische und elektrische Energie ein Elektron von einer Karbazol-Gruppe zu einer benachbarten Karbazol-Gruppe hüpft. Die lokalisierten Ladungsträger in PVK sind die Karbazol-Kationen. Bewegt sich ein Elektron von einer Karbazol-Gruppe zu diesem Karbazol-Kation, wird dieses ausgeglichen und ein benachbartes Monomer wird zum Karbazol-Kation. Auf diese Art und Weise bewegt sich ein Defektelektron (Loch) von einer Karbazol-Gruppe zur nächsten, wodurch effektiv positive Ladungen transportiert werden. PVK zählt daher zu den p-leitenden organischen Halbleitern mit Löcher als Majoritätsladungsträgern. [76]

Die Beweglichkeit der Löcher ist gering und liegt im Bereich von $4,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [77]. Die Energieniveaus liegen für das HOMO bei 5,8 eV und für das LUMO bei 2,2 eV [78].

3.3.2 N,N,N',N'-Tetrakis(3-methylphenyl)-3,3'-dimethylbenzidin

Im Gegensatz zum PVK gehört HMTPD zur niedermolekularen Stoffklasse. Es besteht somit nicht aus längeren Ketten, wie bei einem Polymer, sondern ist ein halbleitendes organische Molekül mit der Summenformel $\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{N}_2$ (Abbildung 3.16).

Abbildung 3.16: Strukturformel von N,N,N',N'-Tetrakis(3-methylphenyl)-3,3'-dimethylbenzidin

Durch das Abscheiden einer Vielzahl dieser Moleküle entsteht ein Verbund, bei denen Defektelektronen als Majoritätsladungsträger auftreten. Es gehört somit ebenfalls zu den Lochleiterschichten. Die Beweglichkeit der Löcher liegt höher als bei PVK und beträgt $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [79]. Die Energieniveaus sind mit denen von PVK vergleichbar und betragen für das HOMO 5,6 eV und für das LUMO 2,3 eV [80].

3.3.3 Poly(3,4-ethyldioxythiophen)-poly(styrolsulfonat)

Poly(3,4-ethyldioxythiophen) (PEDOT) ist ein elektrisch leitfähiges Polymer und wurde schon Anfang der 80er Jahre von dem Unternehmen Bayer AG entwickelt. Neben sehr interessanten Eigenschaften, wie hoher Leitfähigkeit (200 S/cm) und hoher Transparenz bei dünnen Schichtdicken, ist die Löslichkeit des Polymers jedoch sehr gering. Durch die Zugabe des Polyelektrolyten Poly(styrolsulfonat) (PSS) wird eine Wasserlöslichkeit des Gemisches aus PEDOT:PSS erreicht. [81]

Aufgrund der guten elektrischen Leitfähigkeit mit einer hohen optischen Transparenz von PEDOT:PSS, wird dieses weltweit in verschiedenen optoelektronischen Bauteilen, wie z. B. Solarzellen, Licht-emittierende Dioden (LEDs) und elektrochromen Displays genutzt [82].

Abbildung 3.17 zeigt einen Ausschnitt der Strukturformel von PEDOT:PSS. Dabei trägt PEDOT eine positive und PSS eine negative Ladung. Dies ermöglicht dass der Ladungsträgertransport gewährleistet wird [81].

Abbildung 3.17: Ausschnitt der Strukturformel von Poly(3,4-ethylenedioxythiophen)-poly(styrolsulfonat) (PEDOT:PSS)

Beim Ladungstransport in PEDOT:PSS sind vorwiegend Löcher beteiligt. Es gehört daher zu der Klasse der Lochleiterschichten [83]. Je nach Anteil zwischen PEDOT und PSS variieren die Leitfähigkeit und die Ladungsträgermobilität der Löcher. Beispielsweise ergibt sich für ein Verhältnis von 1:2,5 (PEDOT:PSS) eine Leitfähigkeit von 1000 S/cm mit einer sehr hohen Lochmobilität von $20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [83]. Elektronen hingegen tragen kaum zum Ladungsträgertransport bei. Werden Elektronen in PEDOT:PSS injiziert, rekombinieren die Elektronen am PEDOT. Dies führt zu einer Erhöhung des Widerstandes von PEDOT:PSS [83, 84]. In der Literatur wird das Energieniveau für das LUMO bei 3,3 eV angegeben [85, 86]. Weiterhin dient PEDOT:PSS, meist in Kombination mit Indiumzinnoxid (engl. indium tin oxide (ITO)), als Lochinjektionsschicht (engl. hole injection layer (HIL)). Dadurch wird eine verbesserte elektrische Verbindung und Lochinjektion zwischen transparenter ITO-Elektrode und angrenzender Lochtransport-schicht erreicht [87, 88]. Für die Energieniveaus für HOMO sind in der Literatur unterschiedliche Angaben zu finden. Das liegt zum einen an den unterschiedlichen Zusammensetzungen des verwendeten PEDOT:PSS Polymers und zum anderen auch an der Messmethodik. In [89] wurde festgestellt, dass sich beim spin coating von PEDOT:PSS vorwiegend eine isolierende PSS Schicht auf der Oberfläche abgelagert und dadurch der Wert für das HOMO höher liegt. Durch Sputtern der Oberfläche kann diese

Schicht entfernt werden, wodurch sich der Wert für das HOMO von 5,13 eV (vorwiegend PSS) auf 4,75 eV (Gemisch aus PEDOT:PSS) ändert. Dieser Wert liegt nahe der Fermienergie E_F von hochdotiertem p-type PEDOT mit ca. 4,5 eV [89, 90]. Durch verschiedene Oberflächenbehandlungen lassen sich so auch gezielte Energieniveaus für das HOMO in Kombination von PEDOT:PSS mit angrenzenden Materialien erreichen [91].

3.4 Lithiumfluorid als elektrischer Isolator

Lithiumfluorid (LiF) ist das Lithiumsalz der Fluorwasserstoffsäure und beeinflusst je nach Schichtdicke das elektrische Verhalten im Schichtsystem. Beispielweise kann bei geringeren Schichtdicken (bis ca. 5 nm) eine Kombination aus LiF mit ITO und PEDOT:PSS zu verbesserten Lochinjektionseigenschaften führen [92]. Bei höheren Schichtdicken wird LiF, nicht zuletzt aufgrund der hohen Bandlücke von ca. 12 eV, als exzellenter elektrischer Isolator beschrieben [93, 94]. Beispielsweise dienen 20 nm dicke Lithiumfluoridschichten dazu, dass bei einer organischen Leuchtdiode mit Wechselspannungsbetrieb keine externen Ladungsträger von den Elektroden in das Schichtsystem injiziert werden können [93]. Dabei kann LiF vorwiegend durch physikalische Gasphasenabscheidung, wie z. B. thermisches Verdampfen, abgeschieden werden. Thermisch verdampftes LiF bildet dabei generell polykristalline Strukturen, wobei die Struktur und Form sowie die optischen Eigenschaften der Schichten vom Substrat und den Abscheidungsparametern abhängen [95]. Beispielsweise führen geringere Abscheideraten (ca. 0,001 nm/s) zu dichteren Strukturen und damit zu geringeren Stromdichten [93]. Zusätzlich besitzt LiF eine geringe Löslichkeit in Wasser. Diese liegt bei Raumtemperatur etwa bei 0,132 Gew.-% [96].

3.5 Modellsysteme

Damit die Intensität der Photolumineszenz reduziert werden kann, muss ein Ladungsträger gezielt in den QD Kern injiziert werden. Damit dies realisiert werden kann, müssen sich die Quantum Dots zusammen mit anderen benötigten Materialien zwischen zwei Elektroden befinden. Davon muss mindestens eine Elektrode transparent sein, um die QDs mit hochfrequentem Licht anzuregen. Ebenso sollte die Elektrode ein transparentes Verhalten für die emittierten Photonen aufweisen.

Im Folgenden werden skizzenhaft drei Ansätze beschrieben, welche eine mögliche Injektion von Ladungsträgern in dem QD Kern gewährleisten. Dabei wird vorrangig auf

die mögliche Ladungsträgerinjektion über die Elektroden eingegangen und auf die Betrachtung der Ladungsträgerabtrennung des Exzitons durch elektrische Felder bei Beleuchtung vorerst verzichtet. Diese wird in einem späteren Kapitel näher betrachtet.

3.5.1 Einbettung der QDs in organische Lochtransportschichten

Eine mögliche Variante ist, die Quantum Dots in organische Lochtransportschichten einzubetten. In Abbildung 3.18 (links) ist der Querschnitt eines solchen Schichtstapels dargestellt. Dabei befinden sich die organische Lochtransportschicht und die QDs zwischen den beiden Elektroden E1 und E2, wobei der HTL ober- und unterhalb der QDs ein und dasselbe Material darstellt. Das zugehörige Banddiagramm ist skizzenhaft in Abbildung 3.18 (rechts) für unterschiedliche Fermienergien der Elektroden E1 und E2 dargestellt. Auf den Einfluss der Hülle der Quantum Dots wurde dabei zur besseren Darstellung verzichtet. Aufgrund der geringen Energiedifferenz zwischen der Fermienergie von Elektrode E2 und dem HOMO-Level der Lochtransportschicht, ist ein geringer Energieeintrag notwendig, damit über das Valenzband Löcher in den QD Kern injiziert werden können. Dadurch befindet sich ein zusätzlicher Ladungsträger im QD Kern und durch den AUGER Prozess wird kein Photon emittiert. Hingegen ist die Injektion von Löchern über die Elektrode E1 sehr unwahrscheinlich bzw. benötigt einen höheren Energieeintrag, da hier eine höhere Energiedifferenz zum HOMO-Level des HTLs existiert. Die Injektion von Elektronen ist in diesem Ansatz sehr unwahrscheinlich, da hier die Energiedifferenz zwischen Fermienergie der beiden Elektroden und dem LUMO-Level des HTLs sehr groß ist. Hinzu kommt die sehr geringe Elektronenmobilität von Lochtransportschichten, welche zusätzlich die Wahrscheinlichkeit der Elektroneninjektion reduziert.

Abbildung 3.18: Querschnitt eines Schichtstapels mit eingebetteten QDs (links) und zugehöriges Banddiagramm (rechts)

3.5.2 QDs zwischen Elektrode und organischer Lochtransportschicht

Ein weiterer Ansatz ist eine unsymmetrische Anordnung der organischen Lochtransportschicht, den QDs und den Elektroden E1 und E2. Die QDs befinden sich dabei

zwischen der Elektrode E1 und der Lochtransportschicht (Abbildung 3.19 links). Das zugehörige Banddiagramm in Abbildung 3.19 rechts zeigt, dass auch hier über die Elektrode E2, aufgrund der geringen Energiedifferenz, Löcher mit geringem Energieeintrag in den QD Kern injiziert werden können. Aufgrund des fehlenden HTLs zwischen Elektrode E1 und den QDs besteht, im Gegensatz zu dem Schichtstapel mit eingebetteten QDs, eine höhere Wahrscheinlichkeit, dass auch Elektronen in den QD Kern gelangen. Die fehlende Barriere sowie die nun entstandene geringere Energiedifferenz zwischen Elektrode E1 und dem LUMO-Level der QDs erhöhen die Wahrscheinlichkeit für die Elektroneninjektion. Aufgrund der größeren Energiedifferenz zwischen Elektrode E1 und dem HOMO-Level der QDs ist eine Lochinjektion unwahrscheinlich und nur mit größerem Energieeintrag möglich.

Abbildung 3.19: Querschnitt eines Schichtstapels, bei dem die QDs sich direkt an einer Elektrode befinden (links) und zugehöriges Banddiagramm (rechts)

3.5.3 QDs zwischen Elektrode und Nichtleiter

Eine weitere Möglichkeit Ladungsträger in den QD Kern zu injizieren, besteht in der Nutzung eines Nichtleiters mit hoher Bandlücke im Schichtstapel. Dabei befinden sich die QDs, wie schon beim unsymmetrischen Schichtstapel, direkt an der Elektrode E1. Zwischen den QDs und der Elektrode E2 befindet sich ein elektrisch nicht leitendes Material (Abbildung 3.20 links). Das zugehörige Banddiagramm ist in Abbildung 3.20 rechts dargestellt.

Abbildung 3.20: Querschnitt eines Schichtstapels, bei dem die QDs zwischen einer Elektrode und einem Nichtleiter befinden (links) und zugehöriges Banddiagramm (rechts)

Bei diesem Ansatz kann, aufgrund des Nichtleiters, keine Ladungsträgerinjektion über die Elektrode E2 stattfinden. Weder Elektronen noch Löcher können über diese Elektrode in den QD Kern gelangen. Hingegen können Elektronen über die Elektrode E1 mit weniger Energieeintrag in den QD Kern injiziert werden als Löcher über das Valenzband. Aufgrund des Nichtleiters stellt dieser Ansatz eine Art Kondensator dar, wodurch Ladungen länger im QD gespeichert werden könnten.

4 Experimentelle Vorgehensweise

4.1 Layout und Kontaktierung von Teststrukturen

Ausgangspunkt eines Schichtsystems bildet das Substrat, auf dem nachfolgend alle weiteren Schichten, wie Elektrode E1 und E2 sowie Matrixmaterial zusammen mit den QDs prozessiert werden (Abbildung 4.1).

Abbildung 4.1: Darstellung der einzelnen Schichten der Teststruktur

Als Substratmaterial wurden Gläser sowie Folien aus Polyethylenterephthalat (PET) genutzt. Die Gläser (VWR, ECN 631-1550) mit einer Dicke von 1 mm wurden zu Quadraten mit einer Kantenlänge von 25 mm geschnitten. Im Gegensatz zu den PET-Folien haben die Gläser den Vorteil, dass sie bei der Prozessierung weniger anfällig gegenüber Verbiegung sind. Dadurch ist eine etwas homogenere Schichtqualität beim spin coating Prozess zu erwarten. Um das gesamte Schichtsystem mechanisch flexibel zu gestalten, muss das Substrat ebenso mechanisch flexibel sein. Dafür wurden quadratische 100 μm dicke PET-Folien (Melinex®, 401 CW) mit einer Kantenlänge von 25 mm genutzt.

Bei der Wahl der Elektroden E1 und E2 gibt es drei Möglichkeiten. Entweder die untere Elektrode E1 oder die obere Elektrode E2 oder beide Elektroden besitzen ein transparentes Verhalten für die Einkopplung des Anregungslichtes und Auskopplung der PL (vgl. Abbildung 4.1).

Um möglichst viele Messergebnisse mit einer Probe sammeln zu können, werden mehrere Elektroden auf einem Substrat angeordnet. Eine typische Struktur mit vier unteren Elektroden E1 und einer oberen Elektrode E2 ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Dabei ergeben sich mehrere Kreuzungspunkte bei denen sich das Matrixmaterial zusammen mit den QDs zwischen den beiden Elektroden befindet und so das Schichtsystem näher charakterisiert werden kann. Weitere Layouts für Elektrodenstrukturen sind im Anhang A dargestellt.

Abbildung 4.2: Strukturierung der Elektroden auf einem quadratischen Substrat mit 25 mm Kantenlänge

Für eine zerstörungsfreie Kontaktierung der einzelnen Elektroden des Schichtsystems wurden verschiedene Halterungen auf Basis von Leiterplattenmaterial (FR4) hergestellt. Dadurch wird zum einen eine mechanische Fixierung der Probe im Messaufbau sichergestellt sowie ein zerstörungsfreies Wechseln der zu kontaktierenden Leiterbahnen mittels Kurzschlussbrücke (Jumper). In Abbildung 4.3 ist das Layout mit Top- und Bottom-Layer für Kupfer sowie die Umsetzung des gesamten Halters dargestellt. Die vollständigen Layouts der unterschiedlichen Leiterplatten des Halters sowie eine Beschreibung sind in Anhang B dargestellt.

Abbildung 4.3: Halter zum Kontaktieren der Teststrukturen. Links: Layout mit Top- und Bottom-Layer. Rechts: Umsetzung auf Basis von Leiterplattenmaterial.

4.2 Verfahren zur Herstellung dünner Schichten

Für die Prozessierung der einzelnen Schichten des gesamten Schichtsystems werden verschiedene Verfahren benötigt. Dazu zählen vor allem die physikalische Gasphasenabscheidung und die Rotationsbeschichtung. Beide Verfahren werden im Folgenden näher erläutert und es werden entsprechende Herstellungsparameter aufgezeigt.

4.2.1 Physikalische Gasphasenabscheidung

Bei der physikalischen Gasphasenabscheidung (engl. physical vapour deposition (PVD)) handelt es sich um ein Vakuumbeschichtungsverfahren. Durch Überführung eines Festkörpers in die Gasphase können dünne Schichten im Nanometerbereich abgeschieden werden. Die Schichtqualität zeichnet sich dabei insbesondere durch eine hohe Reinheit und Reproduzierbarkeit aus [97].

Zur physikalischen Gasphasenabscheidung zählen hauptsächlich folgende Technologien sowie reaktive Varianten dieser Prozesse:

- Kathodenzerstäubung (Sputtern),
- Verdampfungsverfahren,
- Ionenplattieren.

Allen diesen Technologien ist gemeinsam, dass zunächst eine Dampferzeugung, meist in einer evakuierten Kammer, der schichtbildenden Teilchen erfolgt. Anschließend findet der Dampftransport von der Teilchenquelle durch die verdünnte Gasatmosphäre statt. Schließlich kommt es zur Adsorption, Schichtbildung und Schichtwachstum auf dem Substrat. [98]

Die für die Arbeit benutzen PVD-Prozesse sind Kathodenzerstäubung und Verdampfungsverfahren und werden daher im Folgenden näher erläutert.

Kathodenzerstäubung (Sputtern)

Die Kathodenzerstäubung (Sputtern) ist ein physikalischer Prozess, bei dem durch Ionenbeschuss des Targets, Material auf einem Substrat gezielt abgeschieden werden kann.

Dabei handelt es sich um einen Vakuumprozess, welcher in einer dafür vorgesehenen Kammer abläuft (Abbildung 4.4). Nach der Evakuierung der Kammer durch eine Vakuumpumpe wird ein Prozessgas eingeleitet (meist Argon). Die Ionisierung des Prozessgases erfolgt dabei durch ein elektrisches Feld zwischen der negativ geladenen Kathode und der positiv geladenen Anode. Die ionisierten Atome (Ar^+) werden dabei in Richtung des Targets beschleunigt (1) und schlagen Atome und Atomcluster (2) aus dem Material heraus. Abschließend erfolgt eine Anlagerung des Materials auf dem Substrat, welches sich an der Anode befindet (3).

Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der Kammer und des Ablaufs des Magnetron-Sputterns

Je nachdem, welche Eigenschaften an den Prozess oder an die Schichtqualität gestellt werden, gibt es verschiedene Grundformen des Sputterns. Dazu zählen z. B. DC-Sputtern, HF-Sputtern, Ionenstrahlsputtern, reaktives Sputtern und Magnetronsputtern. Letzteres wurde dazu verwendet um 100 nm dicke Aluminiumelektroden auf die Glas- und PET Substrate abzuschneiden. Der Vorteil des Verfahrens besteht darin, dass durch die Anordnung von Magneten oberhalb der Kathode eine höhere Abscheiderate erzielt werden kann als bei anderen Sputterverfahren. [98] [99] [100]

Die Überlagerung der elektrischen Felder mit den magnetischen Feldern bewirkt eine schraubenförmige Bewegung der Ladungsträger und erhöht die Elektronenkonzentration an der Targetoberfläche. Dadurch werden in diesem Bereich vermehrt Gasatome ionisiert, so dass wiederum mehr Material aus dem Target herausgeschlagen werden kann. [101]

Verdampfungsverfahren

Je nach Art der Überführung des Ausgangsmaterials in die Gasphase, wird zwischen verschiedenen Arten von Verdampfungsverfahren unterschieden. Dazu zählen u. a. das Elektronstrahl-, Laserstrahl-, Lichtbogenverdampfen, die Molekularstrahlepitaxie und das thermische Verdampfen. Letzteres wurde genutzt, um organische und anorganische Moleküle auf verschiedenen Substraten abzuschneiden und wird im Folgenden näher beschrieben.

Wie auch beim Kathodenzerstäuben wird der Verdampfungsprozess durch eine Kammer mit Unterdruck ermöglicht. Die Kammer (UNIVEX 350 G, Leybold GmbH) befindet sich in einem System von M. Braun Inertgas-Systeme GmbH mit zwei Handschuhkästen (Glovebox MB 200 B und Glovebox UNIlab pro). Das Arbeitsgas des gesamten Gloveboxsystems besteht aus Stickstoff, welche die Materialien, Proben und auch die Aufdampfkammer vor der Kontaminierung mit Wasser- und Sauerstoff schützt.

Anders als beim Kathodenzerstäuben befindet sich das Ausgangsmaterial auf einem Heizelement am Boden der evakuierten Aufdampfkammer (Abbildung 4.5). Durch Erhitzen des Ausgangsmaterials wird dieses in die Gasphase überführt und breitet sich innerhalb der Kammer in Richtung Substrat aus.

Abbildung 4.5: Schematische Darstellung des thermischen Verdampfens in einer evakuierten Aufdampfkammer

Dabei wird ein Anfangsprozessdruck von weniger als $5 \cdot 10^{-6}$ mbar vorausgesetzt, um Zusammenstöße mit noch im Vakuum befindlichen Teilchen zu minimieren und um die benötigte Temperatur des zu verdampfenden Materials niedrig zu halten. Schließlich erfolgt die Schichtbildung durch Kondensation des Gases auf dem kühleren Substrat. Um die Schichtdicke während des Verdampfungsprozesses zu kontrollieren, befindet sich ein Piezoelement innerhalb der Kammer, welches ebenfalls mit dem Ausgangsmaterial bedampft wird. Dabei wird die Schichtdicke über die Masseänderung und die dadurch variierende Resonanzfrequenz des Piezoelements bestimmt. [102]

Für die Abscheidung der Materialien kommen unterschiedliche Heizelemente zum Einsatz. Für die anorganischen Materialien, wie Aluminium oder Lithiumfluorid werden sogenannte Verdampferschiffchen (BORN MATERIALS GmbH) genutzt. Dabei befindet sich das Ausgangsmaterial auf einem stromdurchflossenen Verdampferschiffchen. Aufgrund der hohen elektrischen Verlustleistung wird das Schiffchen und somit das

Ausgangsmaterial erhitzt. Durch die hohe Temperatur des Ausgangsmaterials wird dieses anschließend in die Gasphase überführt. Organischen Materialien, wie z. B. HMLPD, werden hingegen in einer Effusionszelle (Knudsen-Zelle, Leybold GmbH) erhitzt, wodurch die Schichtbildung durch einen molekularen Strahl durch eine kleine Öffnung in Richtung Substrat gewährleistet wird. [102]

Die entsprechenden Parameter, wie benötigtes Heizelement, erforderliche Mindesttemperatur, verwendete Schichtdicken und minimal mögliche Abscheiderate aller verwendeten Materialien sind in Tabelle 3 aufgeführt. Aufgrund der unterschiedlichen Molekulargewichte der verwendeten Materialien ist eine Kalibration des Piezoelementes notwendig. Dazu wurde Aluminium, LiF und HMLPD mit einer vom Piezoelement gemessenen Schichtdicke abgeschieden und anschließend die tatsächliche Schichtdicke bestimmt. Diese Messungen sind im Anhang D dargestellt. Für die organischen Materialien kann die Temperatur der Effusionszelle gezielt eingestellt werden. Dadurch kann die benötigte Temperatur für den Start des Verdampfungsprozesses der organischen Materialien durch stufenweises Erhöhen der Temperatur ermittelt werden. Bei den anorganischen Materialien ist hingegen kein direktes Einstellen der Temperatur am Verdampferschiffchen möglich, sondern wird nur manuell über den Stromfluss geregelt. Die benötigten Temperaturen sind deshalb aus [103] für $1,0 \cdot 10^{-6}$ Torr dargestellt.

Tabelle 3: Parameter verdampfter Materialien

<i>Material</i>	<i>Heizelement</i>	<i>Mindesttemperatur in °C</i>	<i>Verw. Schichtdicken in nm</i>	<i>Minimale Abscheiderate in nm/s</i>
HMLPD	Effusionszelle	270	40, 80	0,08
LiF	Wolfram-Schiffchen	> 1020 [103]	45, 90	0,03
Aluminium	Wolfram-Schiffchen	> 821 [103]	80, 100	0,025

4.2.2 Rotationsbeschichtung

Die Rotationsbeschichtung (engl. spin coating (SC)) ist ein etabliertes Verfahren, um dünne und gleichmäßige Schichten aus der flüssigen Phase auf Substrate abzuschneiden. Dabei wird eine gewisse Menge Dispersion oder ein im Lösemittel befindlicher Stoff auf die Mitte des Substrates aufgebracht (Abbildung 4.6). Das Substrat wird dabei meist durch Vakuum auf einem Drehteller (engl. chuck) fixiert. Die auf die Lösung oder

der Dispersion durch schnelle Rotation des Drehtellers wirkende Zentrifugalkraft, bewirkt eine radiale Bewegung, bei gleichzeitiger Verdunstung des Lösemittels und Zunahme der Viskosität. Durch Adhäsion zwischen Substrat und Lösemittel können dünne Schichten, des im Lösemittel enthaltenen Stoffes, auf dem Substrat abgeschieden werden. Die Schichtdicke und Homogenität der abgeschiedenen Schichten wird dabei u. a. durch verschiedene Faktoren wie molare Masse, Konzentration und Viskosität der Dispersion bzw. Lösung, Verdampfungsgeschwindigkeit des Lösemittels und Rotationsparameter des Drehtellers bestimmt. [104] [105]

Der für die Rotationsbeschichtung genutzte Spin Coater (Spin 150i, APT GmbH) lässt dabei die Einstellung für Drehzahl n , Winkelbeschleunigung α und Zeit t in mehreren Zyklen zu, wodurch auch komplexe Drehzahl-Zeit-Verläufe des Drehtellers eingestellt werden können. Wird nur ein Zyklus verwendet, kann dabei ein trapezförmiger Drehzahl-Zeit-Verlauf des Drehtellers nachgebildet werden.

