

Untersuchung der sauerstoffinduzierten Quenchingmechanismen zinkbasierter Luminophore

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Paderborn

vorgelegt von
Michael Poeplau

Paderborn, im März 2021

Doktorvater: Dr. rer. nat. Thorsten Wagner

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Michael Tiemann
Prof. Dr.-Ing. Bernd Henning

Tag der Disputation: 27.05.2021

Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand im Zeitraum von August 2016 bis März 2021 und wurde im Rahmen einer Kooperation zwischen dem Department Chemie der