Abbildung 4.6: Prinzip der Rotationsbeschichtung

Die für diese Arbeit verwendeten Materialien und dazugehörigen Parameter für die Rotationsbeschichtung sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Parameter für Materialien der Rotationsbeschichtung

<i>Material</i>	<i>Variante</i>	<i>Lösemittel</i>	<i>Konzentration in mg/ml</i>	<i>Menge in μl</i>	<i>Drehzahl n in 1/s</i>	<i>Winkelbeschleunigung α in 1/s²</i>	<i>Zeit t in s</i>
PVK	I	Toluol	20	150	1500	500	45
PVK	II	Toluol	20	50	6000	-	-
CdSe/CdS QDs	II	Hexan	2,5 / 5	50	2500-3000	-	-
CdSe/ZnS QDs	II	Toluol	5	50	2500-3000	-	-

Dabei handelt es sich vorwiegend um PVK und Quantum Dots, welche in zwei unterschiedlichen Varianten aufgebracht wurden. Bei Variante I erfolgt ein Aufbringen der Lösung/Dispersion mit kompletter Benetzung des Substrates, bevor der Prozess des spin coatings gestartet wird. Bei Variante II wird die entsprechende Menge an Lösung/Dispersion erst aufgetropft, wenn der Drehteller mit Substrat die volle Drehzahl erreicht hat. Bevor diese Materialien per Rotationsbeschichtung abgeschieden wurden, erfolgte eine Reinigung des Substrates mit und ohne Grundelektroden. Dabei wurde das Substrat auf dem Drehteller auf eine Drehzahl von 6000 1/s gebracht und dabei mit Aceton und anschließend mit Ethanol gespült.

4.2.3 Weitere Verfahren

Zusätzlich zu den bereits beschriebenen Verfahren für die Herstellung und Realisierung eines funktionsfähigen Schichtstapels wurden weitere Verfahren genutzt. Dazu zählen u. a. das Tintenstrahldruck-Verfahren (engl. inkjet printing) und der Langmuir-Blodgett sowie der Langmuir-Schaeffer Prozess. Das Tintenstrahldrucken fand in Kooperation mit der Professur für Digitale Drucktechnologie und Bebilderungstechnik der Technischen Universität Chemnitz statt und wird daher nur kurz erläutert.

Das Tintenstrahldruck-Verfahren, genauer Drop-on-Demand Inkjet Druckverfahren, wurde hauptsächlich dazu genutzt, um die obere leitfähige und transparente Elektrode E2 auf das Matrixmaterial mit den QDs abzuscheiden. Die verwendeten Layouts sind in Anhang A dargestellt.

Bei dem Verfahren wird ein Material mit einem Drucker und zugehörigem Druckkopf auf Substraten aufgebracht. Durch ein digitales Druckbild können dabei beliebige Flächen und Muster realisiert werden. Zudem ermöglicht das Verfahren eine ressourcen-, zeit- und kostenschonende Verarbeitung des verwendeten Materials. Das verwendete Drucksystem ist ein Dimatix Materials Printer (DMP 2831) mit einem Druckkopf mit 16 separat ansteuerbaren piezoelektrischen Düsen. Das verwendete Material für die obere Elektrode E2 ist eine speziell für dieses Verfahren entwickelte Tinte bestehend aus PEDOT:PSS (Orgacon™ IJ-1005). Eine mechanisch stabile Kontaktierung der oberen Elektrode E2 ermöglicht eine weitere gedruckte Schicht aus Silber (ANP DGP-LT40-15C) auf den entsprechenden Kontaktpads. In Abbildung 4.7 ist eine funktionale Probe mit beiden Elektrodensystemen, QDs und Matrixmaterial auf einem Glassubstrat dargestellt.

Abbildung 4.7: Probe mit Elektrodensystem, QDs und Matrixmaterial auf Glassubstrat

Die entsprechenden Parameter für das Verdrucken, resultierende Schichtdicke und Nachbehandlung der Tinten sind in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Parameter beim Drucken unterschiedlicher Tinten

<i>Material</i>	<i>Tropfenabstand in μm</i>	<i>Anzahl verwendeter Düsen</i>	<i>Schichtdicke in nm</i>	<i>Temperatur in $^{\circ}\text{C}$</i>	<i>Temperaturzeit in min</i>
PEDOT:PSS (IJ-1005)	35	1	~ 100	50	20
Silber (DGP-LT40-15C)	35	> 5	~ 500	90	20

Der verwendete Tropfenabstand (engl. drop space (DS)) gibt dabei den Abstand zwischen zwei Tropfen an, die nacheinander aus einer Düse ausgestoßen werden. Dadurch kann zum einen die Menge als auch die Schichtdicke variiert werden. Dabei erfordert jedes zu bedruckende Material andere Parameter, um optimale Ergebnisse zu erzielen. Um ein fehlerfreies Druckbild zu erhalten, wurde bei der PEDOT:PSS Tinte IJ-1005 aus Zuverlässigkeitsgründen nur eine Düse genutzt. Sowohl bei PEDOT:PSS als auch bei der Silbertinte sind anschließende Temperschritte notwendig, um restliches Lösemittel zu entfernen sowie ein Verschmelzen der Silberpartikel für höhere Leitfähigkeiten zu gewährleisten.

4.3 Charakterisierung der Schichten und der Gesamtfunktionalität

Nach der erfolgreichen Prozessierung der einzelnen Schichten auf ein Substrat muss die Funktionalität und das Verhalten des gesamten Schichtsystems getestet werden. Dazu werden in den folgenden Abschnitten der Messaufbau, Ablauf der Messung, benötigte Messgeräte und Methoden zur Auswertung näher beschrieben. Damit die entsprechende Funktionalität des gesamten Schichtsystems gegeben ist, müssen auch

einzelne Schichten im Schichtsystem näher charakterisiert werden. Dazu werden im Folgenden ebenfalls Messmethoden vorgestellt.

4.3.1 Mikrospektroskopieaufbau

Um eine spektrale Analyse der Photolumineszenz der Quantum Dots zu gewährleisten, wird ein Messaufbau mit Spektrometer benötigt. Ein entsprechend realisierter Mikrospektroskopieaufbau mit Peripherie ist in Abbildung 4.8 dargestellt.

Abbildung 4.8: Mikrospektroskopieaufbau mit Peripherie

Für die Anregung der QDs dient ein blauer Festkörperlaser mit einer Wellenlänge von 475 nm (B&W Tek Inc.). Der Laserstrahl wird über eine Anordnung von Spiegeln zu einem dichroitischen Strahlteiler geleitet. Dabei wird ein Teil des Lasers transmittiert und ein anderer Teil reflektiert. Der transmittierte Anteil des blauen Lasers wird über eine Photodiode (Oriol Instruments 71580) in einen Strom und per Strom-/Spannungswandler (Transimpedanzverstärker) in eine Spannung mit einstellbarer Verstärkung gewandelt. Die proportional zur einfallenden Lichtintensität des Lasers entstehende Spannung wird über ein Multimeter (Agilent 34410A) gemessen und an einen PC weitergeleitet, wodurch die Lichtintensität des Lasers aufgezeichnet werden kann. Der am Strahlteiler reflektierte Anteil des Laser wird über ein Objektiv (Zeiss, LD Plan-Neofluar 63x/0,75) zur Probe geleitet. Dabei kann der Abstand zwischen dem Objektiv und der Probe über eine Mikrometerschraube gezielt eingestellt werden, um eine Fokussierung des Lasers im Bereich der Quantum Dot Schicht zu ermöglichen (Abbildung 4.9 rechts). Durch einen X-Y Positioniertisch kann die Probe gezielt verschoben werden, um den Laserspot auf dem Kreuzungspunkt zwischen der Elektrode E1 und der transparenten Elektrode E2 zu positionieren (Abbildung 4.9).

Abbildung 4.9: Draufsicht einer Probe mit Laserspot (links) und seitliche Ansicht der Probe mit Objektiv und Strahlengang des Lasers (rechts)

Das durch den Photolumineszenzprozess umgewandelte Licht gelangt zusammen mit einem gewissen Anteil des blauen Lasers zurück in das Objektiv und wird wiederum über den Strahlteiler zum Spektrometersystem geleitet. Damit lediglich das Licht der Photolumineszenz zum Spektrometersystem gelangt, wird über einen Langpassfilter der Laseranteil geblockt. Das Spektrometersystem, bestehend aus einem Monochromator (Andor Shamrock SR-303i-A) und einer CCD-Kamera (Andor Newton DU920P-BR-DD), gestattet eine Aufnahme der spektralen Charakteristik des einfallenden Lichts und ermöglicht in Verbindung mit einem PC eine Aufzeichnung und Speicherung einer Vielzahl von Spektren. Im Strahlengang des Lasers, kurz nach dem Austritt aus dem Lasermodul, befindet sich ein optischer Shutter, welcher innerhalb einer Messung automatisiert geöffnet und geschlossen werden kann. Die Ansteuerung erfolgt mittels PC über ein Multifunktions-/Datenerfassungsgerät (NI USB-6008).

Bei der Untersuchung des Einflusses der elektrischen Ladungsträger auf die Photolumineszenz ist es notwendig, die entsprechenden elektrischen Parameter zu charakterisieren. Dazu ist die Probe mit einem Multifunktionsgerät (Keithley 2410, Source Measurement Unit) verbunden und gestattet eine Ansteuerung als Spannungs- bzw. Stromquelle bei gleichzeitiger Aufnahme des Stromes bzw. benötigter Spannung mit Auflösungen im nA- bzw. μV Bereich. Zusätzlich kann auch das reine elektrische Verhalten, wie z. B. U-I-Kennlinie des Schichtstapels, mit und ohne Einfluss des Lasers aufgenommen werden. Die Ansteuerung erfolgt dabei ebenfalls mittels PC und ermöglicht eine Aufzeichnung und Speicherung der entsprechenden Parameter. Anstelle des Multifunktionsgerätes kann auch ein Piezoelement an die Probe angeschlossen werden, um dessen Verhalten auf die Photolumineszenz zu untersuchen.

Software zur Ablaufsteuerung

Für die Aufnahme der Spektren mit einem konkreten zeitlichen Abstand, bei gleichzeitiger elektrischer Ansteuerung der Probe, müssen alle Geräte zentral über den PC angesteuert werden. Für diese Aufgabe kommt die Software LabVIEW™ zum Einsatz. In Abbildung 4.10 ist der Programmablaufplan für die Aufnahme von Spektren mit einem konkreten zeitlichen Abstand und elektrischer Ansteuerung der Probe sowie den verwendeten Messgeräten dargestellt.

Abbildung 4.10: Programmablaufplan eines LabVIEW Programms zur Aufnahme von Spektrenserien mit konkretem zeitlichen Abstand und elektrischer Ansteuerung der Probe

Zunächst können alle Parameter in der Benutzeroberfläche angegeben werden. Dazu gehören u. a. Schrittweite t_s , Start- U_1 und Endspannung U_2 , Anzahl der aufzunehmenden Spektren bevor der Spannungspuls erfolgt n_v , Anzahl der Spektren bei Endspannung n_u , Anzahl der Spektren zwischen zwei Spannungspulsen n_a und Anzahl der Wiederholungen n_p (Abbildung 4.11).

Abbildung 4.11: Zeitlicher Verlauf der einstellbaren Spannungskennlinie

Des Weiteren kann über einen Modus definiert werden, ob der optische Shutter für den Laser geöffnet oder geschlossen werden soll. Es ist möglich, den Laser kontinuierlich oder nur bei gewünschten zeitlichen Abschnitten einzuschalten. Dadurch kann der Einfluss des Lasers auf das Verhalten der Probe gezielt untersucht werden.

Die anschließende Programmschleife gilt für die Aufnahme eines Spektrums. Bevor die Spannung am Keithley 2410 eingestellt wird, erfolgt das Öffnen bzw. Schließen des Shutters. Danach findet die Aufnahme eines Spektrums statt, indem das Keithley 2410 einen Triggerimpuls an das Spektrometersystem sendet. Anschließend werden Strom und die Lichtintensität des Lasers gemessen und der Widerstand sowie die elektrische Leistung berechnet. Danach beginnt ein neuer Durchlauf für die Aufnahme eines Spektrums, solange bis der gesamte Durchlauf beendet ist. Im Anhang C ist das Frontpanel des Programms „One_Voltage_Pulse_V5_Keithley2410_Agilent34410A_Shutter.vi“ dargestellt.

Auswertung der Spektrenserien

Für die Analyse der Veränderung der Photolumineszenz ist die Darstellung der normierten integrierten Intensität geeignet. Ausgangspunkt dafür bildet eine Serie von Spektren, welche mit einem konkreten zeitlichen Abstand aufgenommen wurden (Abbildung 4.12 links). Die Einheit „Zählungen“ (engl. counts) gibt an, wieviel Photonen bei der jeweiligen Wellenlänge über die Kamera des Spektrometersystems gezählt wurden. Eine Integration jedes einzelnen Spektrums über die Wellenlänge ergibt den Flächeninhalt und stellt ein Maß für die Intensität der Photolumineszenz zum entsprechenden Zeitpunkt dar (Abbildung 4.12 rechts).

Abbildung 4.12: Serie von aufgenommenen Spektren (links) und Integration eines einzelnen Spektrums (rechts)

Damit ein Vergleich zwischen unterschiedlichen Proben möglich ist, wird die integrierte Intensität bei der Anfangsintensität zusätzlich auf 1 normiert. Dementsprechend ist in Abbildung 4.13 die normierte integrierte Intensität der Photolumineszenz über die einzelnen Spektren aus Abbildung 4.12 links dargestellt.

Abbildung 4.13: Normierte integrierte Intensität der Photolumineszenz aller Spektren

Anstelle der Spektrumnummer kann bei Spektren mit einem konkreten zeitlichen Abstand die Einheit Zeit verwendet werden.

4.3.2 Weitere Messverfahren

Für einen funktionalen Schichtstapel sind eine Reihe weitere Kenntnisse, wie z. B. die Schichtdicke, Homogenität bzw. Fehlstellen einzelner Schichten sowie die Lage und Anordnung der Schichten im Schichtstapel, aber auch die Charakteristik der Oberfläche notwendig. Für die Analyse dieser Parameter werden weitere Messverfahren benötigt. Dazu zählen u. a. Lichtmikroskopie, Tastschnittverfahren (Profilometrie), Rasterelektronenmikroskopie (engl. atomic force microscopy (AFM)), Rasterelektronenmikroskopie (REM), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Focused Ion Beam (FIB).

Die Messverfahren AFM, REM, TEM und FIB wurden in Kooperation mit anderen Arbeitsgruppen durchgeführt und werden daher im Folgenden nur kurz erläutert.

Lichtmikroskopie

Mit Hilfe der Lichtmikroskopie kann der Schichtstapel vorwiegend auf Strukturen im dreistelligen nm-Bereich untersucht werden. Größere Fehlstellen und Risse sowie Verunreinigungen können somit in der Schicht sichtbar gemacht werden. In Kombination mit einer Quecksilberdampflampe kann das inverse Mikroskop (Olympus IX51) auch für die Betrachtung der PL an Proben genutzt werden (Abbildung 4.14).

Abbildung 4.14: Übersichtsaufnahme der PL einer Probe (links) und Erkennung von Rissbildung bei starker Vergrößerung (rechts)

Tastschnittverfahren und Rasterkraftmikroskopie

Beim Tastschnittverfahren wird die Oberfläche entlang einer Linie mit einer Nadel (engl. stylus) abgefahren und ein Höhenprofil aufgenommen. Das Profilometer (Veeco Dektak 150) arbeitet im Kontaktmodus und kann Rauigkeiten, Schichtdicken und horizontale Abmessungen der abgeschiedenen Materialien bestimmen. Durch einen Nadelradius im einstelligen µm-Bereich können Schichtdicken im zweistelligen nm-Bereich nur in grober Näherung bestimmt werden.

Für eine präzisere vertikale Auflösung der Oberfläche kommt die Rasterkraftmikroskopie zum Einsatz. Anders als beim Profilometer werden bei diesem Verfahren biegebalgenartige Blattfedern (engl. cantilever) mit einem Radius der Nadelspitze im Nanometerbereich genutzt. Hierdurch können vertikale Auflösungen von unter 1 nm erreicht werden. Die Nadel wird ähnlich wie beim Tastschnittverfahren über die Probe geführt und durch Kräfte zwischen Nadel und Probenoberfläche ausgelenkt. Diese Auslenkungen werden typischerweise durch kapazitive oder optische Verfahren ausgewertet.

Raster- (REM), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Focused Ion Beam (FIB)

Bei der Rasterelektronenmikroskopie (engl. scanning electron microscopy (SEM)) wird ein Objekt mit einem Elektronenstrahl abgerastert. Dabei finden Wechselwirkungen zwischen der Oberfläche und den auftreffenden Elektronen statt. Die Auswertung der Wechselwirkungen ergibt schließlich die Information über die Beschaffenheit des zu untersuchenden Objektes. Als Beispiel für die erzielbare Auflösung im Nanometerbereich sind in Abbildung 4.15 Aufnahmen von Proben mit QDs dargestellt. Bei der linken Abbildung handelt es sich dabei um CdSe/ZnS QDs im PVK, welche per Rotationsbeschichtung auf Graphitsubstrat abgeschieden wurden. Die rechte Abbildung zeigt einzelne CdSe/ZnSe/ZnS Quantum Dots mit einer höheren Vergrößerung, ebenfalls auf Graphitsubstrat.

Abbildung 4.15: CdSe/ZnS in PVK (links) und CdSe/ZnSe/ZnS (rechts) auf Graphitsubstrat

Neben den REM Aufnahmen kann mit dem Gerät AURIGA 60® CrossBeam Workstation auch das Verfahren „fokussierter Ionenstrahl“ (engl. focused ion beam (FIB)) angewendet werden. Anstelle eines Elektronen- wird dabei ein Ionenstrahl genutzt. Dieser wird ebenfalls zur Informationsgewinnung der Beschaffenheit der zu untersuchenden Proben und zusätzlich auch zur Oberflächenbearbeitung genutzt. Denn mit Hilfe des Ionenstrahls können sogenannte FIB-Schnitte realisiert werden. Dabei werden Bereiche einer Probe mit geringer mechanischer oder thermischer Zerstörung gezielt entfernt, wodurch eine Betrachtung des Querschnitts eines Schichtstapels realisiert werden kann (Abbildung 4.16). FIB-Schnitte können vorbereitend auch für die Transmissionselektronenmikroskopie (engl. transmission electron microscopy (TEM)) eingesetzt werden. Dabei werden an der Probe kleine Lamellen freigeschnitten und mittels TEM analysiert. Bei diesem Verfahren wird die Lamelle mit Elektronen durchstrahlt und die Ablenkung der Elektronen ausgewertet und erlaubt somit eine Analyse des Querschnitts der Proben.

Abbildung 4.16: FIB-Schnitt an Probe mit ITO/PEDOT:PSS/QDs/PVK/Aluminium

4.4 Integration der Schichtstapel in Faserkunststoffverbund

Um einen Schichtstapel in Faserkunststoffverbund erfolgreich zu integrieren, muss dieser gegen äußere Einflüsse geschützt werden. Gerade durch den Kontakt des Harzsystems mit dem Schichtsystem kann eine Veränderung bzw. Zerstörung der einzelnen Schichten nicht ausgeschlossen werden. Dazu wird der Schichtstapel über einen Heißlaminierprozess mit einer PET-Folie ummantelt (Abbildung 4.17). Auf der Innenseite der PET-Folie befindet sich ein Klebstoff, welcher über beheizte Rollen bei etwa 80 °C aktiviert wird. Gleichzeitig üben die Rollen Druck auf das gesamte Laminat aus, wodurch dieses thermisch verbunden wird (Abbildung 4.17 rechts).

Abbildung 4.17: Laminieretasche und Schichtstapel (links) und mit UV-Licht beleuchtete laminierte Probe (rechts)

Um den geschützten Schichtstapel anschließend in Faserkunststoffverbunde zu integrieren, wird das Harzinfusionsverfahren angewendet. Bevor der Schichtstapel mit der aktiven Seite nach unten auf die Form gelegt wird, werden zunächst 3 Lagen aus Glasfasergewebe mit einem Flächengewicht von 49 g/m² (Interglas 02037/Finish FE 800, R&G Faserverbundwerkstoffe GmbH) auf einer Form positioniert (Abbildung 4.18).

Abbildung 4.18: Lagenaufbau beim Harzinfusionsverfahren

Das geringe Flächengewicht bewirkt, dass die Probe möglichst nahe an der Oberfläche liegt und somit eventuelle Absorptionen von einfallenden und emittierten Licht reduziert werden. Weniger als 3 Lagen führen wiederum dazu, dass der Schichtstapel mit dem Harzsystem (Epoxidharz L/ Härter GL2, R&G Faserverbundwerkstoffe GmbH) nicht ausreichend unterspült wird. Die nachfolgenden 5 Lagen aus Glasfasergewebe mit einem Flächengewicht von 163 g/mm² (R&G Faserverbundwerkstoffe GmbH) tragen zur Stabilität des FKV's bei.

Anschließend wird der Lagenaufbau zusammen mit zwei gegenüberliegenden perforierten Schläuchen mit einer Vakuumfolie bedeckt und seitlich abgedichtet (Abbildung 4.19). Ein Unterdruck bewirkt, dass das Harzsystem innerhalb der Verarbeitungszeit von 210 min durch den Lagenaufbau geleitet wird. Für die nachfolgende Aushärtung soll der FKV über 15 °C weiter unter Vakuum gelagert werden. Eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften wird durch Zufuhr von Wärme bei mind. 40 °C für 15 h erreicht [106].

Abbildung 4.19: Lagenaufbau mit Schichtstapel zur Hälfte (links) und nahezu vollständig (rechts) mit Harzsystem imprägniert

5 Experimentelle Untersuchungen

5.1 Einordnung der einzelnen Schichten der Modellsysteme

5.1.1 Elektroden

Bei der Wahl der Elektroden wurden vier verschiedene Materialien getestet. Dazu gehören zwei transparente Elektroden aus ITO und PEDOT:PSS sowie zwei Metallelektroden aus Silber und Aluminium. Alle prinzipiell möglichen Kombinationen für die Materialien der unteren (E1) und oberen (E2) Elektrode sind in Tabelle 6 dargestellt.

Tabelle 6: Kombinationsmöglichkeiten für untere (E1) und obere (E2) Elektrode

		Obere Elektrode E2			
		PEDOT:PSS	ITO	Silber	Aluminium
Untere Elektrode E1	PEDOT:PSS	X	X	X	X
	ITO	V	V	V	V
	Silber	X	X	X	X
	Aluminium	O	V	X	X

O: Kombination möglich, V: Nicht näher betrachtet X: Kombination nicht möglich

Da für das Sensorsystem mindestens eine transparente Elektrode benötigt wird, sind die Materialkombinationen aus Silber und Aluminium jeweils für die untere und obere Elektrode ausgeschlossen.

Für das Abscheiden der oberen Elektrode E2 werden Prozesse vorausgesetzt, welche kompatibel mit den darunter liegenden und zuvor prozessierten Schichten sind. Dazu zählt auch die benötigte Substrattemperatur beim jeweiligen Prozess. Für das Abscheiden von ITO mit den Standardmethoden werden Temperaturen oberhalb von 300 °C benötigt [107]. Schon alleine das PET-Substrat mit einem Schmelzpunkt von 255 °C bildet dabei einen limitierenden Faktor, wodurch ITO als obere Elektrode E2 nicht näher betrachtet wird [108]. Für die Verwendung von ITO als untere Elektrode E1 gibt es die Möglichkeit beschichtete Gläser bzw. PET-Folien zu nutzen und diese mit Salzsäure über eine entsprechende Maske zu strukturieren. Diese Variante soll allerdings hier nicht näher betrachtet werden.

Für die Charakterisierung der Elektrodenkombination mit Aluminium als untere Elektrode und PEDOT:PSS als obere Elektrode wurde eine Zwischenschicht aus PVK und

QDs gewählt. Bei der Aufnahme der Strom-Spannungs-Kennlinie dieser Elektrodenkombination zeigt sich die Charakteristik einer Schottky-Barriere (Abbildung 5.1).

Abbildung 5.1: Strom-Spannungskennlinie (links) und Layout mit Aluminium und PEDOT:PSS (rechts)

Dabei bildet der Übergang zwischen Aluminium und PVK (p-Halbleiter) einen Metall-Halbleiter-Übergang aus, bei dem in Sperrrichtung ein geringer Strom und in Durchlassrichtung ein nichtlinearer Stromanstieg im Bereich der Durchlassspannung zu erkennen ist. Diese Charakteristik zeigt, dass sich in jedem Bereich zwischen beiden Elektroden eine Schicht aus PVK und QDs befindet und somit kein Kurzschluss zwischen beiden Elektroden existiert.

Bei der Verwendung von Silber (Abbildung 5.2 links) und PEDOT:PSS (Abbildung 5.2 rechts) als untere Elektrode in Kombination mit PEDOT:PSS als obere Elektrode, zeigt sich hingegen ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen Strom und Spannung.

Abbildung 5.2: Strom-Spannungskennlinie von PEDOT:PSS als obere Elektrode in Kombination mit Silber (links) und PEDOT:PSS (rechts) als untere Elektrode (Kontaktpunkte vgl. Abbildung 5.1 rechts)

Dieser lineare Zusammenhang und der entsprechende Wertebereich des Stromes deuten auf einen ohmschen Kontakt zwischen oberer und unterer Elektrode hin. Zur Überprüfung sind in den Diagrammen ebenfalls die Strom-Spannungs-Kennlinien der

oberen Elektroden aufgetragen. Dabei erfolgt die Messung zwischen den Kontaktpunkten P1 und P2 (vgl. Abbildung 5.1). Da diese ebenfalls in dem Wertebereich der U-I-Kennlinien bei der Messung zwischen der unteren und der oberen Elektrode liegen, hat die PVK-QD-Schicht nahezu keinen Einfluss auf das Messverhalten. Der Unterschied bezüglich der Leitfähigkeit zwischen den beiden oberen PEDOT:PSS Elektroden in Abbildung 5.2 ist durch einen unterschiedlichen Tropfenabstand beim Drucken zu erklären.

Um die Kurzschlüsse bei der Verwendung von gedrucktem Silber und PEDOT:PSS als untere Elektrode näher zu analysieren, wurde eine Charakterisierung der Oberfläche aller Elektroden mit einem AFM durchgeführt. Die gemessenen Kennwerte der AFM Aufnahmen bei einer Oberfläche von $5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$ aller Elektroden sind in der Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7: Kennwerte der Oberfläche der unteren Elektroden

	<i>Aluminium (gesputtert)</i>	<i>Silber (gedruckt)</i>	<i>PEDOT:PSS (gedruckt)</i>
Betrachtete Fläche	$5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$	$5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$	$5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$
Mittlere Rauheit R_a in nm	0,72	7,42	1,44
Quadratische Rauheit R_q in nm	1,43	9,59	2,48
Maximum R_p in nm	24,04	66,57	43,24

Bei der gesputterten Aluminiumoberfläche zeigt sich eine mittlere Rauheit R_a von 0,72 nm, eine quadratische Rauheit R_q von 1,43 nm mit einem Maximum R_p von 24,04 nm. Die gemessene Fläche ist dabei in Abbildung 5.3 dargestellt.

Abbildung 5.3: AFM-Aufnahme einer gesputterten Aluminiumoberfläche ($5\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$)

Die Werte für gedampft Aluminium wurden mit dem Profilometer bestimmt und sind im Anhang D dargestellt. Da diese Werte höhere Ungenauigkeiten aufweisen, wird hier nicht näher darauf eingegangen (vgl. Profilometer und AFM in Abschnitt 4.3.2).

Im Gegensatz zum gesputterten Aluminium sind die Oberflächenkennwerte von Silber und PEDOT:PSS höher. Silber hat eine mittlere Rauheit von 7,42 nm mit einem Maximum von 66,57 nm. Die hohe Anzahl an Peaks können dabei die Nanopartikel darstellen, welche sich in der Silbertinte befinden (Abbildung 5.4 links). Bei PEDOT:PSS hingegen liegt die mittlere Rauheit nur geringfügig über der von Aluminium. Allerdings sind auch hier an mehreren Messstellen Peaks zu finden, wobei es sich hierbei um Agglomerationen von Polymerketten von PEDOT:PSS handeln kann (Abbildung 5.4 rechts). Im betrachteten Bereich hat der Peak ein Maximum von 43,24 nm und ist ungefähr doppelt so groß wie bei Aluminium.

Abbildung 5.4: AFM Aufnahme der Oberfläche von Silber (links) und PEDOT:PSS (rechts)

Die hohen Peaks können dazu beitragen, dass das Matrixmaterial oder auch die QDs beim spin coat nicht gleichmäßig auf der Oberfläche verteilt werden, wodurch letztendlich ein Kontakt mit der oberen Elektrode zustande kommen kann. Eine weitere zusätzliche Problematik ist die hohe Diffusionsrate von Silber im Polymer, wodurch ebenfalls Kurzschlüsse entstehen können [109]. Aus diesen Gründen erfolgt eine Festlegung auf das Elektrodensystem Aluminium als untere Elektrode E1 und PEDOT:PSS als obere Elektrode E2.

Untere Elektrode E1 (Aluminium)

Für die Bestimmung des spezifisch elektrischen Widerstandes und der Leitfähigkeit für gesputtertes und gedampft Aluminium wurden die Widerstände von Aluminiumbahnen gemessen und über die Geometrie die entsprechenden Werte berechnet. Diese Werte sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 8: Spez. elek. Widerstand und Leitfähigkeit von gesputterten/gedampften Aluminium

	<i>Aluminium gesputtert</i>	<i>Aluminium gedampft</i>
<i>Spezifischer elektrischer Widerstand in $\Omega \cdot m$</i>	$60,4 \cdot 10^{-9}$	$59,8 \cdot 10^{-9}$
<i>Leitfähigkeit in S/m</i>	$16,6 \cdot 10^6$	$16,8 \cdot 10^6$

Dabei zeigt sich, dass die Leitfähigkeit zwischen gesputterten und gedampften Aluminium nahezu identisch ist. Dadurch können beide Verfahren für die Herstellung der unteren Elektrode genutzt werden.

Obere Elektrode E2 (PEDOT:PSS)

Ein wichtiges charakteristisches Merkmal für die obere Elektrode E2 ist die optische Transparenz. Um dieses Verhalten zu analysieren, wurden verschiedene PEDOT:PSS Linien auf Glas (VWR ECN 631-1550) mit unterschiedlichen Linienbreiten und Tropfenabständen zwischen 40 μm und 50 μm gedruckt. Die mittlere Schichthöhe variiert dabei zwischen ca. 25 nm und 60 nm (Abbildung 5.5 rechts). Diese gedruckten PEDOT:PSS Linien zeigen eine Transmission von $> 90\%$ im Spektralbereich von 450 nm – 700 nm (Abbildung 5.5 links). Damit ist eine Anregung mit dem Lasermodul bei 475 nm und eine Auskopplung der Photolumineszenz im Bereich von ca. 600 nm möglich. [110]

Abbildung 5.5: Transmission von PEDOT:PSS (links) und Schichthöhe in Abhängigkeit von Tropfenabstand und Linienbreite (rechts) nach [110]

Für die Berechnung der Leitfähigkeit von gedruckten PEDOT:PSS wurde der Widerstand dieser Linien gemessen und dabei ein Abstand von 5 mm zwischen den Messspitzen eingehalten (Abbildung 5.6 links).

Abbildung 5.6: Widerstand von gedruckten PEDOT:PSS Linien (links) und berechnete Leitfähigkeiten (rechts) nach [110]

Über den mit dem Profilometer aufgenommenen Querschnitt der gedruckten Linien kann dabei die Leitfähigkeit berechnet werden. Diese ist in Abbildung 5.6 rechts dargestellt und liegt im Bereich von $1 \cdot 10^6$ S/m und $2 \cdot 10^6$ S/m . [110]

5.1.2 Matrixmaterial und Quantum Dots

Wie in Abschnitt 3.5 bereits beschrieben, werden drei Modellsysteme mit unterschiedlichen Schichtaufbauten näher charakterisiert. Diese sind überblicksweise in Abbildung 5.7 dargestellt. Wie schon bereits erwähnt, kommen für das Abscheiden des Matrixmaterials (HTL, Nichtleiter) zwei verschiedene Verfahren zum Einsatz. Zum einen das thermische Verdampfen und zum anderen die Rotationsbeschichtung. Da bei der Rotationsbeschichtung die Schichten aus der flüssigen Phase prozessiert werden, ist ein Einfluss einer prozessierten Schicht auf die vorher abgeschiedene Schicht durch das beinhaltende Lösemittel gegeben.

Abbildung 5.7: Überblick der verschiedenen Modellsysteme

Um den Einfluss der Schichten untereinander zu untersuchen, wurden auf einem Glassubstrat nacheinander die Schichten PVK, QDs, PVK abgeschieden und die jeweilige Schichtdicke mit dem Profilometer an 5 Stellen gemessen. Dabei wurden zwei verschiedene QD-Typen (CdSe/ZnS, CdSe/CdS) in verschiedenen Lösemitteln (Toluol, Hexan) verwendet und die Umdrehungsgeschwindigkeit für jede nachfolgende Schicht erhöht, um den Einfluss des Lösemittels auf die vorhergehende Schicht so gering wie

möglich zu halten. Die entsprechenden Parameter für beide Schichtsysteme hinsichtlich Material, Lösemittel, Konzentration, SC Parameter und Menge sind in Tabelle 9 dargestellt. Der wesentliche Unterschied ist das Lösemittel der beiden QD-Dispersionen.

Tabelle 9: Herstellungsparameter beider Schichtsysteme mit Toluol und Hexan als Lösemittel der QD-Dispersionen

		1. Schicht	2. Schicht	3. Schicht
Schichtsystem mit CdSe/ZnS QDs	Material/Emission	PVK	CdSe/ZnS 590 nm (QD590)	PVK
	Lösemittel	Toluol	Toluol	Toluol
	Konzentration	20 mg/ml	5 mg/ml	20 mg/ml
	SC Parameter	Nach Variante I: 1500 U/min 500U/s ² 45s	Nach Variante II: 3000 U/min	Nach Variante II: 6000 U/min
	Menge	150 µl	50 µl	50 µl
Schichtsystem mit CdSe/CdS QDs	Material/Emission	PVK	CdSe/CdS 620 nm (QR620)	PVK
	Lösemittel	Toluol	Hexan	Toluol
	Konzentration	20 mg/ml	5 mg/ml	20 mg/ml
	SC Parameter	Nach Variante I: 1500 U/min 500U/s ² 45s	Nach Variante II: 3000 U/min	Nach Variante II: 6000 U/min
	Menge	150 µl	50 µl	50 µl

Für die jeweils erste Schicht beider Schichtsysteme, bestehend aus PVK mit Toluol als Lösemittel, ergibt sich jeweils eine Schichtdicke von ca. 74 nm (Abbildung 5.8). Anschließend wurde zum einen die QD-Dispersion mit Toluol (Abbildung 5.8 links) und zum anderen die QD-Dispersion mit Hexan als Lösemittel (Abbildung 5.8 rechts) auf die erste PVK Schicht abgeschieden. Es zeigt sich, dass die QD-Dispersion (QD590) mit Toluol als Lösungsmittel die PVK Schicht nahezu restlos entfernt. Die Schichtdicke beträgt nach aufbringen der QD-Dispersion nur noch ca. 10 nm und liegt in der Größenordnung der QDs. Beim Abscheiden der QD-Dispersion (QR620) mit Hexan als Lösemittel beträgt die Schichtdicke hingegen ca. 84 nm. PVK ist nicht in Hexan lösbar. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass die QDs bei der Verwendung der QD-Dispersion mit Hexan als Lösemittel auf der PVK Schicht abgeschieden werden (vgl. Abbildung 5.8 links und rechts).

Abbildung 5.8: Mittlere Schichtdicke für Schichtsystem mit CdSe/ZnS QDs (links) und CdSe/CdS (rechts)

Für die dritte Schicht aus PVK wurde eine Rotationsgeschwindigkeit von 6000 U/min gewählt. Für beide Schichtsysteme ergibt sich dabei eine Schichtdicke von ca. 67 nm. Für das Schichtsystem mit CdSe/CdS QDs (QR620) liegt die Schichtdicke unterhalb der vorhergehenden Schichtdicke und impliziert ebenfalls ein Anlösen bzw. eine Entfernung der vorherigen Schichten.

Dieser Versuch zeigt, dass der Lagenaufbau nach Modellsystem I, mittels Rotationsbeschichtung nur schwer zu realisieren ist. Durch das Anlösen der unteren Schichten entsteht ein undefinierter Aufbau, sodass das thermische Verdampfen zumindest für die zweite Schicht auf den QDs zu bevorzugen ist. Wird die erste Schicht durch thermisches Verdampfen abgeschieden, kann diese ebenfalls durch das Lösemittel der QD-Dispersion entfernt werden. Bei den Modellsystemen II und III fehlt diese erste Schicht, sodass ein thermisches Verdampfen der zweiten Schicht auf den QDs zu einem definierten Aufbau führt. Als Beispiel sind in Abbildung 5.9 zwei Aufnahmen des Querschnitts eines Schichtaufbaus dargestellt, bei der LiF als Isolator auf den QDs mit den Parametern nach Tabelle 10 aufgedampft wurde. Bei diesen Aufnahmen handelt es sich um TEM-Aufnahmen einer Lamelle, welche aus dem Schichtstapel herausgeschnitten wurde. Diese Arbeiten wurden von Thermo Fisher Scientific durchgeführt.

Abbildung 5.9: TEM-Aufnahmen einer Probe mit LiF und QDs (Messungen durchgeführt von Thermo Fisher Scientific)

Anhand dieser Aufnahmen ist zu erkennen, dass hierbei eine klare und definierte Schichtfolge von Aluminium, QDs und LiF abgeschieden werden kann.

Tabelle 10: Übersicht der Parameter für einen Lagenaufbau nach Modellsystem III

	1. Schicht	2. Schicht	3. Schicht
Material/Emission	Aluminium	CdSe/CdS 620 nm	LiF
Verfahren	Sputtern	Rotationsbeschichtung	Thermisches Verdampfen
Soll-Schichtdicke	80 nm	-	40 nm
Lösemittel	-	Hexan	-
Konzentration	-	2,5 mg/ml	-
SC Parameter	-	Nach Variante II: 3000 U/min	-
Menge	-	50 µl	-

Die Schichtdicke der gesputterten Aluminiumelektrode liegt bei der Soll-Schichtdicke von 80 nm. Für LiF wurde eine Schichtdicke von etwa 30 nm gemessen und liegt etwas unterhalb der Soll-Schichtdicke von 40 nm. Außerdem zeigen diese Aufnahmen, dass die Schichten geschlossen sind, wodurch die Funktionalität des Schichtsystems gewährleistet wird. Insbesondere zeigt auch die QD Schicht einen homogenen und geschlossenen Charakter. Nach den, in der Tabelle 10 genannten, Parametern ergibt sich eine Schichtdicke von etwa 20 nm. Das entspricht etwa 4 Monolagen von QDs (Abbildung 5.10).

Abbildung 5.10: Vergrößerte Darstellung der QD Schicht mit einzelnen markierten QDs (TEM-Aufnahmen durchgeführt von Thermo Fisher Scientific)

Bei Modellsystem II und III kann die zweite Schicht auch per Rotationsbeschichtung abgeschieden werden. Allerdings ist auch hier nicht ausgeschlossen, dass dadurch die darunterliegende QD Schicht teilweise angelöst und weggespült wird (vgl. Abbildung 5.8 rechts).

Eine andere Möglichkeit besteht darin, die QDs zusammen mit dem Polymer aus einer Lösung zu verarbeiten. Allerdings haben auch hier Versuche gezeigt, dass bei der Rotationsbeschichtung von Lösungen aus Polymer und QDs eine Phasentrennung zwischen beiden Stoffen auftritt, wodurch sich die QDs bevorzugt an der Oberfläche des Polymers anordnen [111].

Dieser Einfluss zeigte sich auch bei der Vorbehandlung mit Stickstoffplasma für eine bessere Benetzung der oberen PEDOT:PSS Elektrode. Dazu wurden zweimal reines PVK (20mg/ml in Toluol) und zweimal PVK mit QDs (PVK: 20mg/ml, CdSe/ZnS: 5mg/ml in Toluol, Verhältnis 1:1) per Rotationsbeschichtung (1500 U/min, 500 U/s², 45 s, 150 µl) auf Glas abgeschieden (Abbildung 5.11 links).

Abbildung 5.11: Einfluss von Stickstoffplasma an PVK/QD Schichten

Zwei dieser Proben wurden mit Stickstoffplasma vorbehandelt und der Kontaktwinkel mittels deionisierten Wasser gemessen. Dabei zeigte sich, dass der Kontaktwinkel durch die Vorbehandlung mit Stickstoffplasma bei dem PVK/QD Gemisch lediglich von 91° auf 45° gesunken ist, anstelle von 86° auf nahezu 0° bei der reinen PVK Schicht (Abbildung 5.11 rechts). Dieses Ergebnis bestätigt zusätzlich eine gewisse Phasentrennung zwischen QDs und Polymer, wodurch hier ebenfalls von einem undefinierten Lagenaufbau auszugehen ist.

Spektrale Charakteristik der Matrixmaterialien

Bei allen Modellsystemen ist eine optische Transparenz der Matrixmaterialien HMLPD, LiF und PVK essenziell für die Funktionalität des Sensorsystems, da die QDs durch diese angeregt und die Photolumineszenz durch diese wieder ausgekoppelt werden muss. In Abbildung 5.12 sind die Transmissionsmessung der Matrixmaterialien in einem Wellenlängenbereich von 300 nm bis 800 nm dargestellt.

Abbildung 5.12: Spektrale Charakteristik von HMLPD, LiF und PVK

Als Substrat dient dabei ein Glas (VWR, ECN 631-1550), dessen Transmission ab 360 nm bis 800 nm ca. 91 % beträgt. Diese spektrale Charakteristik ist bei den Messungen der Matrixmaterialien überlagert, da diese auf dem Glassubstrat abgeschieden worden sind. Die Parameter für die Rotationsbeschichtung von PVK entsprechen dabei der ersten Schicht, welche in Tabelle 9 dargestellt ist. Für eine ca. 74 nm dicke Schicht aus PVK wurde dabei eine Transmission von ca. 88 % ermittelt und ergibt bei der Betrachtung der reinen Messung an Glas lediglich 3 % Absorption. Bei der Messung an HMLPD ist ersichtlich, dass dieses Material erst ab ca. 390 nm eine Transmission von ca. 83 % erreicht und sich mit steigender Wellenlänge an PVK annähert. Auch hier wird im unteren Wellenlängenbereich lediglich 8 % des Lichtes absorbiert. Für LiF wiederum ergibt sich eine höhere Transmission als für das reine Glas. Die

Ursache hierfür liegt darin begründet, dass LiF einen niedrigeren Brechungsindex aufweist als die anderen beiden Stoffe und somit der reflektierte Anteil des Lichtes nach den fresnelschen Formeln im Gesamtsystem Luft-Glas-LiF-Luft (6,2 %) geringer ist als beim System Luft-Glas-Luft (7 %).

Diese Messungen zeigen, dass eine Anregung der QDs durch die Matrixmaterialien mit einem Laser mit einer Emissionswellenlänge von 475 nm ohne nennenswerte Absorption des Lichtes möglich ist. Bei dieser Wellenlänge beträgt die Absorption von HMTDP nur 5 % und ist für PVK und LiF geringer. Lediglich unterhalb von 400 nm zeigt HMTDP ein höheres Absorptionsverhalten als PVK und HMTDP. Bei 360 nm liegt hier die Transmission noch bei 50 %. Für die Emission der Photolumineszenz (620 nm bei CdSe/CdS) hingegen gibt es bei allen drei Matrixmaterialien nur maximal 3 % Absorption und ist für das Sensorsystem vernachlässigbar.

5.2 Einordnung des elektrischen Verhaltens der Modellsysteme

Für die Charakterisierung der Energieeffizienz sowie den Einfluss der elektrischen Ladungsträger auf die Intensität der Photolumineszenz der verschiedenen Modellsysteme, wurden diese mit einer Spannung beaufschlagt und die Photolumineszenz sowie der entsprechende Strom gemessen. Abbildung 5.13 zeigt eine Übersicht der verschiedenen Modellsysteme mit elektrischer Beschaltung. Dabei ist bei positiver Spannung die Aluminiumelektrode stets mit Massepotenzial und die obere PEDOT:PSS Elektrode mit positiven Potenzial verbunden. Bei Angabe einer negativen Spannung sind die Potenziale der beiden Elektroden dementsprechend vertauscht. Des Weiteren ist in Abbildung 5.13 der entsprechende Lagenaufbau mit den verwendeten Materialien abgebildet.

Abbildung 5.13: Übersicht der Modellsysteme I-III

Aufgrund der entsprechenden Nachteile beim Schichtaufbau mittels Rotationsbeschichtung, wurde bei allen Modellsystemen das Matrixmaterial durch thermisches

Verdampfen abgeschieden (siehe Abschnitt 5.1.2). Um bei Modellsystem I den Einfluss bei der Abscheidung der QDs auf die untere HMTPD Schicht so gering wie möglich zu halten, wurde die Langmuir-Schaeffer Methode angewandt [112]. Dabei wurden zunächst 50 μl einer QD Lösung (CdSe/CdS in Hexan, Konzentration 2,5 mg/ml) auf einer Wasseroberfläche von ca. 80 cm^2 abgeschieden, um eine hohe Dichte der QDs zu erreichen. Anschließend erfolgte ein Abstempeln der QDs von der Wasseroberfläche, wodurch diese auf die untere HMTPD Schicht übertragen wurden. Die Abscheidung der restlichen Schichten erfolgte wie in Abschnitt 4.2 beschrieben.

5.2.1 Modellsystem I

Beim Anlegen einer positiven Spannung von +10 V erfolgt zunächst eine schnelle Abnahme der PL auf etwa 70 % der Ausgangsintensität (Abbildung 5.14 links). Eine mögliche Ursache für den anfänglichen Abfall der PL könnte eine schnelle Abtrennung eines der beiden Ladungsträger des generierten Exzitons sein. Untersuchungen haben gezeigt, dass dieser Effekt durch den Austausch von Liganden an CdSe QDs bereits bei elektrischen Feldstärken unterhalb von $2 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$ auftreten kann [54]. Sicherlich dürfte dieser Wert bei den elongierten QDs durch die vorhandene CdS Hülle und möglicherweise auch anderer Liganden höher liegen, aber bei einer maximalen Feldstärke von $1,25 \cdot 10^6 \text{ V/cm}$ ist dieser Effekt nicht auszuschließen. Wenn man nun die Energiedifferenz zwischen dem CdSe Kern und der CdS Hülle der elongierten QDs betrachtet, ist es wahrscheinlicher, dass es sich bei dem anfänglichen Abfall der PL um eine Abtrennung des Elektrons handelt [113]. Diese Ladungsträger können sich nun an der Grenzfläche zwischen den QDs und dem angrenzenden HMTPD ansammeln und das äußere elektrische Feld abschirmen. Die Folge ist, dass keine weiteren Elektronen abgetrennt werden und der Abfall der PL gestoppt wird. Nach dem schnellen Abfall erfolgt ein langsamer Anstieg der PL auf 85 % der Anfangsintensität und bleibt anschließend bis zum Abschalten der Spannung nahezu konstant. Der langsame Anstieg könnte dabei darin begründet sein, dass die verbleibenden Ladungsträger über den AUGER Prozess den QD Kern verlassen und somit vorher ionisierte QDs wieder deionisiert werden (vgl. Kapitel 3.2.3) [42]. Der anschließende konstante Verlauf der PL ist möglicherweise auf einen gegenläufigen Mechanismus zwischen dem bereits beschriebenen AUGER Prozess und einer Lochinjektion über die PEDOT:PSS Elektrode zu erklären. Denn aufgrund des geringen Energieunterschieds zwischen dem Valenz-

band von PEDOT:PSS und HMTDP können Löcher zu der Schicht aus QDs transportiert werden. Dabei können diese Löcher das System über die an Aluminium grenzende HMTDP Schicht verlassen, aber auch in die QDs injiziert werden. Denn durch den geringen Valenzbandunterschied zwischen HMTDP und den QDs besteht dabei eine gewisse Wahrscheinlichkeit, dass diese durch die Hülle und somit in den QD Kern injiziert werden und eine Ionisierung von zuvor deionisierten QDs stattfindet. Durch paralleles Abfließen des AUGER Prozesses und der Lochinjektion entsteht ein Gleichgewicht, wodurch die PL einen konstanten Wert bis zum Abschalten der Spannung annimmt. Generell wird der Transportmechanismus der Löcher über das lochleitende HMTDP durch die hohe Stromdichte von maximal $0,74 \text{ mA/mm}^2$ bestätigt.

Abbildung 5.14: Normierte Intensität der PL, Stromdichte und zugehöriges Banddiagramm für positive Spannung (links) und negative Spannung (rechts) nach Modellsystem I

Die schnelle Erholung der PL nach Abschalten des externen elektrischen Feldes lässt vermuten, dass Ladungsträger in der näheren Umgebung der QDs eine schnelle Deionisierung von zuvor ionisierten QDs herbeiführen. Möglicherweise handelt es sich hierbei auch um die anfänglich abgetrennten Elektronen, welche sich an der Grenzfläche zwischen den QDs und HMTDP angelagert haben und nun nach Abschalten der Spannung wieder in den QD Kern injiziert werden. Um den Einfluss des elektrischen Feldes auf die neutralen QDs näher zu untersuchen, wurde das Emissionsmaximum der PL näher betrachtet. Aufgrund des QCSE führt ein elektrisches Feld zu einer Verschiebung des Emissionsmaximums der PL zu größeren Wellenlängen. Da allerdings die

QDs eine gewisse Größenverteilung besitzen und unterschiedlich große QDs mit unterschiedlicher Wahrscheinlichkeit ionisiert werden, kann keine klare Unterscheidung zwischen der Verschiebung der PL durch den QCSE und der Verschiebung der PL durch die Größenverteilung der QDs getroffen werden.

Beim Anlegen einer negativen Spannung von -10 V ist keine signifikante Änderung der PL erkennbar. Der geringfügige Anstieg der PL Intensität bei aktiver Spannung wird hierbei nicht näher betrachtet. Ein wesentlicher Unterschied zur positiven Spannung besteht im Verlauf und der Größenordnung der Stromdichte. Diese hat ein anfängliches Maximum von $35,42 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ und fällt auf $46,78 \text{ nA}/\text{mm}^2$ kurz bevor die Spannung abgeschaltet wird. Eine mögliche Ursache für diesen stetigen Abfall der Stromdichte könnte darin begründet sein, dass bei dieser Polarität Elektronen im PEDOT:PSS zur Reduktion der Polymerketten im PEDOT führen, wodurch die Leitfähigkeit der Elektrode abnimmt [84]. Die Folge ist ein geringeres elektrisches Feld über dem HMLTPD-QD-HMLTPD Schichtstapel, wodurch die Wahrscheinlichkeit einer Abtrennung der Elektronen des Exzitons stark herabgesetzt wird. Aufgrund der hohen Energiebarriere für Löcher zwischen der Fermienergie von Aluminium und dem Valenzband von HMLTPD, liegt zudem die Stromdichte bei negativer Polarität generell niedriger als bei positiver Polarität.

5.2.2 Modellsystem II

Beim Anlegen einer positiven Spannung von +10 V am Schichtstapel nach Modellsystem II (Abbildung 5.13 Mitte) erfolgt zunächst ein schneller Abfall der PL auf 75 % der Ausgangsintensität, gefolgt von einem weiteren langsameren Abfall der PL Intensität bis zum Abschalten der Spannung (Abbildung 5.15 links). Dabei könnte es sich beim anfänglich starken Abfall der PL auch hier um eine Abtrennung des Elektrons des Exzitons handeln, welche sich anschließend an der Grenzfläche zwischen den QDs und HMLTPD anlagern. Allerdings fehlt im Gegensatz zum Modellsystem I die untere HMLTPD Schicht, sodass auch Elektronen über die Aluminiumelektrode in die QD Kerne injiziert werden können. Untersuchungen haben gezeigt, dass bei der Verwendung von CdSe/ZnS QDs in einem vergleichbaren Schichtstapel eine elektrische Feldstärke $2,2 \cdot 10^6 \text{ V}/\text{cm}$ notwendig ist, um Elektronen in die QD Kerne zu injizieren [42]. Im Modellsystem II beträgt die maximale elektrische Feldstärke $2,5 \cdot 10^6 \text{ V}/\text{cm}$. Zudem besteht durch die geringere Energiedifferenz zwischen dem CdSe Kern und der CdS

Hülle im Vergleich zum CdSe/ZnS System eine höhere Wahrscheinlichkeit, dass Elektronen in den QD Kern injiziert werden können. Dadurch ist davon auszugehen, dass bei diesem Modellsystem die Elektroneninjektion überwiegt und daher der anfängliche Abfall der PL verursacht wird.

Abbildung 5.15: Normierte Intensität der PL, Stromdichte und zugehöriges Banddiagramm für positive Spannung (links) und negative Spannung (rechts) nach Modellsystem II

Parallel erfolgen auch hier Mechanismen, welche eine Deionisierung der QDs herbeiführen und somit eine effiziente Reduzierung der PL verhindert wird. Wie schon beim Modellsystem I beschrieben, können Löcher über die PEDOT:PSS Elektrode zu der Schicht aus QDs gelangen und dabei in den QD Kern injiziert und zuvor ionisierte QDs wieder deionisiert werden. Anschließend können deionisierte QDs durch erneute Elektroneninjektion wieder ionisiert werden. Anders als beim Modellsystem I scheint sich hier kein Gleichgewicht beider gegenläufiger Mechanismen einzustellen. Möglicherweise überwiegt mit der Zeit die Elektroneninjektion, wodurch die PL bei aktiver Spannung zunehmend reduziert wird und eine PL Intensität von 50 % der Ausgangsintensität erreicht wird. Außerdem ist anzumerken, dass bei höheren Spannungen (> 30 V) Elektrolumineszenz auftritt. Bei diesen Spannungen werden Elektronen und Löcher im gleichen Maße in den QD Kern injiziert, welche anschließend strahlend rekombinieren.

Nach Abschalten der Spannung erfolgt zunächst ein schneller Anstieg der PL Intensität. Wie schon beim Modellsystem I beschrieben, könnten auch hier Ladungsträger in

der näheren Umgebung eine schnelle Deionisierung von zuvor ionisierten QDs herbeiführen. Anders als beim Modellsystem I erfolgt nun allerdings ein allmählicher Anstieg der PL Intensität. Damit verbleibende ionisierte QDs wieder deionisiert werden können, müssen die überschüssigen Elektronen aus den QD Kernen in freie Zustände in der näheren Umgebung der QDs heraustunneln. Da aber beim Anlegen der Spannung diese Zustände mit aufgefüllt werden, läuft der Prozess der PL Erholung auf einer deutlich längeren Zeitskala ab (vgl. [42]).

Bei der Nutzung der negativen Polarität wird ein vergleichbarer optischer Kontrast erreicht, allerdings mit geringerer Stromdichte (Abbildung 5.15 rechts). Die PL Intensität sinkt nach kürzerer Zeit unterhalb von 50 % der Ausgangsintensität, während die Stromdichte nach einem kurzen Maximum von $286 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ auf $284 \text{ nA}/\text{mm}^2$ vor dem Abschalten der Spannung sinkt. Die Charakteristik der Stromdichte ist sehr ähnlich hinsichtlich der Charakteristik zum Modellsystem I und deutet auf ähnlich strombegrenzende Mechanismen hin. Der Verlauf der PL Intensität ist jedoch unterschiedlich. Während beim Modellsystem I in negativer Polarität nahezu keine PL Intensitätsänderung zu erkennen ist, wird hier ein hoher optischer Kontrast erreicht.

Die Bandstruktur in Abbildung 5.15 für die negative Polarität verdeutlicht, dass es sich bei dem anfänglichen Abfall der Photolumineszenz höchstwahrscheinlich um eine Abtrennung des Elektrons aus dem QD Kern handelt, wodurch die QDs durch ein verbleibendes Loch positiv geladen werden. Möglicherweise werden noch weitere neutrale QDs durch die Injektion von Löchern über die Aluminiumelektrode ionisiert. Zwar besteht eine hohe Energiedifferenz zwischen der Fermienergie von Aluminium und dem Valenzband der QDs. Allerdings wurde gezeigt, dass eine Lochinjektion bei einem vergleichbaren Schichtstapel mit CdSe QDs schon bei einer Feldstärke von $1,3 \cdot 10^6 \text{ V}/\text{cm}$ stattfindet [42]. Durch die CdS Hülle der elongierten QDs sollte dieser Wert deutlich höher liegen aber bei einer elektrischen Feldstärke von maximal $2,5 \cdot 10^6 \text{ V}/\text{cm}$ ist dieser Mechanismus nicht unbedingt auszuschließen.

Auch in dieser Polarität müssen Prozesse wirken, welche die komplette Ionisierung der QDs verhindern. Im Gegensatz zum Modellsystem I ist, aufgrund der halben Schichtdicke, die elektrische Feldstärke deutlich größer. Dadurch besteht eine höhere Wahrscheinlichkeit, dass Löcher über HMTDP zur PEDOT:PSS Elektrode aus dem QD Kern abgetrennt und einige QDs wieder deionisiert werden. Der nahezu konstante Verlauf der PL zeigt dabei das Gleichgewicht beider Prozesse.

Analog zur positiven Polarität findet, nach dem Abschalten der Spannung, zunächst ein schneller Anstieg der PL Intensität statt. Auch hier könnten Ladungsträger in der näheren Umgebung eine schnelle Deionisierung von zuvor ionisierten QDs herbeiführen. Der anschließende allmähliche Anstieg der PL Intensität könnte hingegen durch ein langsames Tunneln der Elektronen in den QD Kern bzw. durch eine Lochextraktion aus dem QD Kern durch den AUGER Prozess geprägt sein.

5.2.3 Modellsystem III

Beim Schichtaufbau nach Modellsystem III erfolgt, sowohl bei positiver als auch bei negativer Polarität, bei einem Spannungswert von 10 V, ein schneller Abfall der PL Intensität (Abbildung 5.16). Bei positiver Polarität ist dabei keine PL Intensität mehr messbar, wohingegen die PL Intensität bei negativer Polarität auf etwa 5 % der Ausgangsintensität sinkt. Anschließend erfolgt bei beiden Polaritäten keine Änderung der PL Intensität, solange die Spannung angeschaltet bleibt. Bei der Betrachtung des Banddiagramms in Abbildung 5.16 ist, aufgrund des elektrisch isolierenden Materials zwischen den QDs und der PEDOT:PSS Elektrode, kaum Stromfluss der Elektronen oder Löcher über LiF möglich. Ein Austausch der Ladungsträger kann demnach nur effizient zwischen den QDs und der Aluminiumelektrode stattfinden.

Abbildung 5.16: Normierte Intensität der PL, Stromdichte und zugehöriges Banddiagramm für positive Spannung (links) und negative Spannung (rechts) nach Modellsystem III

Dies wird auch durch die geringe Stromdichte bestätigt. Im Falle der positiven Polarität fällt die Stromdichte nach einem anfänglichen Maximum von $398 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ (nicht im

Diagramm dargestellt) auf nur 17 nA/mm^2 und liegt damit sogar deutlich unterhalb der Stromdichte bei negativer Polarität von Modellsystem II. Im Falle der negativen Polarität bei Modellsystem III sinkt die Stromdichte nach einem etwas geringeren Maximum von $2 \text{ }\mu\text{A/mm}^2$ auf 387 nA/mm^2 .

Wie auch schon beim Modellsystem II beschrieben, könnte der anfängliche starke Abfall der PL Intensität bei positiver Polarität, durch die Injektion von Elektronen über die Aluminiumelektrode in den QD Kern geprägt sein, wodurch nahezu alle QDs negativ ionisiert werden. Zwar liegt die maximale elektrische Feldstärke von $1,1 \cdot 10^6 \text{ V/cm}$ etwas niedriger als beim Modellsystem II, dennoch scheinen die Energieniveaus der CdS Hülle und des CdSe Kerns diesen Prozess zu begünstigen (vgl. [42] [113]). Der Hauptunterschied besteht allerdings in dem deutlich höheren Kontrast bei diesem Modellsystem. Im Gegensatz zum Modellsystem II können hier keine Löcher über das hochohmige LiF in die QD Kerne injiziert werden, wodurch auch keine Deionisierung von QDs stattfinden kann. Somit ist der Hauptmechanismus des Modellsystem III in positiver Polarität die negative Ionisierung der QDs durch Elektroneninjektion in den QD Kern.

Bei der Betrachtung der negativen Polarität ist der schnelle Abfall der PL Intensität, wie auch schon beim Modellsystem II, mit hoher Wahrscheinlichkeit durch eine feldinduzierte Abtrennung des Elektrons zu erklären. Dabei verlässt das Elektron den QD Kern über die positiv geladene Aluminiumelektrode und hinterlässt einen positiv ionisierten QD Kern. Möglicherweise werden auch hier weitere neutrale QDs durch die Injektion von Löchern über die Aluminiumelektrode ionisiert (vgl. Kapitel 5.2.2). Der Hauptunterschied zum Modellsystem II besteht allerdings auch in dieser Polarität darin, dass die PL deutlich niedrigere Werte annimmt. Aufgrund des hochohmigen LiF können keine Löcher die QD Kerne über die PEDOT:PSS Elektrode verlassen, wodurch auch keine zuvor ionisierten QDs wieder deionisiert werden können. Der Hauptmechanismus bei dieser Polarität ist somit die Abtrennung des Elektrons aus dem QD Kern.

Ein deutlicher Unterschied im Vergleich zu den vorangegangenen Modellsystemen liegt im Verlauf der PL Intensität nach der Abschaltung der Spannung. Während bei der positiven Polarität auch nach insgesamt 55 s keine Erholung zu erkennen ist, ist bei der negativen Polarität die PL Intensität auf 18,7 % der Ausgangsintensität ange-

stiegen. Eine Erklärung für die generell langsamere Erholung der PL in beiden Polaritäten könnte die Kondensatorwirkung durch die LiF Schicht darstellen. Dabei wirken die Elektroden wie ein Plattenkondensator mit LiF als Dielektrikum, welcher geladen werden kann und seine Ladung eine gewisse Zeit lang speichert. Dabei ist zu beachten, dass nach Abschaltung der Spannung die Ausgänge der Spannungsquelle auf Massepotenzial liegen, wodurch sich der Kondensator entladen kann. Ladungsträger im Gebiet der QDs und an der Grenzschicht zwischen den QDs und LiF können sich somit ausgleichen. Das heißt, dass lediglich Ladungsträger, welche im QD Kern gefangen sind zur Kondensatorwirkung beitragen. Im Falle der negativen Polarität ist ein schnellerer Anstieg der PL Intensität nach Abschaltung der Spannung zu erkennen. Eine mögliche Ursache hierfür ist, dass Elektronen im PEDOT:PSS eine Reduktion herbeiführen, wodurch letztendlich eine geringere elektrische Feldstärke eine geringere Speicherzeit der Ladungsträger im QD Kern bewirkt (vgl. Abschnitt 3.3.3). Eine detailliertere Untersuchung hierzu wird in einem späteren Abschnitt beschrieben.

5.3 Einfluss externer Beleuchtung am Modellsystem II und III

Ein hoher optischer Kontrast mit niedriger Stromdichte stellt eine Grundvoraussetzung für die Funktionalität des Sensorsystems dar. Demnach würde dafür Modellsystem II mit negativer Spannung sowie Modellsystem III für beide Polaritäten in Frage kommen, da bei beiden Modellsystemen die Bedingungen erfüllt wären. Allerdings ist eine Ladungsträgerinjektion in den QD Kern absolut erforderlich. Denn bei Erreichen eines optischen Kontrasts nur durch feldinduzierter Ionisation des Exzitons ist eine externe Beleuchtung der aktiven Fläche notwendig, um Exzitonen im QD Kern zu generieren und anschließend abzutrennen. Da allerdings beim Sensorsystem im Anwendungsfall nicht davon auszugehen ist, dass im Falle einer mechanischen Belastung das Sensorsystem gerade beleuchtet wird, ist die Ladungsträgerinjektion absolut notwendig.

Da bei Modellsystem II und III für beide Polaritäten ein optischer Kontrast für längere Zeit nach dem Abschalten der Spannung erkennbar ist, kann die Charakteristik der Ladungsträgerinjektion genauer untersucht werden. Wenn Ladungsträgerinjektion stattfindet, sollte ein allmähliches Ansteigen der PL Intensität nach Abschalten der Spannung auch ohne Beleuchtung durch den Laser stattfinden. Feldinduzierte Ionisation eines Ladungsträgers des Exzitons würde hingegen zu keiner Reduzierung mit anschließender allmählicher Erhöhung der PL Intensität führen.

5.3.1 Modellsystem II

Die Ergebnisse dieser Untersuchung für Modellsystem II sind dabei in Abbildung 5.17 zusammengefasst. Dabei wurde die Probe zunächst für 2 s mit dem Laser beleuchtet, um die Ausgangsintensität der PL zu erhalten. Anschließend wurde der Laser abgeschaltet bevor die Spannung zugeschaltet und erst wieder angeschaltet nachdem die Spannung abgeschaltet wurde. So wird erreicht, dass zu keiner Zeit eine Beleuchtung stattfindet, während die Spannung zugeschalten ist.

Beim Anlegen einer positiven Spannung von +10 V zeigt sich nach Einschalten des Lasers eine reduzierte PL Intensität mit anschließender allmählicher Erholung der PL Intensität (Abbildung 5.17 links).

Abbildung 5.17: Untersuchung des Einflusses der Beleuchtung bei positiver Spannung (links) und negativer Spannung (rechts) am Modellsystem II

Dieses Verhalten bestätigt die Elektroneninjektion als dominanten Prozess für die positive Polarität beim Modellsystem II. Bei negativer Polarität mit -10 V erfolgt jedoch keine signifikante Änderung der PL Intensität (Abbildung 5.17 rechts). Dieses Ergebnis bestätigt wiederum, dass bei negativer Polarität eine feldinduzierte Ionisation des Exzitons durch Elektronenabtrennung als Hauptmechanismus zugrunde liegt. Wird allerdings eine höhere negative Spannung von -30 V angelegt, ist auch hier ein allmählicher Anstieg der PL Intensität zu erkennen. Angesichts der Energiedifferenz zwischen der Fermienergie von Aluminium und dem Valenzband von CdSe in Abbildung 5.15 nimmt die Wahrscheinlichkeit einer Lochinjektion mit höheren Feldstärken zu und führt hier zum beobachteten Verhalten. Allerdings nimmt mit höherer Spannung auch die Stromdichte zu. Sie hat bei -30 V ein anfängliches Maximum von $0,47 \text{ mA/mm}^2$ und verringert sich auf $0,18 \text{ mA/mm}^2$ vor Abschaltung der Spannung und ist damit in derselben Größenordnung wie bei der entsprechenden positiven Polarität.

5.3.2 Modellsystem III

Für Modellsystem III sind die Ergebnisse in Abbildung 5.18 zusammengefasst. Dabei zeigt sich im Falle der positiven Polarität, dass eine Reduzierung der PL Intensität auch ohne Beleuchtung erreicht wird. Dieses Verhalten bestätigt die, in Abschnitt 5.2.3 beschriebene, Elektroninjektion in den QD Kern als Hauptmechanismus der Abnahme der PL Intensität im Falle der positiven Polarität für Modellsystem III. Wie schon bei der Messung mit aktiver Beleuchtung ist auch hier nach Abschalten der Spannung kaum ein Anstieg der PL Intensität erkennbar. Dies bestätigt wiederum die Annahme, dass das elektrische Feld größtenteils über dem elektrischen Isolator LiF abfällt und durch die entsprechende Kondensatorwirkung Ladungsträger lange im QD Kern verbleiben und somit die reduzierte PL Intensität lange erhalten bleibt. Bei dem Verlauf der Stromdichte ist nahezu kein Unterschied mit und ohne aktiver Beleuchtung beim Anlegen der Spannung erkennbar.

Abbildung 5.18: Untersuchung des Einflusses der Beleuchtung bei positiver Spannung (links) und negativer Spannung (rechts) am Modellsystem III

Ein deutlicher Unterschied besteht allerdings im Falle der negativen Polarität. Nach dem Einschalten des Lasers liegt die PL Intensität bei etwa 50 % der Ausgangsintensität und steigt bis zum Ende des Beobachtungszeitraumes auf über 90 % an. Möglicherweise beruht die PL Reduzierung auf den Mechanismus der Injektion von Löchern in den QD Kern über die Aluminiumelektrode. Zwar erscheint die Wahrscheinlichkeit für diesen Prozess, aufgrund der geringeren elektrischen Feldstärke im Vergleich zum Modellsystem II, bei dem keine Lochinjektion stattfindet, zunächst geringer. Aber dadurch, dass diese Löcher nicht über die PEDOT:PSS abfließen können, wird das Gebiet der QDs regelrecht mit Löchern überflutet. Durch die lange Zeitspanne von 25 s bei dem die Spannung aktiv ist, können dadurch möglicherweise auch ein Großteil der QDs durch Lochinjektion positiv ionisiert werden. Zudem bestätigt der Verlauf der

PL Intensität, dass bei dieser Polarität mit aktiven Laser zusätzlich eine Abtrennung des Elektrons aus dem QD Kern stattfindet. Der schnelle Anstieg der PL Intensität belegt weiterhin die geringere Verweildauer der Löcher in den QD Kernen, da Elektronen in der PEDOT:PSS Elektrode eine Reduktion herbeiführen und so eine effektive Kondensatorwirkung des Schichtstapels verhindern (vgl. Abschnitt 3.3.3). Bezüglich der Stromdichte ist kein nennenswerter Unterschied zur Messung mit aktiver Beleuchtung während des Anlegens der Spannung zu erkennen.

Da ein effizienter Schichtstapel und die Injektion eines Ladungsträgers nur bei Modellsystem III gegeben ist, was eine Grundvoraussetzung für die Funktionalität des Sensorsystems darstellt, wird im Folgenden ausschließlich dieses Modellsystem betrachtet.

5.4 Wiederholbarkeit der elektrischen Beanspruchung am Modellsystem III

Für den Einsatz des Schichtstapels nach Modellsystem III im FKV ist es wichtig zu wissen, ob eine mechanische Belastung nur einmal detektiert werden kann oder ob eine mehrfache Belastung immer wieder zu einer Reduzierung der PL führt. Im Falle der einmaligen Detektion müsste das betroffene Bauteil ausgetauscht werden, um eine erneute Detektion zu ermöglichen. Dabei müsste der Kraftbereich, welcher zu einer Reduzierung der PL führt, enger an dem tatsächlichen Bereich der Zerstörung des FKV liegen, um eine „zu frühe“ Detektion einzugrenzen. Im Falle der mehrfachen Belastung könnte der Kraftbereich größer gewählt werden.

5.4.1 Photolumineszenzintensität

Um dieses Verhalten zu charakterisieren, wurde am Modellsystem III für beide Polaritäten eine Spannung angelegt und die PL Intensität aufgenommen. Anschließend erfolgt die Zweitbelastung. Bei der negativen Polarität wurde die Zweitbelastung erst ausgeführt als die Anfangsintensität der PL wieder erreicht wurde. Im Falle der positiven Polarität wurde, aufgrund der langen Speicherzeit, die Zweitbelastung erst ausgeführt, als die PL Intensität oberhalb von 60 % der Anfangsintensität lag. Die normierten Intensitäten für beide Polaritäten sind dabei in Abbildung 5.19 dargestellt.

Abbildung 5.19: Normierte Intensität bei Erst- und Zweitbelastung für die positive (links) und negative Polarität (rechts)

Im Falle der positiven Polarität zeigt sich bei der Erstbelastung das schon beschriebene Verhalten, bei dem die PL Intensität nach Anlegen von +10 V auf 0 % der Anfangsintensität absinkt und anschließend im Beobachtungszeitraum keine Nennenswerte Erholung stattfindet. Bei der Zweitbelastung ist allerdings bei aktiver Spannung keine Änderung der PL Intensität zu erkennen (Abbildung 5.19 links).

Im Falle der negativen Polarität reduziert sich die PL Intensität sowohl bei der Erstbelastung als auch bei der Zweitbelastung auf etwa 10 % der Anfangsintensität. Auch nach Abschalten der Spannung gibt es keinen nennenswerten Unterschied im Verlauf der PL Intensität. Dieser Effekt wird in einem späteren Abschnitt näher beschrieben.

5.4.2 Stromdichte

In Abbildung 5.20 sind die Stromdichten für beide Polaritäten dargestellt. Dabei findet nach einem anfänglichen Maximum eine allmähliche Reduzierung der Stromdichte im Falle der Erstbelastung für beide Polaritäten statt. Diese liegen dabei in dem schon beschriebenen Wertebereich.

Abbildung 5.20: Stromdichte bei Erst- und Zweitbelastung für die positive (links) und negative Polarität (rechts)

Im Falle der negativen Polarität zeigt sich dieses Verhalten auch bei der Zweitbelastung, allerdings mit einer generell etwas niedrigeren Stromdichte. Allerdings unterscheidet sich die Zweitbelastung im Falle der positiven Polarität deutlich von der Erstbelastung. Eine allmähliche Abnahme der Stromdichte ist dabei nicht zu erkennen und liegt zudem bei einem geringeren Wert von nur ca. 2 nA/mm^2 . Kurz nach Abschaltung der Spannung fließt bei der Erstbelastung ein negativer Strom, welcher über die Zeit allmählich abnimmt. Dieser Stromfluss verdeutlicht die mögliche Kondensatorwirkung des Modellsystem III. Demnach stellt der Verlauf den Entladestrom des Kondensators dar, welcher nach Abschalten der Spannung auf Massepotenzial gezogen wird. Bei der Zweitbelastung der positiven Polarität ist dieser Entladestrom, im Vergleich zur Erstbelastung deutlich reduziert. Bei der negativen Polarität hingegen ist der Entladestrom der Erst- und Zweitbelastung nahezu identisch.

5.4.3 Gesamtwiderstand im Schichtstapel

Eine weitere Möglichkeit ist die Analyse des Widerstandes bei aktiver Spannung. Diese Messergebnisse sind in Abbildung 5.21 dargestellt.

Abbildung 5.21: Widerstand bei Erst- und Zweitbelastung für die positive (links) und negative Polarität (rechts)

Dabei ist zu erkennen, dass bei beiden Polaritäten eine Zunahme des Widerstandes bei aktiver Spannung stattfindet. Bei der positiven Polarität beträgt der Widerstand kurz bevor die Spannung abgeschaltet wird $619 \text{ M}\Omega$ und erhöht sich am Anfang der Zweitbelastung auf $1,87 \text{ G}\Omega$. Hingegen beträgt der Widerstand bei der negativen Polarität $53 \text{ M}\Omega$ am Ende der Erstbelastung und reduziert sich auf $41 \text{ M}\Omega$ am Anfang der Zweitbelastung.

Die Ergebnisse zeigen, dass bei der negativen Polarität eine Erholung des Widerstandes stattfindet, wohingegen bei positiver Polarität bei Mehrfachbelastung sich der Widerstand weiter erhöht. Durch den hohen Widerstand können demzufolge keine neuen

Ladungsträger in die QDs injiziert werden und verursachen somit auch keine Reduzierung der PL Intensität.

Eine nähere Untersuchung hat gezeigt, dass die Widerstandserhöhung scheinbar durch die obere PEDOT:PSS Elektrode bzw. deren Kontakt mit der darunter liegenden LiF Schicht verursacht wird. Dazu wurde der Widerstand der PEDOT:PSS Elektrode vor und nach der Erstbeanspruchung gemessen. Die entsprechenden Messpunkte sind in Abbildung 5.22 dargestellt. Der Widerstand zwischen den Messpunkten P1 und P2 vor der Erstbeanspruchung liegt bei der positiven Polarität bei 2,45 k Ω und bei der negativen bei 3,3 k Ω .

Abbildung 5.22: Probenlayout mit Messpunkten

Nach der Erstbeanspruchung erhöht sich der Widerstand bei der positiven Polarität zwischen den Messpunkten P1 und P2 auf >1 G Ω . Der Widerstand zwischen den Messpunkten 1 und P2 liegt allerdings bei nur 2,4 k Ω . Demzufolge erhöht sich der Widerstand bei PEDOT:PSS nur an dem Kreuzungspunkt zwischen Aluminium und der oberen PEDOT:PSS Elektrode. Bei der negativen Polarität hingegen konnte kein nennenswerter Anstieg des Widerstandes zwischen den Messpunkten P1 und P2 festgestellt werden.

Weiterhin wurde eine Bahn durch mehrfache Beanspruchung mit wechselnder Polarität beansprucht, indem zuerst die positive dann die negative und schließlich wieder die positive Polarität angelegt wurde. Zwischen den Messungen wurden alle Widerstände vermessen. Es zeigte sich, dass keine Reduzierung des Widerstandes durch die wechselnde Beanspruchung stattfindet. Sobald einmal die negative Polarität angelegt wurde, bleibt der Widerstand der PEDOT:PSS Elektrode am Kreuzungspunkt hochohmig.

Da der Effekt der irreversiblen Widerstandserhöhung bei der Verwendung von HMTPD nach Modellsystem II nicht eintritt, muss LiF als Ursache für diesen Effekt in Betracht

gezogen werden. Möglicherweise könnte die geringe Löslichkeit von LiF in Wasser dabei eine Rolle spielen (vgl. Abschnitt 3.4). Durch die Verwendung von ungekapselten Proben besteht die Möglichkeit, dass das in der Umgebungsluft enthaltene Wasser einen Teil der LiF Schicht anlöst. Dadurch steht eine geringe Anzahl von freien Li^+ bzw. F^- Ionen zur Verfügung, welche möglicherweise bei positiver Polarität eine irreversible Verbindung mit PEDOT:PSS eingehen und dessen Leitfähigkeit herabgesetzt wird. In [114] wurde ein ähnlicher Mechanismus gezeigt. Mit Hilfe einer stromdurchflossenen PEDOT:PSS Elektrode und eines darüber abgeschiedenen Elektrolyten, können frei bewegliche Ionen des Elektrolyten gezielt am PEDOT:PSS angelagert werden, wodurch sich die Leitfähigkeit der PEDOT:PSS Elektrode ändert.

Um diese Theorie zu überprüfen, wurde eine Probe nach Modellsystem III in der Glovebox unter Stickstoffatmosphäre elektrisch beansprucht. Da hier weder Sauerstoff noch Wasserstoff im Umgebungsgas zu Verfügung stehen, sollte kein Anlösen der LiF Schicht möglich sein und somit auch keine Widerstandserhöhung der PEDOT:PSS Elektrode stattfinden.

Entsprechend zeigt sich, dass bei 10 V in positiver Polarität keine Widerstandserhöhung am Kreuzungspunkt der PEDOT:PSS Elektrode stattfindet. Der Widerstand zwischen den Messpunkten P1 und P2 (vgl. Abbildung 5.22) liegt dabei vor und auch nach der elektrischen Beanspruchung bei 5,3 k Ω . Ebenfalls findet eine Absenkung der PL statt und bleibt für einen längeren Zeitraum reduziert, wodurch die Funktionalität auch unter Stickstoffatmosphäre bestätigt wird.

Im Falle der negativen Polarität zeigt sich eine minimale Erhöhung des Widerstandes von 5,3 k Ω auf ca. 9 k Ω , wodurch die chemische Reduktion durch Elektroneninjektion in PEDOT:PSS und damit verbundener Widerstandserhöhung bestätigt wird (vgl. Abschnitt 3.3.3). Dabei findet ebenfalls eine Reduzierung der PL mit langer Speicherzeit statt. Erfolgt eine wiederholte Beanspruchung mit umgekehrter Polarität (positiver Polarität), wird der Widerstand der PEDOT:PSS Elektrode zwischen den Messpunkten P1 und P2 auf den Ausgangswert von 5,3 k Ω gesenkt.

5.5 Einfluss des elektrischen Feldes am Modellsystem III

Der Einsatz des Schichtstapels nach Modellsystem III für die Belastungsdetektion an Leichtbaumaterialien erfordert zusätzliche Kenntnis über den Einfluss des elektrischen Feldes. Eine geringere mechanische Belastung führt zu einer geringeren, vom piezoelektrischen Material generierten, Ladungsmenge und somit zu einem geringeren

elektrischen Feld. Dazu wurde der Schichtstapel mit drei unterschiedlichen Spannungen von 3,3 V, 6,6 V und 10 V beaufschlagt und die PL Intensität sowie der Stromfluss aufgenommen und analysiert.

5.5.1 Photolumineszenzintensität

Die Ergebnisse der Messung zur PL Intensität für beide Polaritäten sind in Abbildung 5.23 dargestellt. Wie schon beschrieben, reduziert sich die PL Intensität bei einer positiven Spannung von 10 V auf ein Minimum. Dabei kann bei aktiver Spannung keine PL mehr gemessen werden.

Abbildung 5.23: Normierte Intensität bei 3,3 V / 6,6 V / 10 V für die positive (links) und negative Polarität (rechts)

Auch bei Werten von 3,3 V und 6,6 V ist kurz nach Spannungsaktivierung keine PL mehr messbar. Dieses Verhalten verdeutlicht, dass eine effiziente Ionisierung der QD Kerne, aufgrund der geringen Energiedifferenz zwischen der Fermienergie von Aluminium und dem Leitungsband der QDs, auch bei geringeren Feldstärken möglich ist. Bei der negativen Spannung hingegen zeigt sich, dass mit höheren Feldstärken auch eine etwas größere Anzahl an QD Kernen ionisiert werden kann. Da hier der Mechanismus der Elektronenabtrennung des Exzitons bzw. Lochinjektion als mögliche Mechanismen identifiziert wurden, können höchstwahrscheinlich bei geringerer Feldstärke auch weniger Elektronen abgetrennt bzw. Löcher injiziert werden.

Wie schon beschrieben, zeigt sich bei der positiven Polarität mit einem Spannungswert von 10 V keine Erholung der PL Intensität im Beobachtungszeitraum bis 350 s. Allerdings steigt bei geringeren Spannungen die PL Intensität schneller an. Bei 6,6 V ist die PL Intensität auf etwa 10 % und bei 3,3 V auf 61 % der Anfangsintensität angestiegen. Ein ähnliches Verhalten zeigt sich im Falle der negativen Polarität mit dem Unterschied, dass bei 10 V und 6,6 V im Vergleich zur positiven Polarität eine schnellere Erholung erfolgt. Bei 10 V ist die PL Intensität auf etwa 48 %, bei 6,6 V auf 54 % und

bei 3,3 V auf etwa 60 % der Anfangsintensität angestiegen. Eine mögliche Erklärung für diesen Effekt wird in Kapitel 5.5.3 näher beschrieben.

5.5.2 Stromdichte

Die Stromdichte hat bei Aktivierung der Spannung ein Maximum bevor eine allmähliche Reduzierung der Stromdichte stattfindet. Auch bei unterschiedlichen Spannungen ist dieses Verhalten für beide Polaritäten zu beobachten. Dabei zeigt sich, dass für beide Polaritäten das anfängliche Maximum der Stromdichte mit steigender Spannung größer ist.

Im Falle der positiven Polarität reduziert sich die Stromdichte bei 10 V nach dem anfänglichen Maximum auf geringere Werte, als für 3,3 V und 6,6 V. Bei 3,3 V und 6,6 V ist der Unterschied vernachlässigbar klein (Abbildung 5.24 links, anfängliches Maximum nur für 3,3 V dargestellt).

Abbildung 5.24: Stromdichte bei 3,3 V / 6,6 V / 10 V für die positive (links) und negative Polarität (rechts)

Bei der negativen Polarität hingegen ist der Verlauf der Stromdichte bei aktiver Spannung für 3,3 V, 6,6 V und 10 V nahezu identisch (Abbildung 5.24 rechts, anfängliches Maximum nicht dargestellt).

Kurz nach dem Abschalten der Spannung fließt im Falle der positiven Polarität ein negativer Strom. Dabei zeigt sich, dass geringere Spannungen einen größeren Strom bzw. eine größere Stromdichte verursachen. Dieses Verhalten suggeriert, dass bei kleineren Spannungen die Ladungsträger die Möglichkeit haben abzufließen und somit einen höheren Entladestrom bewirken. Eine mögliche Erklärung hierzu erfolgt im Kapitel 5.5.3.

Bei der negativen Polarität gibt es im Verlauf der Stromdichte nach Abschalten der Spannung jedoch keine signifikanten Unterschiede zwischen den einzelnen Spannungen.

5.5.3 Widerstand

Bei der Betrachtung des Gesamtwiderstandes zeigt sich für beide Polaritäten ein ähnliches Verhalten. Generell gilt, dass der Widerstand kurz nach Einschalten der Spannung mit steigendem Spannungswert zunächst geringer ist (Abbildung 5.25).

Abbildung 5.25: Widerstand bei 3,3 V / 6,6 V / 10 V für die positive (links) und negative Polarität (rechts)

Der weitere Verlauf des Widerstandes bei aktiver Spannung zeigt allerdings, dass mit höherem Spannungswert auch ein höherer Widerstand im Schichtstapel erreicht wird. Kurz vor Abschalten der Spannung ergibt sich ein Widerstand von 3,8 MΩ, 14,6 MΩ und 865 MΩ für die positive Polarität und 14,5 MΩ, 22,7 MΩ und 54 MΩ für die negative Polarität bei entsprechenden 3,3 V, 6,6 V und 10 V.

Die Untersuchung der Mehrfachbelastung in Abschnitt 5.4 hat gezeigt, dass die Widerstandszunahme im Schichtstapel, im Falle der positiven Polarität, scheinbar hauptsächlich durch die obere PEDOT:PSS Elektrode bzw. durch deren Interaktion mit der darunter liegenden LiF Schicht verursacht wird. Dabei tritt die Widerstandserhöhung der PEDOT:PSS Elektrode lediglich am Kreuzungspunkt zwischen dieser und der unteren Aluminiumelektrode auf.

Auch bei dieser Untersuchung wurde der Widerstand der PEDOT:PSS Bahn am Kreuzungspunkt nach der Beanspruchung gemessen. Die Ergebnisse dazu sind in Abbildung 5.26 dargestellt. Dabei konnte bei der negativen Polarität, bei keinem der drei Spannungswerte, eine nennenswerte Erhöhung des Widerstandes der PEDOT:PSS

Elektrode nach der Beanspruchung festgestellt werden. Auch bei einer positiven Spannung von 3,3 V zeigt sich keine nennenswerte Widerstandserhöhung. Jedoch steigt der Widerstand bei höheren Spannungen sehr stark an. Demzufolge besitzt der Widerstand der PEDOT:PSS Elektrode am Kreuzungspunkt nach einer Beanspruchung von 6,6 V ca. 7 M Ω und bei 10 V ca. 1 G Ω .

Abbildung 5.26: Widerstand der PEDOT:PSS Elektrode am Kreuzungspunkt mit Aluminium nach der Beanspruchung mit unterschiedlichen Spannungen

Dieser Versuch verdeutlicht, dass es einen direkten Zusammenhang zwischen dem Widerstand der PEDOT:PSS Elektrode am Kreuzungspunkt und der Zeit für die Erholung der PL geben muss. Bei allen Spannungen der negativen sowie bei 3,3 V der positiven Polarität liegt der Widerstand der PEDOT:PSS Elektrode im einstelligen Kiloohm-Bereich. Dabei steigt die PL Intensität sehr schnell an und liegt in einem Beobachtungszeitraum von 350 s im Bereich von ca. 50 – 60 % der Ausgangsintensität (vgl. Abschnitt 5.5.1). Jedoch ist bei der positiven Polarität mit einer Spannung von 6,6 V bzw. 10 V, bei dem der Widerstand der PEDOT:PSS Elektrode stark zunimmt, die PL auf gerade einmal 9,6 % bzw. 0 % der Ausgangsintensität angestiegen. Dadurch ist zu vermuten, dass die Widerstandserhöhung der PEDOT:PSS Elektrode ein schnelles Entladen der Ladungsträger im Gebiet der QDs sowie der QD Kerne verhindert, was letztendlich eine längere reduzierte PL Intensität zur Folge hat. Diese Theorie wird auch durch den Entladestrom bestätigt, welcher mit zunehmender Spannung in positiver Polarität deutlich geringere Werte annimmt.

5.6 Einfluss der Integration auf das Verhalten von Modellsystem III

5.6.1 Optisches Verhalten der Laminierter Tasche und des Harzsystems

Zwischen der Umgebung und den aktiven Schichten liegen beim integrierten Schichtstapel eine Schicht aus PET mit Klebstoff der Laminierter Tasche sowie das ausgehärtete

Harzsystem (Harz L, Härter GL2). Um das Transmissionsverhalten beider Stoffe zu untersuchen, wurde der Wellenlängenbereich von 300 nm – 800 nm aufgenommen (Abbildung 5.27).

Abbildung 5.27: Transmission einer laminierten PET-Tasche (links) und des Harzsystems L+GL2 (rechts)

Die Messungen betrachten dabei den ungünstigsten Fall und zeigen ob die QDs im UV-Bereich angeregt bzw. ob die PL ausreichend emittiert werden kann. Da der Klebstoff erst im aktivierten Zustand seine volle Transparenz aufweist, muss die Laminier-tasche, bestehend aus zwei PET-Folien mit entsprechenden Klebstoff, komplett lami-niert werden. Im Anwendungsfall befindet sich lediglich nur eine PET-Folie mit Kleb-stoff oberhalb der aktiven Schichten. Die Dicke des Harzsystems kann durch das bei-gefügte Gewebe eingestellt werden (vgl. Abschnitt 4.4). Bei der Transmissionsmes-sung wurde eine Schichtdicke von 600 µm gewählt. Diese Dicke umfasst dabei meh-rere mögliche Lagen, welche sich über der Sensorfolie befinden könnten. Beispiels-weise liegt die reale Dicke vom FKV mit 3 Lagen Glasfasergewebe mit einem Flächen-gewicht von 49 g/m² bei nur 110 µm, wodurch das Transmissionsverhalten in dem ent-sprechenden Aufbau deutlich besser ist als bei der hier gemessenen Schichtdicke von 600 µm (vgl. Abschnitt 4.4) [115].

Für zwei PET-Folien mit jeweils entsprechendem Klebstoff zeigt sich, dass im Bereich der Anregungswellenlänge des Lasers etwa 73 % des Lichtes und für die Emissions-wellenlänge der QDs bei 620 nm etwa 78 % des Lichtes transmittiert werden. Wie schon beschrieben, ist die Transmission im realen Aufbau größer und liegt selbst bei diesen gemessenen Werten im akzeptablen Bereich.

Für das Harzsystem ergibt sich bei der Anregungswellenlänge des Lasers von 475 nm eine Transmission von ca. 88,5 % und bei der Emissionswellenlänge der QDs von 620 nm eine Transmission von ca. 90,5 % und liegt somit auch bei dieser Schichtdicke im akzeptablen Bereich.

5.6.2 Funktionalität des Schichtstapels nach der Integration

Für die Überprüfung der Funktionalität des Schichtstapels wurde die normierte Intensität nach dem Heißlaminieren und nach der Integration durch den Harzinfusionsprozess gemessen. Bei dem verwendeten Schichtstapel handelt es sich um den Lagenaufbau nach Modellsystem III, welcher auf einer 100 µm dicken PET-Folie prozessiert wurde.

Die Ergebnisse dazu sind in Abbildung 5.28 (links) dargestellt. Dabei ist erkennbar, dass sowohl vor und nach der Integration in den FKV die PL Intensität, bei Anlegen der positiven Polarität mit einer Spannung von 10 V, auf nahezu 0 % der Ausgangsintensität fällt. Ebenfalls ist auch keine Erholung der PL Intensität bis zum Ende des Beobachtungszeitraums in beiden Fällen zu beobachten.

Abbildung 5.28: Normierte Intensität vor und nach der Integration

Nachdem die Bahn 2 an der integrierten Probe gemessen wurde, ist die reduzierte PL Intensität der Bahn 1 noch erkennbar (Abbildung 5.28 rechts). Zwischen beiden Messungen liegen 18 Tage. Diese Messungen zeigen, dass eine Integration der Schichtsysteme in FKV ohne Änderung der Funktionalität möglich ist.

5.7 Temperaturwechseltest am integrierten Schichtstapel

Am Einsatzort ist das Sensorsystem ständigen Umwelteinflüssen ausgesetzt und muss dennoch seine Funktionalität im Falle einer kritischen Belastung behalten. Zu diesen Temperatureinflüssen zählt u. a. auch ein schneller Wechsel der Temperatur. Um diesen Umwelteinfluss zu simulieren, wurde an einer integrierten Probe nach Modellsystem III ein Temperaturwechseltest in Anlehnung an die Norm IEC 60068-2-14Nb in einer Klimakammer (Feutron KPK 200) durchgeführt. Dabei wechselt die Temperatur in einem Zyklus zwischen von 5 °C bis 80 °C bei einem Sollwert für die relative Luftfeuchtigkeit von 30 % (Abbildung 5.29).

Abbildung 5.29: Temperaturprofil eines Zykluses (Temperaturbereich zwischen 5 °C und 80 °C nach IEC 60068-2-14Nb)

Die Minimaltemperatur wird dabei für 90 min und die Maximaltemperatur für 110 min gehalten. Ein kompletter Zyklus dauert insgesamt 480 min.

Zur Überprüfung der Funktionalität des Sensorsystems wurde die Probe vor dem Temperaturwechseltest (Bahn 2), nach 6 Zyklen (Bahn 3) und nach weiteren 30 Zyklen (Bahn 4) mit einer Spannung von 10 V in positiver Polarität beaufschlagt und die Photolumineszenz sowie die Stromdichte gemessen. Die Gesamtzeit des Temperaturwechseltests beläuft sich somit auf insgesamt 288 h. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 5.30 dargestellt.

Abbildung 5.30: Normierte Intensität (links) und Stromdichte (rechts) vor Temperaturwechseltest, nach 6 Zyklen und nach weiteren 30 Zyklen

Dabei zeigt sich, dass eine Reduzierung der Photolumineszenz sowohl nach 6 Zyklen als auch nach weiteren 30 Zyklen des Temperaturprofils möglich ist. Bei allen Messungen ist kurz nach dem Einschalten der Spannung keine PL Intensität mehr sichtbar. Auch nach Abschalten der Spannung gibt es keine Erholung der PL Intensität im Beobachtungszeitraum für alle drei Messungen (Abbildung 5.30 links). Die Messungen unterscheiden sich sowohl nach 6 als auch nach weiteren 30 Zyklen somit nicht von

der Messung vor dem Temperaturwechseltest und verdeutlichen die Funktionalität des Sensorsystems. Darüber hinaus zeigt der Verlauf der Stromdichte für alle drei Messungen keinen nennenswerten Unterschied und verdeutlicht weiterhin, dass das Sensorsystem auch nach einem schnellen Wechsel der Temperatur seine Funktionalität beibehält (Abbildung 5.30 rechts).

In Abbildung 5.31 sind Aufnahmen der integrierten und mit UV beleuchteten Sensorfolie nach den drei Messungen zu sehen.

Abbildung 5.31: Aufnahme der mit UV beleuchteten Probe vor Temperaturwechseltest (links, Messung an B2), nach 6 Zyklen (Mitte, Messung an B3) und nach weiteren 30 Zyklen (rechts, Messung an B4)

Dabei zeigt die linke Abbildung die Messung am Kreuzungspunkt B2 vor dem Temperaturwechseltest, die mittlere Abbildung die Messung am Kreuzungspunkt B3 nach 6 Zyklen und die rechte Abbildung die Messung am Kreuzungspunkt B4 nach weiteren 30 Zyklen. Der Kreuzungspunkt B1 stellt dabei die Messung vor der Integration der Sensorfolie in den Faserkunststoffverbund dar. Bei allen Aufnahmen ist deutlich zu erkennen, dass der zuletzt beanspruchte Kreuzungspunkt dunkler ist als die der vorangegangenen Beanspruchungen. Hierbei wird deutlich, dass eine Erholung der PL Intensität bei Modellsystem III auch mit einer Spannung von 10 V in positiver Polarität stattfindet. Allerdings zeigt sich auch, dass die PL Intensität am Kreuzungspunkt B1 bei der letzten Messung am Kreuzungspunkt B4 noch nicht ihre Ausgangsintensität erreicht hat. Zwischen diesen Aufnahmen liegen jedoch 31 Tage (744 Stunden), wodurch eine längere Speicherzeit der Information über die mechanische Belastung bewiesen ist.

5.8 Speicherzeit elektrischer Ladungsträger am Modellsystem III

Um die Speicherzeit der Ladungsträger nach der mechanischen Belastung näher zu charakterisieren, wurde die PL nach dem Abschalten der Spannung von 10 V am Mo-

dellsystem III an mehreren Proben für längere Zeit aufgenommen. Dabei wurden insbesondere die Stabilität des Lasers, die Reproduzierbarkeit und das Langzeitverhalten der PL für 170 h nach dem Abschalten der Spannung näher charakterisiert.

5.8.1 Stabilität des Lasers und der PL Intensität

Mit Hilfe des Laserlichts werden die QDs angeregt, wodurch der Prozess der PL ermöglicht wird. Eine Abweichung der Laserintensität hat auch einen direkten Einfluss auf die Intensität der PL. Eine Schwankung der Laserintensität würde somit auch eine Schwankung der PL Intensität bedeuten. Um diese Schwankungen so gering wie möglich zu halten, sind entsprechende Vorkehrungen getroffen wurden, wie z. B. Kühlung des Lasers sowie der Betrieb oberhalb von 5 % seiner maximalen Leistung (vgl. Abschnitt 4.3.1). Dennoch ist die Laserintensität nicht absolut stabil und unterliegt verschiedenen Schwankungen durch Einflussfaktoren wie z. B. der elektronischen Regelung und verbleibender Temperatureinflüsse. Um diese Abhängigkeit bei der Untersuchung der Speicherzeit der Ladungsträger zu untersuchen, wurde die Laserintensität mit Hilfe einer Photodiode für 200 h gemessen (Abbildung 5.32).

Abbildung 5.32: Langzeitmessung der Intensität des Lasers

Dabei zeigt die Laserintensität ein nahezu konstantes Verhalten. Der Mittelwert liegt nur 0,007 % unterhalb der Anfangsintensität mit einer einfachen Standardabweichung σ von 2,55 %.

Aufgrund der hohen Photo- und Thermostabilität der QDs wird die PL Intensität während des Zeitraumes kaum beeinflusst (vgl. Abschnitt 3.1.4). Dennoch ist ein anfänglicher Anstieg der PL Intensität zu Beginn der Beleuchtung mittels Laser erkennbar. Möglicherweise sind im Grundzustand einige QDs durch zusätzliche Ladungsträger im QD Kern ionisiert, welche anfänglich durch die Beleuchtung mit dem Laser deionisiert werden.

5.8.2 Reproduzierbarkeit

Neben der Stabilität des Lasers und der PL Intensität ist die Kenntnis über die Reproduzierbarkeit der Speicherzeit von Bedeutung. Um näher zu charakterisieren, ob vergleichbare mechanische Belastungen auch zu vergleichbaren Speicherzeiten führen, wurde der Verlauf der PL Intensität nach Abschalten der Spannung von 10 V für 90 min an verschiedenen Proben nach Modellsystem III aufgenommen (Abbildung 5.33).

Abbildung 5.33: Normierte Intensität nach dem Abschalten der Spannung am Modellsystem III

Dabei zeigt sich, dass bei allen Messungen nach ca. 5 min nach dem Abschalten der Spannung zunächst keine Erholung der PL Intensität erkennbar ist. Anschließend erfolgt für alle Messungen ein schneller Anstieg bevor die PL Intensität im Bereich von 20 min langsamer ansteigt. Der Verlauf der Erholung für die PL Intensität ist im Detail jedoch verschieden. Bei den Messungen 1, 3, 5 und 7 erholt sich die PL Intensität mit zunehmender Zeit langsamer, so dass nach 90 min eine PL Intensität von ca. 60 % der Ausgangsintensität erreicht wird. Einen ähnlichen Verlauf zeigt die Messung 6, welche nach 90 min durch einen etwas flacheren Verlauf eine PL Intensität von etwa 47 % der Ausgangsintensität erreicht. Bei den Messungen 2 und 4 zeigt die Erholung der PL Intensität allgemein einen flacheren Verlauf, sowohl bei der anfänglichen als auch bei der anschließenden langsameren Erholung der PL Intensität. Der langsame Teil der Erholung zeigt dabei einen nahezu linearen Verlauf, so dass die PL Intensität nach 90 min auf etwa 38 % der Ausgangsintensität angestiegen ist.

Diese Messungen zeigen, dass es für Schichtstapel nach Modellsystem III zu Abweichungen im Verlauf der Erholung der PL Intensität kommen kann. Wie bereits in Abschnitt 5.4.3 und 5.5.3 beschrieben, könnte die geringe Löslichkeit von LiF in Wasser dazu beitragen, dass der Widerstand der PEDOT:PSS Bahn erhöht wird und dadurch weniger Ladungsträger im gleichen Zeitraum abfließen können. Schwankungen in der

Luftfeuchtigkeit führen somit zu unterschiedlichen Widerständen der oberen Elektrode und somit auch zu unterschiedlichen Speicherzeiten der Ladungsträger.

5.8.3 Langzeitmessung

Um die Speicherzeit näher zu charakterisieren, wurde eine Langzeitmessung der PL Intensität nach Abschaltung der Spannung von 10 V am Modellsystem III durchgeführt (Abbildung 5.34). Die Beobachtungszeit der PL Intensität betrug dabei 170 h.

Abbildung 5.34: Langzeitmessung der normierten Intensität nach dem Abschalten der Spannung am Modellsystem III (grau: Originaldaten, schwarz: gleitender Durchschnitt)

In den Originaldaten (graue Kurve) ist dabei eine Schwankung der PL Intensität erkennbar, welche möglicherweise durch die Empfindlichkeit des Messaufbaus (Halte-rungen, Strahlteiler, Objektive usw.) gegenüber Temperaturunterschieden verursacht wird. Für eine übersichtliche Darstellung der Messwerte ist zusätzlich der gleitende Mittelwert (schwarze Kurve) der Originaldaten dargestellt.

Es zeigt sich auch hier, dass die Erholung der PL Intensität zunächst durch einen schnellen und anschließend von einem allmählicheren Anstieg geprägt ist. Mit zunehmender Zeit wird der Anstieg flacher, so dass nach 170 h eine PL Intensität von 75 % der Ausgangsintensität erreicht wird.

Bei Annahme eines linearen Anstiegs der PL Intensität ab 100 h ergibt sich durch eine lineare Regression folgende Gleichung.

$$PL (arb. un.) = 0,68 \pm 4,69 * 10^{-4} + (3,62 * 10^{-4} \pm 3,46 * 10^{-6}) * t(h) \quad (5.1)$$

Demnach hat die PL nach $892 h \pm 9,8 h$ (mehr als 37 Tage) ihren Ausgangswert erreicht. Dieser Wert liegt in guter Übereinstimmung mit dem beobachteten Verhalten beim Temperaturwechseltest, bei dem nach 733 h ebenfalls noch eine reduzierte PL Intensität sichtbar war.

5.9 Kopplung des Schichtsystems mit piezoelektrischem Element

Wie beschrieben, zeichnet sich das Schichtsystem nach Modelsystem III durch eine hohe Effizienz aus. Geringe Mengen an Ladungsträgern erzeugen einen hohen optischen Kontrast durch eine Reduzierung der PL. Zudem kann dieser Zustand auch für einen längeren Zeitraum beibehalten werden.

Um die autarke Funktionsweise des Sensorsystems zu gewährleisten, muss das Schichtsystem im Anwendungsfall mit einem piezoelektrischen Material gekoppelt werden. Um den Einfluss einer mechanischen Belastung auf ein piezoelektrisches Material und deren generierte Ladungsmenge sowie der damit verbundenen Reduzierung der PL näher zu charakterisieren, wurde ein Fallexperiment durchgeführt. Über einen entsprechenden Aufbau (Abbildung 5.35 links) kann dabei eine Stahlkugel mit einem Gewicht von 11,9 g aus unterschiedlichen Höhen auf ein Testobjekt fallen gelassen werden. Eine entsprechende Anordnung von Magneten sorgt dafür, dass die Kugel nur einmal auf das Testobjekt auftrifft, um ein reproduzierbares Verhalten zwischen den einzelnen Messungen zu gewährleisten. Die mögliche potentielle Energie beträgt bei der minimal möglichen Höhe von 106,5 mm etwa 12,4 mJ und bei der maximal möglichen Höhe von 406,5 mm etwa 47,5 mJ. Als Testobjekt dient ein piezoelektrischer Schallwandler (KEPO FT-35T-2.9AL), bei dem das piezokeramische Material Blei-Zirkonat-Titanat (PZT) zum Einsatz kommt. Das auf einer Messingplatte befindliche PZT, hat dabei einen Durchmesser von 20 mm sowie eine Dicke von 300 μm .

Abbildung 5.35: Aufbau zum Fall einer Kugel aus einer bestimmten Höhe (links) und in FKV integrierter piezoelektrischer Schallwandler (rechts)

Um eine hohe anwendungsspezifische Charakterisierung zu ermöglichen, wurde der piezoelektrische Schallwandler in eine gekrümmte FKV-Platte per Harzinfusionsverfahren integriert (Abbildung 5.35 rechts). Dabei wurde der piezoelektrische Schall-

wandler zwischen der zweiten und dritten Lage des Glasfasergewebes mit dem höheren Flächengewicht integriert, um einen größeren Abstand zur Oberfläche der FKV-Platte zu erhalten (vgl. Abschnitt 4.4).

Um den Zusammenhang zwischen der generierten Ladungsmenge des piezoelektrischen Schalwandlers und der damit verbundenen Reduzierung der Photolumineszenz herzustellen, müssen beide Effekte getrennt gemessen werden. Durch Verluste bei der Messung des Stromes mittels Oszilloskop würde sich die Anzahl der Ladungsträger für die Injektion in den QD Kern reduzieren und somit das Messergebnis verfälschen. Demzufolge wird für die Charakterisierung der generierten Ladungsmenge für unterschiedliche Fallhöhen der Stahlkugel das piezoelektrische Material zunächst mit einem Abschlusswiderstand von $1\text{ M}\Omega$ verbunden und der Stromverlauf aufgezeichnet (Abbildung 5.36).

Abbildung 5.36: Zeitlicher Verlauf des generierten Stromes bis 80 ms (links) und Ausschnitt bis 3 ms (rechts)

Der Aufprall der Stahlkugel regt verschiedene Schwingungsmodi der FKV-Platte an, welche das piezoelektrische Material dehnen und stauchen und so Ladungsträger generiert werden. Dabei zeigt sich zunächst, dass der generelle Stromverlauf für unterschiedliche Fallhöhen nahezu denselben Verlauf aufweist und Ladungsträger bis zu 80 ms nach dem Aufprall der Stahlkugel generiert werden (Abbildung 5.36 links). Bei der näheren Betrachtung des anfänglichen Stromverlaufes, während des Aufpralls der Stahlkugel, gibt es jedoch deutliche Unterschiede. Mit zunehmender Fallhöhe werden auch mehr Ladungsträger generiert, wodurch ein höherer Maximalwert für den Strom erreicht wird (Abbildung 5.36 rechts). Dabei liegt der Maximalwert bei einer Fallhöhe von 106,5 mm bei $40,2\text{ }\mu\text{A}$ und bei einer Fallhöhe von 406,5 mm bei $67\text{ }\mu\text{A}$.

Dieses Verhalten zeigt sich auch bei der Betrachtung der dabei generierten Ladungsmenge (Abbildung 5.37).

Abbildung 5.37: Erzeugte Ladungsmenge für unterschiedliche Fallhöhen der Kugel

Die Integration des Stromes über die Zeit ergibt die Ladungsmenge, welche durch den Aufprall der Kugel aus verschiedenen Höhen generiert wird. Sie reicht von 231 nC für 106,5 mm bis 314 nC für 406,5 mm.

Um den Einfluss der generierten Ladungsmenge auf den Verlauf der PL zu untersuchen, wurde anschließend der integrierte piezoelektrische Wandler mit einer Probe nach Modellsystem III verbunden und der Fallversuch erneut durchgeführt. Die aktive Fläche zwischen oberer PEDOT:PSS Elektrode und unterer Aluminiumelektrode beträgt dabei 1 mm². Das Ergebnis dieser Messung ist in Abbildung 5.38 dargestellt.

Abbildung 5.38: PL Intensität bei Aufprall der Kugel auf integriertem piezoelektrischen Schallwandler aus verschiedenen Höhen

Bei Betrachtung der einzelnen Kurven zeigt sich, dass mit zunehmender Fallhöhe bzw. Ladungsträgermenge eine höhere anfängliche Reduzierung der PL Intensität erreicht werden kann. Weiterhin ist erkennbar, dass mit zunehmender Fallhöhe bzw. mit zunehmender potentieller Energie eine längere Speicherzeit der Ladungsträger möglich ist (Abbildung 5.39). Betrachtet man die Zeit vom Aufprall der Kugel bis zu dem Zeitpunkt, bei der 95 % der Ausgangsintensität erreicht werden, ergibt sich für eine Fallhöhe von 106,5 mm (231 mJ) eine Dauer von ca. 7 s.

Abbildung 5.39: Abhängigkeit der eingebrachten mechanischen Energie auf die Anstiegszeit

Bei einer Fallhöhe von 206,5 mm (24 mJ) werden etwa 13,1 s benötigt und bei einer Fallhöhe von 406,5 mm (47,5 mJ) sind es 46,5 s, um 95 % der Ausgangsintensität zu erreichen. Um einen Überblick zu erhalten, sind in Tabelle 11 die Werte für die Fallhöhe und die damit verbundene potentielle Energie sowie die generierte Ladungsmenge und die Anstiegszeit auf 95 % der Ausgangsintensität zusammengefasst.

Tabelle 11: Zusammenfassung der ermittelten Werte für den Fallversuch

<i>Fallhöhe</i>	<i>Energie in mJ</i>	<i>Ladungsmenge in nC</i>	<i>Anstiegszeit in s (95 % der Ausgangsintensität)</i>
106,5 mm	12,4	231	7
206,5 mm	24	271	13,1
306,5 mm	35,8	293	29,3
406,5 mm	47,5	314	46,5

Dieses Experiment zeigt, dass die Kopplung des Schichtsystems nach Modellsystem III mit einem piezoelektrischen Material möglich ist und so zu einem funktionalen und autarken Sensorsystem führt. Es zeigt, dass die durch die potentielle Energie der Kugel generierte Ladungsmenge ausreichend ist, um die PL Intensität zu senken. Es zeigt sich weiterhin, dass eine stärkere mechanische Belastung zu einer längeren Speicherzeit führt und dass die Information des stattgefundenen Ereignisses somit auch später noch ausgelesen werden kann. Bei der hier verwendeten Stärke der mechanischen Belastung ist nicht davon auszugehen, dass Schädigungen im FKV bzw. Leichtbaumaterial auftreten. Dennoch konnte eine Speicherzeit von etwa 46 s demonstriert werden. Daraus ergibt sich, dass stärkere mechanische Belastungen, welche zu Schädigungen am Leichtbaumaterial führen, eine Reduzierung der PL Intensität mit

längeren Speicherzeiten verursachen und detektiert werden können. Im Umkehrschluss bedeutet dies auch, dass geringe mechanische Belastungen nur für einen geringen Zeitraum sichtbar sind und somit nicht zu einer Fehleinschätzung über den Zustand des Leichtbaumaterials führen.

6 Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung eines im Faserkunststoffverbund integrierten und autarken Sensorsystems, welches in der Lage ist, mechanische Belastungen zu detektieren, diese optisch darzustellen und die Information eines stattgefundenen Ereignisses zu speichern. Dazu werden zunächst die Problemstellungen des Leichtbaumaterials hinsichtlich schlagartiger Belastung bei vermehrter industrieller Nutzung aufgezeigt und ein Konzept zur Realisierung eines entsprechenden Sensorsystems erarbeitet. Dabei zeigt sich, dass eine Visualisierung schlagartiger Belastungen effektiv durch eine autarke, dünne und flexible Sensorfolie realisiert werden kann, da keinerlei Auswerteschaltung benötigt wird und durch die Flexibilität der Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Leichtbaumaterials stark minimiert wird. Eine Recherche zum Stand der Technik offenbart, dass keine vergleichbaren Sensoren mit den Vorteilen des hier beschriebenen Sensorsystems existieren und somit die Erhöhung der Sicherheit von Leichtbaumaterialien und eine gesteigerte Ressourceneffizienz gegeben sind. Der neu entwickelte Ansatz zeichnet sich dadurch aus, dass die Intensität der Photolumineszenz von Quantum Dots genutzt wird, um die Stärke der mechanischen Belastung anzuzeigen. Dabei stellt die gezielte Beeinflussung der Photolumineszenz von Quantum Dots durch elektrische Ladungsträger in spezielle Lagenaufbauten den Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit dar. Eine Betrachtung der theoretischen Grundlagen zeigt, dass eine effektive Reduktion der PL Intensität durch einen zusätzlichen Ladungsträger im Quantum Dot Kern erreicht werden kann.

Durch eine Analyse des applikationsspezifischen Verhaltens werden Anforderungen an das Sensorsystem abgeleitet. Dazu gehört im Wesentlichen eine hohe Ausgangshelligkeit des emittierten Lichts, die Energieeffizienz der Sensorfolie, ein hoher optischer Kontrast, die mechanische Flexibilität und die Speicherzeit der Information über die stattgefundenene Belastung. Eine hohe Ausgangshelligkeit kann über eine hohe Quantenausbeute der Quantum Dots erzielt werden. Eine Recherche über die kommerziell erhältlichen Quantum Dots zeigt, dass das Materialsystem CdSe mit elongierter CdS Hülle eine Quantenausbeute von über 60% aufweist und damit die Anforderung an eine hohe Ausgangshelligkeit am besten erfüllt. Anforderungen wie Energieeffizienz, optischer Kontrast und Speicherzeit werden hingegen dadurch definiert, wie

effektiv zusätzliche Ladungsträger in den Quantum Dot Kernen injiziert und über einen längeren Zeitraum darin gespeichert werden können.

Um dieses Ziel zu erreichen werden drei verschiedene Ansätze zur Anordnung der einzelnen Schichten, bestehend aus Matrixmaterial mit Quantum Dots und Elektroden-system erarbeitet. Zu diesen Modellsystemen (MS) zählen die Einbettung der QDs in eine organische Lochtransportschicht (MSI), Anordnung der QDs zwischen unterer Elektrode und organischer Lochtransportschicht (MSII) und die Anordnung der QDs zwischen unterer Elektrode und elektrischen Isolator (MSIII). AFM Aufnahmen und elektrische Messungen belegen die Nutzung von Aluminium als untere Elektrode und PEDOT:PSS als obere transparente Elektrode für die Einkopplung des Anregungslichtes und die Auskopplung der Photolumineszenz für alle drei Modellsysteme. Im Vergleich zu PEDOT:PSS lassen sich aufgrund der geringeren mittleren Rauheit bei Aluminium von 0,72 nm nachfolgende Schichten definiert abscheiden und somit einen Kurzschluss im Schichtsystem verhindern. Zur Spezifizierung des Lagenaufbaus innerhalb des Elektrodensystems wird der Einfluss des Abscheideverfahrens auf die Schichtqualität untersucht. Dabei zeigt sich, dass das thermische Verdampfen, im Vergleich zur Rotationsbeschichtung, zu klar strukturierten und geordneten Lagenaufbauten führt. Folglich wird HMTPD als organisches Material für Modellsystem I und II sowie LiF als elektrischer Isolator für Modellsystem III festgelegt.

Um nun die Effizienz aller Modellsysteme zu ermitteln, wird das elektrische Verhalten für die positive und negative Polarität aufgenommen und dabei die PL Intensität beobachtet. Es zeigt sich, dass beim Modellsystem III in positiver Polarität eine Reduzierung der PL Intensität auf 0 % der Ausgangsintensität bei einer Stromdichte von ca. 17 nA/mm^2 erreicht werden kann. Bei Modellsystem II sind es in negativer Polarität noch ca. 40 % der Ausgangsintensität bei einer Stromdichte von ca. 284 nA/mm^2 . Bei Modellsystem I hingegen wird keine ausreichende PL Reduzierung erreicht, so dass dieser Schichtstapel für eine Verwendung als Sensorsystem zur Belastungsdetektion in Leichtbaumaterialien keine Verwendung finden kann. Weitere Untersuchungen zum Einfluss externer Beleuchtung während der elektrischen Beanspruchung der Schichtstapel offenbaren, dass beim Modellsystem II in negativer Polarität keine PL Reduzierung ohne externe Beleuchtung möglich ist. Hierbei liegt eine feldinduzierte Ionisation des Exzitons durch Elektronenabtrennung als Hauptmechanismus zugrunde. Somit ist dieser Schichtstapel für den Einsatz als autarkes Sensorsystem ebenfalls nicht mög-

lich, da im Anwendungsfall nicht davon auszugehen ist, dass im Falle einer mechanischen Belastung das Sensorsystem gerade beleuchtet wird. Im Gegensatz dazu wird beim Modellsystem III die volle PL Reduzierung auch ohne externe Beleuchtung erreicht. Somit erfüllt nur der Schichtaufbau mit elektrischem Isolator nach Modellsystem III die Anforderung für einen effizienten Schichtstapel mit hohen optischen Kontrast und Elektroneninjektion als Hauptmechanismus für die Abnahme der PL Intensität. In einem Langzeitversuch wurde das Modellsystem III elektrisch beansprucht und die PL Intensität aufgenommen. Eine lineare Regression führt zu der Abschätzung, dass die PL Intensität erst nach $892 \text{ h} \pm 9,8 \text{ h}$ (< 37 Tage) ihren Ausgangswert erreicht. Durch die sehr langsame Erholung der PL Intensität ist somit auch die Anforderung an eine Speicherung der Information über die stattgefundene Belastung gegeben.

Weitere Untersuchungen zur Mehrfachbelastung und zum Einfluss der Stärke des elektrischen Feldes am Modellsystem III zeigen, dass die lange Speicherzeit der Ladungsträger höchstwahrscheinlich auch durch eine Widerstandserhöhung der PEDOT:PSS Elektrode am Kreuzungspunkt zur Aluminiumelektrode begünstigt wird. Höhere elektrische Feldstärken führen zu höheren Widerständen, wodurch eine längere Speicherzeit der Ladungsträger erreicht wird.

Anschließend werden die Funktionalität und die Effizienz des gesamten Sensorsystems in einem Fallexperiment nachgewiesen. Dazu wird ein integrierter piezoelektrischer Wandler im FKV mit einer schlagartigen Belastung beaufschlagt und die PL Intensität eines damit verbundenen Schichtstapels nach Modellsystem III aufgezeichnet. Es zeigt sich, dass schon geringe Energien im Bereich von $12,4 \text{ mJ} - 47,5 \text{ mJ}$ die PL Intensität im Bereich von $7 \text{ s} - 46,5 \text{ s}$ reduzieren. Mechanische Beanspruchungen die tatsächlich zu Schädigungen im FKV führen können somit detektiert werden.

Weiterhin wird der Schichtstapel nach Modellsystem III im FKV integriert und dessen Funktionalität vor und nach der Integration nachgewiesen. Ein schneller Temperaturwechseltest ($5 \text{ °C} - 80 \text{ °C}$, 288 h) an einem integrierten Schichtstapel nach Modellsystem III zeigt, dass das Sensorsystem auch im Falle einer kritischen Temperaturbelastung seine volle Funktionalität behält.

Ein Aufbau verschiedener Demonstratoren veranschaulicht schließlich die Funktionalität und Wirkungsweise des Sensorsystems (Abbildung 6.1). Zu den Demonstratoren gehört das „Rotorblatt“ mit einem integrierten Schichtstapel, welcher bei mechanischer Belastung das MERGE-Logo darstellt. Ein komplett integriertes Sensorsystem in einer

FKV-Platte und ein Sensorsystem an einer Leichtbaufelge. Mechanische Belastungen im Bereich des piezoelektrischen Materials führen dabei zu einer Reduzierung der PL Intensität in einer runden Fläche mit einem Durchmesser von 3 mm.

Abbildung 6.1: Demonstratoren: a) MERGE-Logo im Rotorblatt, b) integriertes Sensorsystem in FKV-Platte, c) Sensorsystem an Leichtbaufelge

Neu an dieser Arbeit ist, dass erstmals ein autarkes Sensorsystem mit dem beschriebenen Wirkprinzip mechanische Belastungen im Leichtbaumaterial detektieren, diese optisch anzeigen und die Information für einen längeren Zeitraum speichern kann. Mein Beitrag dazu umfasst die theoretische Betrachtung sowie die Definition von Anforderungen und die anschließende Konzeptionierung über die Herstellung einzelner Schichtstapel und deren Charakterisierung bis hin zum funktionalen effizienten und autarken Sensorsystem für mechanische Belastungen im Leichtbaumaterial.

6.2 Ausblick

Durch die Integration eines Schichtstapels nach Modellsystem III mit verbundenem keramischen piezoelektrischen Wandler können kleinste mechanische Belastungen am Faserkunststoff detektiert, visualisiert und je nach Stärke der Belastung auch nach einen längeren Zeitraum ausgelesen werden. Für den speziellen Anwendungsfall könnten weitere Charakterisierungen erfolgen, um den Zusammenhang zwischen der Stärke der mechanischen Belastung, bei der Defekte im Faserkunststoffverbunde entstehen, und der PL Intensität herzustellen. Mögliche Parameter für die Sensitivität des

Sensorsystems stellen hierbei das Verhältnis zwischen aktiver Fläche des Schichtstapels nach Modellsystem III und Größe des piezokeramischen Wandlers dar. Je kleiner dieses Verhältnis, desto sensitiver das gesamte Sensorsystem. Ebenso kann die Stärke des elektrischen Feldes über die Dicke des Isolators eingestellt werden, wodurch unterschiedliche viele Ladungsträger in die QDs injiziert werden. Des Weiteren kann der keramische piezoelektrische Wandler durch polymere piezoelektrische Wandler, wie Polyvinylidenfluorid (PVDF), ersetzt und im Schichtstapel integriert werden. Dadurch entsteht ein komplettes mechanisch flexibles Sensorsystem, welches im Bereich der mechanischen Energie, bei der im FKV Defekte entstehen, genügend Ladungsträger liefern kann. Durch Zugabe eines fluoreszierenden Farbstoffs kann zudem ein Farbwechsel realisiert werden. Dabei wird der Grundzustand der Sensorfolie zunächst durch eine Mischung aus zwei Farben dargestellt. Bei mechanischer Belastung wird lediglich die PL der QDs reduziert und somit ein Farbwechsel hervorgerufen. Aufgrund der toxikologischen Eigenschaften von Cadmium sollten Alternative Quantum Dots mit anderen Materialien in Betracht gezogen werden. Dadurch kann die Marktrelevanz des Sensorsystems gesteigert werden.

Aber auch andere Einsatzgebiete sind für die hier untersuchten Schichtstapel denkbar. Diese könnten beispielsweise dazu genutzt werden, um eine gleichzeitige Aufnahme von Druckverteilungen unter dem Fuß und der Fußform zu gewährleisten, wie es beispielsweise beim diabetischen Fußsyndrom notwendig ist [116, 117]. Hierbei werden Druckverteilung und Fußform nacheinander mit verschiedenen Messsystemen aufgenommen. Die Datenfusion beider Kenngrößen ist allerdings stark fehlerbehaftet, da sich beim Wechsel zwischen beiden Messsystemen die Haltung und somit auch die Belastung des Fußes ändern [118]. Dabei kann eine größere transparente Matte mit dem Sensorsystem segmentiert werden. Dadurch entsteht eine teiltransparente Folie, welche die beiden Kenngrößen mit einem Kamerasystem gleichzeitig erfassen kann. Je nachdem ob der Schichtstapel nach Modellsystem II oder III zum Einsatz kommt, können dabei dynamische Druckverteilungen untersucht oder diese auch für eine längere Zeit gespeichert werden. Weiterhin kann der dynamische Schichtstapel nach Modellsystem II dazu genutzt werden, um in neueren Quantum Dot Displays den Farbraum einstellbar zu machen. Derzeit wird hierbei allein die PL der QDs genutzt, um Farbanteile der Hintergrundbeleuchtung entsprechend umzuwandeln. Weitere Einsatzgebiete sind denkbar, denn im Grunde genommen stellen die Schichtstapel eine Art passiver elektrooptischer Wandler dar. So wäre es beispielsweise möglich, die

Schichtstapel mit Antennenstrukturen zu koppeln und so elektromagnetische Felder visuell darzustellen. Dabei erzeugen die Felder Ladungsträger in den Antennenstrukturen, wodurch die PL reduziert wird.

Anhang A: Layouts für untere Elektrode E1 und obere Elektrode E2

In Abbildung A.1 sind zwei Layouts mit sechs und mit vier Leiterbahnen (Elektrode E1) für die Charakterisierung der Schichtstapel dargestellt. Diese sind zur Verdeutlichung in einem quadratischen Rahmen von 25 mm gezeichnet, welcher der Substratgröße entspricht. Aufgrund der vertikalen Symmetrie des Layouts betragen die Leiterbahnbreiten von außen 1 mm, 0,75 mm und 0,5 mm. Beim Layout mit vier Leiterbahnen existieren lediglich die Leiterbahnbreiten 1,0 mm und 0,5 mm. Unterhalb der Leiterbahnen sind Kontaktpads angebracht, welche für die Kontaktstellen des Halters vorgesehen sind.

Abbildung A.1: Layout für untere Elektrode E1 mit 6 Leiterbahnen (links) und 4 Leiterbahnen (rechts)

Die entsprechende Gegenelektrode E2 ist in Abbildung A.2 dargestellt. Dabei wurden zwei verschiedene Leiterbahnbreiten genutzt. Zum einen 3 mm und zum anderen 2 mm. Zusätzlich besitzt die obere Leiterbahn E2 links und rechts zwei Kontaktpads für die Kontaktierung mit den Kontaktstellen des Halters.

Abbildung A.2: Layout der entsprechenden oberen Leiterbahn E2

Die resultierenden effektiven Flächen der Kreuzungspunkte sind in Tabelle 12 aufgeführt.

Tabelle 12: Resultierende effektive Flächen der Kreuzungspunkte

		Breite der Elektrode E2	
		2 mm	3 mm
Breite der Elektrode E1	1 mm	2 mm ²	3 mm ²
	0,75 mm	1,5 mm ²	2,25 mm ²
	0,5 mm	1 mm ²	1,5 mm ²

In Abbildung A.3 ist ein weiteres Layout dargestellt, welches hauptsächlich für Demonstrationszwecke entworfen wurde. Abbildung A.3 links zeigt dabei die untere Elektrode E1, welche eine quadratische Grundfläche mit einer Kantenlänge von 15 mm darstellt. Durch die Strukturierung der oberen Elektrode E2 kann somit ein beliebiges Muster dargestellt werden. Abbildung A.3 rechts zeigt beispielhaft ein entsprechendes „MERGE-Logo“ als strukturierte obere Elektrode E2.

Abbildung A.3: Layout zum demonstrieren der Funktionalität. Links: Untere Elektrode E1. Rechts: Strukturierte obere Elektrode E2 „MERGE-Logo“.

Das Layout in Abbildung A.4 wurde ebenfalls hauptsächlich für Demonstrationszwecke entworfen. Es handelt sich um eine kleinere runde Fläche mit einem Durchmesser von 3 mm, welche zur Reduzierung der PL genutzt wird. Die runde Fläche ist dabei von einer weiteren, nicht kontaktierten, Elektrode umrandet. Dadurch wird eine Referenzfläche geschaffen, welche den direkten Unterschied zwischen reduzierter und nicht reduzierter Photolumineszenz verdeutlicht und vermittelt somit einen besseren optischen Eindruck der Funktionalität.

Abbildung A.4: Layout zur Demonstration der Funktionalität "3 mm Punkt". Links: Untere Elektrode E1. Rechts: Obere Elektrode E2.

Anhang B: Halter für die Kontaktierung der Teststrukturen

Der Halter für die elektrische Kontaktierung der Teststrukturen besteht aus 3 Teilen. Für den Fall einer transparenten Elektrode direkt auf dem Substrat besitzt die Grundplatte eine quadratische Öffnung von 22 mm Kantenlänge und ermöglicht so eine Betrachtung der Probe von der Rückseite (Abbildung B.1 links). Die Zwischenplatte besitzt eine quadratische Öffnung von 26,5 mm Kantenlänge in der die Probe eingelegt werden kann und wodurch diese zu den elektrischen Kontakten der oberen Platte mechanisch fixiert wird (Abbildung B.1 Mitte). Die Zwischenplatte wird dabei auf der Grundplatte festgeklebt. Wenn eine Probe eingelegt ist, kann die obere Platte mit der Zwischen- und Grundplatte fest verschraubt werden. Durch die wiederum kleinere quadratische Öffnung der oberen Platte wird die Teststruktur mechanisch fixiert. Dabei werden die Kontakte auf die Kontaktpads der Teststruktur gedrückt und dadurch mit diesen elektrisch verbunden (Abbildung B.1 rechts, Kupferbahnen befinden sich auf der Unterseite der Leiterplatte und sind blau dargestellt). Auf der Oberseite der Leiterplatte befinden sich mehrere Stiftleisten (Kupferbahnen befinden sich auf der Oberseite der Leiterplatte und sind rot dargestellt). An der einzelnen rechten Stiftleiste kann eine elektrische Spannung angeschlossen werden und mittels der unteren sechs Stiftleisten werden die unterschiedlichen Leiterbahnen der Teststruktur über einen Jumper kontaktiert.

Abbildung B.1: Halter zur elektrischen Kontaktierung der Teststrukturen. Links: Grundplatte. Mitte: Zwischenplatte. Rechts: Obere Platte mit elektrischen Kontakten.

Anhang C: Frontpanel zur Aufnahme der Photolumineszenz

Abbildung C.1 zeigt das Frontpanel des LabView-Programms "One_Voltage_Pulse_V5_Keithley2410_Agilent34410A_Shutter.vi".

Abbildung C.1: LabView-Frontpanel zur Aufnahme der Photolumineszenz

Anhang D: Messdaten Profilometer Veeco Dektak 150

Aluminium

Für die Bestimmung der geometrischen Eigenschaften von thermisch verdampften Aluminiumschichten, wurden Aluminiumleiterbahnen auf ein Glassubstrat (VWR, ECN 631-1550) abgeschieden. Das Höhenprofil ist Abbildung D.1 dargestellt.

Abbildung D.1: Höhenprofil einer Aluminiumbahn mit 0,5 mm (links) und mit 1 mm (rechts) Bahnbreite

Die daraus ermittelten Werte sind in Tabelle 13 dargestellt.

Tabelle 13: Messdaten von gedampften Aluminium

	<i>1 mm Bahn (B1 und B4)</i>	<i>0,5 mm Bahn (B2 und B3)</i>
Höhe in nm	ca. 130	ca. 130
Breite in mm	1,06	0,56
Mittlere Rauheit R_a in nm	ca. 2,1	ca. 1,6
Maximum R_p in nm	ca. 11,6	ca. 7

LiF – Lithiumfluorid

Für die Bestimmung der geometrischen Eigenschaften von Lithiumfluorid, wurde dieses großflächig auf ein Glassubstrat abgeschieden. Durch anschließend eingebrachte Gräben und Messungen mit dem Profilometer an verschiedenen Stellen, konnte eine Schichtdicke von ca. 45 nm bestimmt werden (Abbildung D.2 rechts).

Abbildung D.2: Höhenprofil einer thermisch gedampften LiF Schicht (90 nm links und 45 nm rechts)

Zur Überprüfung des linearen Wachstums, wurde eine doppelt so dicke Schicht abgeschieden (Schichtdicke vom internen piezoelektrischen Wandler gemessen). Dieser lineare Zusammenhang zeigte sich in der vom Dektak gemessenen doppelten Schichtdicke von ca. 90 nm (Abbildung D.2 links).

Ebenfalls wurden an diesen Messstellen auf einer Länge von 100 µm eine mittlere Rauheit von ca. 0,4 nm und ein Maximum von ca. 2,8 nm bestimmt (Tabelle 14).

Tabelle 14: Ermittelte Schichthöhe und Rauigkeitswerte für Lithiumfluorid

<i>Lithiumfluorid</i>	
Höhe in nm	90 / 45
Mittlere Rauheit R_a in nm	ca. 0,4
Maximum R_p in nm	ca. 2,8

HMTPD - N,N,N',N'-Tetrakis(3-methylphenyl)-3,3'-dimethylbenzidin

Für die Bestimmung der geometrischen Eigenschaften von HMTPD, wurde dieses großflächig auf ein Glassubstrat abgeschieden. Durch anschließend eingebrachte Gräben und Messungen mit dem Profilometer an 10 verschiedenen Stellen, konnte eine Schichtdicke von ca. 40 nm bestimmt werden (Abbildung D.3).

Abbildung D.3: Höhenprofil einer thermisch verdampften HMLPD Schicht

Ebenfalls wurden an diesen Messstellen auf einer Länge von 100 μm eine mittlere Rauheit von ca. 1,8 nm und ein Maximum von ca. 12,4 nm bestimmt (Tabelle 15).

Tabelle 15: Ermittelte Schichthöhe und Rauigkeitswerte für HMLPD

<i>HMLPD</i>	
<i>Höhe in nm</i>	ca. 40
<i>Mittlere Rauheit R_a in nm</i>	ca. 1,8
<i>Maximum R_p in nm</i>	ca. 12,4

Literaturverzeichnis

- [1] VDI Zentrum Ressourceneffizient GmbH, „Bestandsaufnahme Leichtbau in Deutschland,“ Berlin, 2015.
- [2] VDI-Richtlinie: VDI 2014 Blatt 3, „Entwicklung von Bauteilen aus Faser-Kunststoff-Verbund - Berechnungen“.
- [3] H. Seidlitz, C. Gerstenberger, T. Osiecki, S. Simon und L. Kroll, „High-performance lightweight structures with Fiber Reinforced Thermoplastics and Structured Metal Thin Sheets,“ *Journal of Materials Science Research*, Bd. 4, Nr. 1, pp. 28-35, 2015.
- [4] C. Drebenstedt, C. Zopp, A. Hackert und L. Kroll, „Querlenker aus Hybrid-Aluminiumschaum-Sandwich,“ *Lightweight Des*, Bd. 11, Nr. 2, pp. 44-49, 2018.
- [5] Airbus S.A.S, „Airbus Family Figures - March 2016 Edition,“ www.airbus.com, 05.01.2017.
- [6] Leichtbau BW GmbH, „Leichtbau-Trends und Zukunftsmärkte - Studie,“ 2014.
- [7] H. Bansemir, K. Drechler, H. Friedrich, R. Gadow, I. Karb, R. Kehrle, F. Kern, J. Knippers, G. Kopp, B. Kröplin, K. Niessen, R. Schöll, W. Sobek, M. Wenzelburger und V. Witzel, „Themenheft Forschung - Leichtbau,“ *Themenheft Forschung der Universität Stuttgart*, Bd. 3, pp. 1-82, 2007.
- [8] H. Schürmann, Konstruieren mit Faser-Kunststoff-Verbunden, Springer-Verlag GmbH Berlin Heidelberg, 2005.
- [9] E. Hau, Windkraftanlagen, Springer Vieweg, 2008.
- [10] P. Wolf, Messsystem zur Überwachung von Faserkunststoffverbunden, Dissertation - Technische Universität Chemnitz, 2012.
- [11] A. Moreno-Gomez, C. A. Perez-Ramirez, A. Dominguez-Gonzalez, M. Valtierra-Rodriguez, O. Chavez-Alegria und J. P. Amezcua-Sanchez, „Sensors used in Structural Health Monitoring,“ *Arch. Comput. Method Eng.*, pp. 1-18, 2017.
- [12] Interlink Electronics Inc., „Applications of Force Sensing Technology in Consumer Electronics Devices and Systems,“ www.interlinkelectronics.com, 2013.
- [13] Tiedemann & Betz GmbH & Co. KG, „Tactilus Messfolie - Flächenpressung messen in Echtzeit,“ www.tiedemann-betz.de, 21.11.2016.

- [14] D. Bäcker, Entwicklung eines Sensors auf der Basis piezoelektrischer Polymerfolien zur in-situ Messung von Spannungsintensitätsfaktoren bei Ermüdungsrisswachstum, Dissertation - Technische Universität Freiberg, 2013.
- [15] Tiedemann & Betz GmbH & Co. KG, „Druckmessfolien Fujifilm Prescale - Flächenpressungen messen leicht gemacht,“ www.tiedemann-betz.de, 19.11.2016.
- [16] B. T. Diroll und C. B. Murray, „High-Temperature Photoluminescence of CdSe/CdS Core/Shell Nanoheterostructures,“ *ACS Nano*, Bd. 8, Nr. 6, pp. 6466-6474, 2014.
- [17] M. A. Reed, J. N. Randall, R. J. Aggarwal, R. J. Matyi, T. M. Moore und A. E. Wetsel, „Observation of discrete electronic states in a zero-dimensional semiconductor nanostructure,“ *Phys. Rev. Lett.*, Bd. 60, Nr. 6, pp. 535-537, 1988.
- [18] A. I. Ekimov und A. A. Onushchenko, „Quantum size effect in three-dimensional microscopic semiconductor crystals,“ *JETP Lett*, Bd. 34, Nr. 6, pp. 345-349, 1981.
- [19] E. Virey, „Phosphors and Quantum Dots 2015,“ Yole, 2015.
- [20] C.-H. M. Chuang, P. R. Brown, V. Bulović und M. G. Bawendi, „Improved performance and stability in quantum dot solar cells through band alignment engineering,“ *Nat. Mater.*, Bd. 13, Nr. 8, pp. 796-801, 2014.
- [21] F. Hetsch, N. Zhao, S. V. Kershaw und A. L. Rogach, „Quantum dot field effect transistors,“ *Mater. Today*, Bd. 16, Nr. 9, pp. 312-325, 2013.
- [22] D. Clark und N. Pazdernik, *Molekulare Biotechnologie: Grundlagen und Anwendungen*, Springer Spektrum, 2009.
- [23] P. Michler, *Single Semiconductor Quantum Dots*, Springer-Verlag GmbH Berlin Heidelberg, 2009.
- [24] C. de Mello Donegá, *Nanoparticles: Workhorses of Nanoscience*, Springer-Verlag GmbH Berlin Heidelberg, 2014.
- [25] D. Norris und M. Bawendi, „Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in CdSe quantum dots,“ *Phys. Rev. B*, Bd. 53, Nr. 24, p. 16338–16346, 1996.
- [26] H. Mao, J. Chen, J. Wang, Z. Li, N. Dai und Z. Zhu, „Photoluminescence investigation of CdSe quantum dots and the surface state effect,“ *Physica E*, Bd. 27, Nr. 1/2, pp. 124-128, 2005.
- [27] U. E. H. Laheld und G. T. Einevoll, „Excitons in CdSe quantum dots,“ *Phys. Rev. B*, Bd. 55, Nr. 8, pp. 5184-5240, 1997.

- [28] M. Grabolle, J. Ziegler, A. Merkulov, T. Nann und U. Resch-Genger, „Stability and Fluorescence Quantum Yield of CdSe–ZnS Quantum Dots - Influence of the Thickness of the ZnS Shell,“ *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, Bd. 1, Nr. 1130, pp. 235-241, 2008.
- [29] D. V. Talapin, I. Mekis, S. Götzinger, A. Kornowski, O. Benson und H. Weller, „CdSe/CdS/ZnS and CdSe/ZnSe/ZnS Core-Shell-Shell Nanocrystals,“ *J. Phys. Chem. B*, Bd. 108, Nr. 49, pp. 18826-18831, 2004.
- [30] M. Rossi, Ladungsträger-Relaxations- und Rekombinationsmechanismen in Halbleiterquantenpunkten, Diplomarbeit - Universität Stuttgart, 2002.
- [31] CAN GmbH, „Technisches Datenblatt - Center for Applied Nanotechnology CANdots Series A plus,“ www.can-hamburg.de, 10/2016.
- [32] C. J. Murphy und J. L. Coffey, „Quantum Dots: A Primer,“ *Appl. Spectrosc.*, Bd. 56, Nr. 1, pp. 16-27, 9 Januar 2002.
- [33] L. Shcherbyna und T. Torchynska, „Si quantum dot structures and their applications,“ *Physica E.*, Nr. 51, pp. 65-70, 2013.
- [34] J. Y. Marzin, J. M. Gérard, A. Izraël, D. Barrier und G. Bastard, „Photoluminescence of Single InAs Quantum Dots Obtained by Self-Organized Growth on GaAs,“ *Phys. Rev. Lett.*, Bd. 73, Nr. 5, pp. 716-719, 1994.
- [35] D. Gammon, E. S. Snow, B. V. Shanabrook, D. S. Katzer und D. Park, „Fine Structure Splitting in the Optical Spectra of Single GaAs Quantum Dots,“ *Phys. Rev. Lett.*, Bd. 76, Nr. 16, pp. 3005-3008, 1996.
- [36] M. Moebius, X. Ma, J. Martin, M. F. Doty, T. Otto und T. Gessner, „Photoluminescence quenching of InP/ZnS quantum dots by charge injection,“ *Proc. SPIE 9370, Quantum Sensing and Nanophotonic Devices XII*, Bd. 9370, p. 93701, 2015.
- [37] H. Huang, A. Dorn, G. P. Nair, V. Bulović und M. G. Bawendi, „Bias-induced photoluminescence quenching of single colloidal quantum dots embedded in organic semiconductors,“ *Nano Lett.*, Bd. 7, Nr. 12, pp. 3781-3786, 2007.
- [38] W.-T. Sun, Y. Yu, H.-Y. Pan, X.-F. Gao, Q. Chen und L.-M. Peng, „CdS Quantum Dots Sensitized TiO₂ Nanotube-Array Photoelectrodes,“ *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 130, Nr. 4, pp. 1124-1125, 2008.
- [39] R. Zeng, T. Zhang, J. Liu, S. Hu, Q. Wan, X. Liu, Z. Peng und B. Zou, „Aqueous synthesis of type-II CdTe/CdSe core–shell quantum dots for fluorescent probe labeling tumor cells,“ *Nanotechnology*, Bd. 20, Nr. 9, 2009.
- [40] G. Kalyuzhny und R. W. Murray, „Ligand Effects on Optical Properties of CdSe Nanocrystals,“ *J. Phys. Chem. B*, Bd. 109, Nr. 15, pp. 7012-7021, 2005.

- [41] C. Querner, P. Reiss, S. Sadki, M. Zagorska und A. Pron, „Size and ligand effects on the electrochemical and spectroelectrochemical responses of CdSe nanocrystals,“ *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Bd. 7, Nr. 17, pp. 3204-3209, 2005.
- [42] W.-K. Woo, K. T. Shimizu, M. V. Jarosz, R. G. Neuhauser, M. A. Rubner und M. G. Bawendi, „Reversible charging of CdSe nanocrystals in a simple solid-state device,“ *Adv. Mater.*, Bd. 14, Nr. 12, pp. 1068-1071, 2002.
- [43] M. Moebius, J. Martin, M. Hartwig, R. R. Baumann, T. Otto und T. Gessner, „Using quantum dot photoluminescence for load detection,“ *AIP Adv.*, Bd. 6, Nr. 8, p. 085309, 2016.
- [44] M. D. Vece, S. N. F. Van Duren, D. Van den Heuvel, D. Mitoraj, Y. Kuang, H. C. Gerritsen und R. E. I. Schropp, „Switching CdSe quantum dot luminescence with a-Si:H,“ *Nanotechnology*, Bd. 24, Nr. 31, pp. 1-4, 2013.
- [45] M. Moebius, J. Martin, M. Hartwig, R. Decker, L. Kroll, R. R. Baumann und T. Otto, „Visualization of mechanical loads with semiconductor nanocrystals,“ *Adv. Mater. Lett.*, Bd. 10, Nr. 6, pp. 391-394, 2019.
- [46] S. Li, M. L. Steigerwald und L. E. Brus, „Surface States in the Photoionization of High-Quality CdSe Core/Shell Nanocrystals,“ *ACS Nano*, Bd. 3, Nr. 5, pp. 1267-1273, 2009.
- [47] M. D. Vece, B. Kolaric, K. Baert, G. Schweitzer, M. Obradovic, R. A. Vallée, P. Lievens und K. Claves, „Controlling the photoluminescence of CdSe/ZnS quantum dots with a magnetic field,“ *Nanotechnology*, Bd. 20, Nr. 13, pp. 1-4, 2009.
- [48] S. F. Wuister, A. van Houselt, C. de Mello Donegá, D. Vanmaekelbergh und A. Meijerink, „Temperature Antiquenching of the Luminescence from Capped CdSe Quantum Dots,“ *Angew. Chem.-Int. Edit.*, Bd. 43, Nr. 23, pp. 3029-3033, 2004.
- [49] X. Ma, Manipulation of Photoluminescence from Semiconductor Nanocrystals by Bandgap Engineering and Surface Plasmons, Dissertation - Universität Hamburg, 2011.
- [50] A. L. Efros und M. Rosen, „Random Telegraph Signal in the Photoluminescence Intensity of a Single Quantum Dot,“ *Phys. Rev. Lett.*, Bd. 78, Nr. 6, pp. 1110-1113, 1997.
- [51] R. Kraus, Speicherung optischer Anregungen in kolloidalen Halbleiter-Nanokristallen, Dissertation - Ludwig-Maximilians-Universität München, 2009.
- [52] A. O. Gärtner, Dynamik von Exzitonen in elektrostatisch definierten Potentiallandschaften, Dissertation - Ludwig-Maximilians-Universität München, 2006.

- [53] E. Rothenberg, M. Kazes, E. Shaviv und U. Banin, „Electric Field Induced Switching of the Fluorescence of Single Semiconductor Quantum Rods,“ *Nano Lett.*, Bd. 5, Nr. 8, pp. 1581-1586, 2005.
- [54] M. V. Jarosz, V. J. Porter, B. R. Fisher, M. A. Kastner und M. G. Bawendi, „Photoconductivity studies of treated CdSe quantum dot films exhibiting increased exciton ionization efficiency,“ *Phys. Rev. B*, Bd. 70, Nr. 19, p. 195327, 2004.
- [55] A. I. Ekimov und A. L. Efros, „Nonlinear Optics of Semiconductor-Doped Glasses,“ *Phys. Stat. Sol. B*, Bd. 150, Nr. 2, pp. 627-633, 1988.
- [56] D. I. Chepic, A. L. Efros, A. I. Ekimov, M. G. Ivanov, V. A. Kharchenko, I. A. Kudriavtsev und T. V. Yazeva, „Auger ionization of semiconductor quantum drops in a glass matrix,“ *J. Lumines.*, Bd. 47, Nr. 3, pp. 113-127, 1990.
- [57] M. Nirmal, B. O. Dabbousi, M. G. Bawendi, J. J. Macklin, J. K. Trautman, T. D. Harris und L. E. Brus, „Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals,“ *Nature*, Bd. 383, pp. 802-804, 1996.
- [58] S. A. Empedocles, D. J. Norris und M. G. Bawendi, „Photoluminescence Spectroscopy of Single CdSe Nanocrystallite Quantum Dots,“ *Phys. Rev. Lett.*, Bd. 77, Nr. 18, pp. 3873-3876, 1996.
- [59] S. A. Empedocles und M. G. Bawendi, „Quantum-Confined Stark Effect in Single CdSe Nanocrystallite Quantum Dots,“ *Science*, Bd. 278, Nr. 5346, pp. 2114-2117, 1997.
- [60] D. A. B. Miller, D. S. Chemla, T. C. Damen, A. C. Gossard, W. Wiegmann, T. H. Wood und C. A. Burrus, „Band-Edge Electroabsorption in Quantum Well Structures: The Quantum-Confined Stark Effect,“ *Phys. Rev. Lett.*, Bd. 53, Nr. 22, pp. 2173-2176, 1984.
- [61] G. W. Wen, J. Y. Lin, H. X. Jiang und Z. Chen, „Quantum-confined Stark effects in semiconductor quantum dots,“ *Phys. Rev. B*, Bd. 52, Nr. 8, pp. 5913-5922, 1995.
- [62] Z.-B. Wang, H.-C. Zhang, J.-Y. Zhang, H. Su und Y. A. Wang, „Quantum-Confined Stark Effect in Ensemble of Colloidal Semiconductor Quantum Dots,“ *Chin. Phys. Lett.*, Bd. 27, Nr. 12, p. 127803, 2010.
- [63] K. W. Park, Z. Deutsch, J. J. Li, D. Oron und S. Weiss, „Single Molecule Quantum-Confined Stark Effect Measurements of Semiconductor Nanoparticles at Room Temperature,“ *ACS Nano*, Bd. 6, Nr. 11, pp. 10013-10023, 2012.
- [64] T. Förster, „Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz,“ *Ann. Phys.-Berlin*, Bd. 2, Nr. 6, pp. 55-75, 1948.

- [65] V. Hirschfeld, Förster-Energietransfer an einzelnen Molekülen bei tiefen Temperaturen, Dissertation - Universität zu Lübeck, 2011.
- [66] K. F. Chou und A. M. Dennis, „Förster Resonance Energy Transfer between Quantum Dot Donors and Quantum Dot Acceptors,“ *Sensors*, Bd. 15, Nr. 6, pp. 13288-13325, 2015.
- [67] T. T. Ruckh, C. G. Skipwith, W. Chang, A. W. Senko, V. Bulović, P. O. Anikeeva und H. A. Clark, „Ion-Switchable Quantum Dot Förster Resonance Energy Transfer Rates in Ratiometric Potassium Sensors,“ *ACS Nano*, Bd. 10, Nr. 4, pp. 4020-4030, 2016.
- [68] M. Anni, L. Manna, R. Cingolani, D. Valerini, A. Cretí und M. Lomascolo, „Förster energy transfer from blue-emitting polymers to colloidal CdSe/ZnS core shell quantum dots,“ *Appl. Phys. Lett.*, Bd. 85, Nr. 18, pp. 4169-4171, 2004.
- [69] A. Clapp, I. L. Medintz und H. Mattoussi, „Förster Resonance Energy Transfer Investigations Using Quantum-Dot Fluorophores,“ *ChemPhysChem*, Bd. 7, Nr. 1, pp. 47-57, 2006.
- [70] T. Pons, I. L. Medintz, K. E. Sapsford, S. Higashiya, A. F. Grimes, D. S. English und H. Mattoussi, „On the Quenching of Semiconductor Quantum Dot Photoluminescence by Proximal Gold Nanoparticles,“ *Nano Lett.*, Bd. 7, Nr. 10, pp. 3157-3164, 2007.
- [71] V. Coropceano, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey und J.-L. Brédas, „Charge Transport in Organic Semiconductors,“ *Chem. Rev.*, Bd. 107, Nr. 4, pp. 926-952, 2007.
- [72] W. Brütting und W. Rieß, „Grundlagen der organischen Halbleiter,“ *Phys. J.*, Bd. 7, Nr. 5, pp. 33-38, 2008.
- [73] M. Schworer und H. C. Wolf, Organische Molekulare Festkörper: Einführung in die Physik von pi-Systemen, Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
- [74] C. Gimmier, Leuchtdioden aus Halbleiternanokristall/Polymer-Kompositmaterialien, Dissertation - Universität Hamburg, 2005.
- [75] H. Domininghaus, Kunststoffe: Eigenschaften und Anwendungen, Springer-Verlag GmbH Berlin Heidelberg, 1998.
- [76] G. M. Kaune, Strukturierung von anorganisch-organischen Hybridsystemen für Anwendungen in der Photovoltaik, Dissertation - Technische Universität München, 2010.

- [77] P. D'Angelo, M. Barra, A. Cassinese, M. G. Maglione, P. Vacca, C. Minarini und A. Rubino, „Electrical transport properties characterization of PVK (poly N-vinylcarbazole) for electroluminescent devices applications,“ *Solid-State Electron.*, Bd. 51, Nr. 1, pp. 123-129, 2007.
- [78] S.-J. Lee, J. S. Park, M. Song, K.-J. Yoon, Y. I. Kim, S.-H. Jin und H.-J. Seo, „Green phosphorescent light-emitting diodes from polymer doped with iridium complex,“ *Appl. Phys. Lett.*, Bd. 92, Nr. 19, p. 193312, 2008.
- [79] A. Barito, M. E. Sykes, B. Huang, D. Bilby, B. Frieberg, J. Kim, P. F. Green und M. Shtein, „Universal Design Principles for Cascade Heterojunction Solar Cells with High Fill Factors and Internal Quantum Efficiencies Approaching 100%,“ *Adv. Energy Mater.*, Bd. 4, Nr. 13, pp. 1-12, 2014.
- [80] C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson und S. R. Forrest, „Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device,“ *J. Appl. Phys.*, Bd. 90, Nr. 10, pp. 5048-5051, 2001.
- [81] S.-S. Sun und N. S. Sariciftci, *Organic Photovoltaics: Mechanisms, Materials, and Devices*, CRC Press Taylor & Francis Group, LLC, 2005.
- [82] R. Gangopadhyay, B. Das und M. R. Molla, „How does PEDOT combine with PSS? Insights from structural studies,“ *RSC Adv.*, Bd. 4, Nr. 83, pp. 43912-43920, 2014.
- [83] A. Elschner, S. Kirchmeyer, W. Lövenich, U. Merker und K. Reuter, *PEDOT: Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer*, CRC Press Taylor & Francis Group, LLC, 2010.
- [84] H. Ha und O. Kim, „Bipolar switching characteristics of nonvolatile memory devices based on poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) thin film,“ *Appl. Phys. Lett.*, Bd. 93, Nr. 3, p. 033309, 2008.
- [85] E. L. Ratcliff, J. Meyer, K. X. Steirer, N. R. Armstrong, D. Olson und A. Kahn, „Energy level alignment in PCDTBT:PC70BM solar cells: Solution processed NiOx for improved hole collection and efficiency,“ *Org. Electron.*, Bd. 13, Nr. 5, pp. 744-749, 2012.
- [86] K. A. Nagamatsu, S. Avasthi, J. Jhaveri und J. C. Sturm, „A 12% Efficient Silicon/PEDOT:PSS Heterojunction Solar Cell Fabricated at < 100°C,“ *IEEE J. Photovolt.*, Bd. 4, Nr. 1, pp. 260-264, 2014.
- [87] D. Wakizaka, T. Fushimi, H. Ohkita und S. Ito, „Hole transport in conducting ultrathin films of PEDOT/PSS prepared by layer-by-layer deposition technique,“ *Polymer*, Bd. 45, Nr. 25, p. 8561–8565, 2004.
- [88] M. Weis, T. Otsuka, D. Taguchi, T. Manaka und M. Iwamoto, „Charge injection and accumulation in organic light-emitting diode with PEDOT:PSS anode,“ *Appl. Phys. Lett.*, Bd. 117, Nr. 15, p. 155503, 2015.

- [89] J. Hwang, F. Amy und A. Kahn, „Spectroscopic study on sputtered PEDOT:PSS: Role of surface PSS layer,“ *Org. Electron.*, Bd. 7, Nr. 5, pp. 387-396, 2006.
- [90] K. Z. Xing, M. Fahlman, X. W. Chen, O. Inganäs und W. R. Salaneck, „The electronic structure of poly(3,4-ethylene-dioxythiophene): studied by XPS and UPS,“ *Synth. Met.*, Bd. 89, Nr. 3, pp. 161-165, 1997.
- [91] H. Peisert, A. Petr, L. Dunsch, T. Chassé und M. Knupfer, „Interface Fermi Level Pinning at Contacts Between PEDOT:PSS and Molecular Organic Semiconductors,“ *ChemPhysChem.*, Bd. 8, Nr. 3, pp. 386-390, 2007.
- [92] F. Zhu, B. Low, K. Zhang und S. Chua, „Lithium–fluoride-modified indium tin oxide anode for enhanced carrier injection in phenyl-substituted polymer electroluminescent devices,“ *Appl. Phys. Lett.*, Bd. 79, Nr. 8, pp. 1205-1207, 2001.
- [93] S.-Y. Liu, J.-H. Chang, I.-W. Wu und C.-I. Wu, „Alternating Current Driven Organic Light Emitting Diodes Using Lithium Fluoride Insulating Layers,“ *Sci Rep*, Bd. 4, pp. 1-7, 2014.
- [94] R. C. Chaney, E. E. Lafon und C. C. Lin, „Energy Band Structure of Lithium Fluoride Crystals by the Method of Tight Binding,“ *Phys. Rev. B*, Bd. 4, Nr. 8, pp. 2734-2741, 1971.
- [95] M. A. Vincenti, R. M. Montereali, G. Messina, E. Nichelatti, A. Mancini und A. Rufoloni, „Growth and characterisation of thermally-evaporated lithium fluoride thin films for high-energy radiation detectors,“ *ENEA - Italian National Agency for New Technologies, Energy and Sustainable Economic Development*, 2013.
- [96] C. B. Stubblefield und R. O. Bach, „Solubility of Lithium Fluoride in Water,“ *J. Chem. Eng. Data*, Bd. 17, Nr. 4, pp. 491-492, 1972.
- [97] K. Jousten, *Handbuch Vakuumtechnik: Theorie und Praxis*, Vieweg+Teubner Verlag, 2004.
- [98] N. J. Escalona, *Herstellung von Hochtemperatur-Brennstoffzellen über physikalische Gasphasenabscheidung*, Dissertation - Forschungszentrum Jülich GmbH, 2008.
- [99] D. Depla und S. Mahieu, *Reactive Sputter Deposition*, Springer-Verlag GmbH Berlin Heidelberg, 2008.
- [100] P. Gawlitza, S. Braun, A. Leson, S. Lipfert und M. Nestler, „Herstellung von Präzisionsschichten mittels Ionenstrahlsputtern,“ *Vak. Forsch. Prax.*, Bd. 19, Nr. 2, pp. 37-43, 2007.
- [101] A. A. Tracton, *Coatings Technology Handbook*, CRC Press Taylor & Francis Group, LLC, 2005.

- [102] W. Umrath, Kat.-Nr. 199 090: Leybold - Grundlagen der Vakuumtechnik, Köln, 2016.
- [103] Kurt J. Lesker Company, „Material Deposition Table,“ 2013.
- [104] F. Mix, Vergleichende Untersuchungen zu Ionisationsenergie und Austrittsarbeit, Bachelorarbeit - Humboldt-Universität zu Berlin, 2014.
- [105] F. Späth, Präparation und Charakterisierung einwandiger Kohlenstoffnanrohr-Polyfluoren-Komplexe, Dissertation - Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2015.
- [106] R&G Faserverbundwerkstoffe GmbH, „Datenblatt - R&G Epoxydharz L + Härter GL 2,“ 05/2012.
- [107] D. Kim, Y. Han, J.-S. Cho und S.-K. Koh, „Low temperature deposition of ITO thin films by ion beam sputtering,“ *Thin Solid Films*, Bd. 377/378, pp. 81-86, 2000.
- [108] DuPontTeijinFilms, „Product Information - Melinex 401 CW 50-100,“ Luxembourg, 12/2012.
- [109] R. Willecke und F. Faupel, „Diffusion of Gold and Silver in Bisphenol A Polycarbonate,“ *Macromolecules*, Bd. 30, Nr. 3, pp. 567-573, 1997.
- [110] F. Ortlepp, Inkjet-printing of conductive components for the manufacturing of a quantum dot based strength sensor, Masterarbeit - Technische Universität Chemnitz, 2015.
- [111] S. Coe-Sullivan, J. S. Steckel, W.-K. Woo, M. G. Bawendi und V. Bulović, „Large-Area Ordered Quantum-Dot Monolayers via Phase Separation During Spin-Casting,“ *Adv. Funct. Mater.*, Bd. 15, Nr. 7, pp. 1117-1124, 2005.
- [112] K. Lambert, R. K. Čapek, M. I. Bodnarchuk, M. V. Kovalenko, D. V. Thourhout, W. Heiss und Z. Hens, „Langmuir-Schaefer Deposition of Quantum Dot Multilayers,“ *J. Am. Chem. Soc.*, Bd. 122, Nr. 11, pp. 7732-7736, 2000.
- [113] D. Bozyigit, O. Yarema und V. Wood, „Origins of low quantum efficiencies in quantum dot LEDs,“ *Adv. Funct. Mater.*, Bd. 23, Nr. 24, pp. 3024-3029, 2013.
- [114] P. Hütter, Inkjet Printed Electrochemical Transistors and Inverters, Masterarbeit - Technische Universität Graz, 2012.
- [115] R&G Faserverbundwerkstoffe GmbH, „R&G Laminatrechner,“ www.r-g.de/laminatrechner.html, 30.11.2017.
- [116] C. Kolling, Der Einfluss der Schrittlänge auf die plantare Druckverteilung bei Patienten mit diabetischem Fußsyndrom, Dissertation - Westfälische Wilhelms-Universität Münster, 2004.

-
- [117] H. Stiegler, „Das diabetische Fußsyndrom,“ *Herz*, Bd. 29, Nr. 1, pp. 104-115, 2004.
- [118] T. Schmeltzpfenning, Dynamisch-optische Oberflächenvermessung des plantaren Fußes, Dissertation - Eberhard-Karls-Universität, 2011.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Materialzusammensetzung eines Pkw im zeitlichen Vergleich nach [2].....	11
Abbildung 2.1: Darstellung der Sensorfolie mit einfallenden und emittierten Licht.....	14
Abbildung 2.2: Sensorfolie mit geringer a) und mit starker b) Krafteinwirkung	14
Abbildung 2.3: Darstellung des Querschnitts eines idealen Sensoraufbaus	15
Abbildung 2.4: Funktionsweise des Sensorsystems.....	15
Abbildung 3.1: Photolumineszenz von QD-Dispersionen unter UV-Licht	19
Abbildung 3.2: Abhängigkeit der emittierten Wellenlänge von der Größe der Quantum Dots	20
Abbildung 3.3: Energiezustände in Bulk-Material, Quantum Dots und Moleküle....	21
Abbildung 3.4: Photolumineszenz in QDs: a) Grundzustand, b) angeregter Zustand, c) Rekombination.....	22
Abbildung 3.5: Potenzialunterschied zwischen Kern und Hülle	23
Abbildung 3.6: Absorptions- und Emissionsspektrum von QDs nach [31].....	24
Abbildung 3.7: Querschnitt eines Quantum Dots mit Kern, Hülle und Liganden	24
Abbildung 3.8: Schematische Darstellung von QDs mit Hülle unterschiedlicher Anzahl und Form	25
Abbildung 3.9: AUGER Prozess mit thermischer Relaxation durch ein zusätzliches Elektron im QD Kern	29
Abbildung 3.10: Abtrennung der Ladungsträger des Exzitons durch äußeres elektrisches Feld E_z (Bandkantenverkipfung nicht dargestellt)	29
Abbildung 3.11: Photoionisierung des QD Kerns (links) und Deionisierung durch AUGER Prozess (rechts).....	30
Abbildung 3.12: Deionisierung eines QD Kerns durch elektrisches Feld.....	30
Abbildung 3.13: Konjugiertes π -Elektronensystem mit σ - und π -Bindung von Ethen (links) sowie das dazugehörige Energieniveauschema (rechts) nach [72].....	32
Abbildung 3.14: Ladungsträgerbeweglichkeit von organischen Halbleitern und Silizium nach [72]	33
Abbildung 3.15: Strukturformel von Poly(N-vinylkarbazol) (PVK) mit Karbazol-Seitengruppen (links) und Darstellung des Ladungsträgertransports über Karbazol-Kation (rechts) nach [76]	34
Abbildung 3.16: Strukturformel von N,N,N',N'-Tetrakis(3-methylphenyl)-3,3'-dimethylbenzidin	35

Abbildung 3.17: Ausschnitt der Strukturformel von Poly(3,4-ethyldioxythiophen)-poly(styrolsulfonat) (PEDOT:PSS)	36
Abbildung 3.18: Querschnitt eines Schichtstapels mit eingebetteten QDs (links) und zugehöriges Banddiagramm (rechts).....	38
Abbildung 3.19: Querschnitt eines Schichtstapels, bei dem die QDs sich direkt an einer Elektrode befinden (links) und zugehöriges Banddiagramm (rechts)	39
Abbildung 3.20: Querschnitt eines Schichtstapels, bei dem die QDs zwischen einer Elektrode und einem Nichtleiter befinden (links) und zugehöriges Banddiagramm (rechts)	39
Abbildung 4.1: Darstellung der einzelnen Schichten der Teststruktur	41
Abbildung 4.2: Strukturierung der Elektroden auf einem quadratischen Substrat mit 25 mm Kantenlänge.....	42
Abbildung 4.3: Halter zum Kontaktieren der Teststrukturen. Links: Layout mit Top- und Bottom-Layer. Rechts: Umsetzung auf Basis von Leiterplattenmaterial.....	42
Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der Kammer und des Ablaufs des Magnetron-Sputterns.....	44
Abbildung 4.5: Schematische Darstellung des thermischen Verdampfens in einer evakuierten Aufdampfkammer.....	45
Abbildung 4.6: Prinzip der Rotationsbeschichtung	47
Abbildung 4.7: Probe mit Elektrodensystem, QDs und Matrixmaterial auf Glassubstrat.....	49
Abbildung 4.8: Mikrospektroskopieaufbau mit Peripherie.....	50
Abbildung 4.9: Draufsicht einer Probe mit Laserspot (links) und seitliche Ansicht der Probe mit Objektiv und Strahlengang des Lasers (rechts)	51
Abbildung 4.10: Programmablaufplan eines LabVIEW Programms zur Aufnahme von Spektrenserien mit konkretem zeitlichen Abstand und elektrischer Ansteuerung der Probe.....	52
Abbildung 4.11: Zeitlicher Verlauf der einstellbaren Spannungskennlinie	53
Abbildung 4.12: Serie von aufgenommenen Spektren (links) und Integration eines einzelnen Spektrums (rechts)	54
Abbildung 4.13: Normierte integrierte Intensität der Photolumineszenz aller Spektren	54
Abbildung 4.14: Übersichtsaufnahme der PL einer Probe (links) und Erkennung von Rissbildung bei starker Vergrößerung (rechts)	55
Abbildung 4.15: CdSe/ZnS in PVK (links) und CdSe/ZnSe/ZnS (rechts) auf Graphitsubstrat.....	56
Abbildung 4.16: FIB-Schnitt an Probe mit ITO/PEDOT:PSS/QDs/PVK/Aluminium	57

Abbildung 4.17: Laminiertasche und Schichtstapel (links) und mit UV-Licht beleuchtete laminierte Probe (rechts).....	57
Abbildung 4.18: Lagenaufbau beim Harzinfusionsverfahren	58
Abbildung 4.19: Lagenaufbau mit Schichtstapel zur Hälfte (links) und nahezu vollständig (rechts) mit Harzsystem imprägniert.....	58
Abbildung 5.1: Strom-Spannungskennlinie (links) und Layout mit Aluminium und PEDOT:PSS (rechts).....	60
Abbildung 5.2: Strom-Spannungskennlinie von PEDOT:PSS als obere Elektrode in Kombination mit Silber (links) und PEDOT:PSS (rechts) als untere Elektrode (Kontaktpunkte vgl. Abbildung 5.1 rechts).....	60
Abbildung 5.3: AFM-Aufnahme einer gesputterten Aluminiumoberfläche (5 μm x 5 μm)	61
Abbildung 5.4: AFM Aufnahme der Oberfläche von Silber (links) und PEDOT:PSS (rechts).....	62
Abbildung 5.5: Transmission von PEDOT:PSS (links) und Schichthöhe in Abhängigkeit von Tropfenabstand und Linienbreite (rechts) nach [110]	63
Abbildung 5.6: Widerstand von gedruckten PEDOT:PSS Linien (links) und berechnete Leitfähigkeiten (rechts) nach [110].....	64
Abbildung 5.7: Überblick der verschiedenen Modellsysteme	64
Abbildung 5.8: Mittlere Schichtdicke für Schichtsystem mit CdSe/ZnS QDs (links) und CdSe/CdS (rechts).....	66
Abbildung 5.9: TEM-Aufnahmen einer Probe mit LiF und QDs (Messungen durchgeführt von Thermo Fisher Scientific).....	67
Abbildung 5.10: Vergrößerte Darstellung der QD Schicht mit einzelnen markierten QDs (TEM-Aufnahmen durchgeführt von Thermo Fisher Scientific).....	68
Abbildung 5.11: Einfluss von Stickstoffplasma an PVK/QD Schichten.....	68
Abbildung 5.12: Spektrale Charakteristik von HMTDP, LiF und PVK.....	69
Abbildung 5.13: Übersicht der Modellsysteme I-III	70
Abbildung 5.14: Normierte Intensität der PL, Stromdichte und zugehöriges Banddiagramm für positive Spannung (links) und negative Spannung (rechts) nach Modellsystem I.....	72
Abbildung 5.15: Normierte Intensität der PL, Stromdichte und zugehöriges Banddiagramm für positive Spannung (links) und negative Spannung (rechts) nach Modellsystem II.....	74
Abbildung 5.16: Normierte Intensität der PL, Stromdichte und zugehöriges Banddiagramm für positive Spannung (links) und negative Spannung (rechts) nach Modellsystem III.....	76

Abbildung 5.17: Untersuchung des Einflusses der Beleuchtung bei positiver Spannung (links) und negativer Spannung (rechts) am Modellsystem II	79
Abbildung 5.18: Untersuchung des Einflusses der Beleuchtung bei positiver Spannung (links) und negativer Spannung (rechts) am Modellsystem III	80
Abbildung 5.19: Normierte Intensität bei Erst- und Zweitbelastung für die positive (links) und negative Polarität (rechts)	82
Abbildung 5.20: Stromdichte bei Erst- und Zweitbelastung für die positive (links) und negative Polarität (rechts).....	82
Abbildung 5.21: Widerstand bei Erst- und Zweitbelastung für die positive (links) und negative Polarität (rechts).....	83
Abbildung 5.22: Probenlayout mit Messpunkten	84
Abbildung 5.23: Normierte Intensität bei 3,3 V / 6,6 V / 10 V für die positive (links) und negative Polarität (rechts).....	86
Abbildung 5.24: Stromdichte bei 3,3 V / 6,6 V / 10 V für die positive (links) und negative Polarität (rechts).....	87
Abbildung 5.25: Widerstand bei 3,3 V / 6,6 V / 10 V für die positive (links) und negative Polarität (rechts).....	88
Abbildung 5.26: Widerstand der PEDOT:PSS Elektrode am Kreuzungspunkt mit Aluminium nach der Beanspruchung mit unterschiedlichen Spannungen	89
Abbildung 5.27: Transmission einer laminierten PET-Tasche (links) und des Harzsystems L+GL2 (rechts).....	90
Abbildung 5.28: Normierte Intensität vor und nach der Integration	91
Abbildung 5.29: Temperaturprofil eines Zykluses (Temperaturbereich zwischen 5 °C und 80 °C nach IEC 60068-2-14Nb).....	92
Abbildung 5.30: Normierte Intensität (links) und Stromdichte (rechts) vor Temperaturwechseltest, nach 6 Zyklen und nach weiteren 30 Zyklen	92
Abbildung 5.31: Aufnahme der mit UV beleuchteten Probe vor Temperaturwechseltest (links, Messung an B2), nach 6 Zyklen (Mitte, Messung an B3) und nach weiteren 30 Zyklen (rechts, Messung an B4).....	93
Abbildung 5.32: Langzeitmessung der Intensität des Lasers	94
Abbildung 5.33: Normierte Intensität nach dem Abschalten der Spannung am Modellsystem III.....	95
Abbildung 5.34: Langzeitmessung der normierten Intensität nach dem Abschalten der Spannung am Modellsystem III (grau: Originaldaten, schwarz: gleitender Durchschnitt).....	96

Abbildung 5.35: Aufbau zum Fall einer Kugel aus einer bestimmten Höhe (links) und in FKV integrierter piezoelektrischer Schallwandler (rechts) ...	97
Abbildung 5.36: Zeitlicher Verlauf des generierten Stromes bis 80 ms (links) und Ausschnitt bis 3 ms (rechts)	98
Abbildung 5.37: Erzeugte Ladungsmenge für unterschiedliche Fallhöhen der Kugel.....	99
Abbildung 5.38: PL Intensität bei Aufprall der Kugel auf integriertem piezoelektrischen Schallwandler aus verschiedenen Höhen	99
Abbildung 5.39: Abhängigkeit der eingebrachten mechanischen Energie auf die Anstiegszeit	100
Abbildung 6.1: Demonstratoren: a) MERGE-Logo im Rotorblatt, b) integriertes Sensorsystem in FKV-Platte, c) Sensorsystem an Leichtbau-felge.....	105
Abbildung A.1: Layout für untere Elektrode E1 mit 6 Leiterbahnen (links) und 4 Leiterbahnen (rechts)	108
Abbildung A.2: Layout der entsprechenden oberen Leiterbahn E2	108
Abbildung A.3: Layout zum demonstrieren der Funktionalität. Links: Untere Elektrode E1. Rechts: Strukturierte obere Elektrode E2 „MERGE-Logo“.....	109
Abbildung A.4: Layout zur Demonstration der Funktionalität "3 mm Punkt". Links: Untere Elektrode E1. Rechts: Obere Elektrode E2.	110
Abbildung B.1: Halter zur elektrischen Kontaktierung der Teststrukturen. Links: Grundplatte. Mitte: Zwischenplatte. Rechts: Obere Platte mit elektrischen Kontakten.	111
Abbildung C.1: LabView-Frontpanel zur Aufnahme der Photolumineszenz.....	112
Abbildung D.1: Höhenprofil einer Aluminiumbahn mit 0,5 mm (links) und mit 1 mm (rechts) Bahnbreite	113
Abbildung D.2: Höhenprofil einer thermisch gedampften LiF Schicht (90 nm links und 45 nm rechts)	114
Abbildung D.3: Höhenprofil einer thermisch verdampften HMTPD Schicht	115

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Auswahl an kommerziell erhältlichen QDs	27
Tabelle 2:	Kennwerte für CdSe/CdS CANdots Series A Plus	27
Tabelle 3:	Parameter verdampfter Materialien	46
Tabelle 4:	Parameter für Materialien der Rotationsbeschichtung.....	47
Tabelle 5:	Parameter beim Drucken unterschiedlicher Tinten.....	49
Tabelle 6:	Kombinationsmöglichkeiten für untere (E1) und obere (E2) Elektrode	59
Tabelle 7:	Kennwerte der Oberfläche der unteren Elektroden	61
Tabelle 8:	Spez. elek. Widerstand und Leitfähigkeit von gesputterten/gedampften Aluminium.....	63
Tabelle 9:	Herstellungsparameter beider Schichtsysteme mit Toluol und Hexan als Lösemittel der QD-Dispersionen.....	65
Tabelle 10:	Übersicht der Parameter für einen Lagenaufbau nach Modellsystem III	67
Tabelle 11:	Zusammenfassung der ermittelten Werte für den Fallversuch	100
Tabelle 12:	Resultierende effektive Flächen der Kreuzungspunkte	109
Tabelle 13:	Messdaten von gedampften Aluminium.....	113
Tabelle 14:	Ermittelte Schichthöhe und Rauigkeitswerte für Lithiumfluorid...	114
Tabelle 15:	Ermittelte Schichthöhe und Rauigkeitswerte für HMTPD	115

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Martin Möbius
Geburtsdatum: 01.06.1985
Geburtsort: Karl-Marx-Stadt
Staatsangehörigkeit: deutsch

Beruflicher Werdegang:

seit 2011 **Wissenschaftlicher Mitarbeiter**

Technische Universität Chemnitz, Zentrum für Mikrotechno-
logien (ZfM), Chemnitz

2007 – 2009 **Studentische Hilfskraft**

Technische Universität Chemnitz, Professur Mikrosystem-
und Gerätetechnik, Chemnitz

Ausbildung:

2005 – 2011 **Diplomstudiengang Elektrotechnik (Note: 1,7)**

Technische Universität Chemnitz, Studienrichtung Mikrosys-
tem- und Gerätetechnik, Chemnitz

1996 – 2004 **Abitur**

Dr.-Wilhelm-André-Gymnasium, Chemnitz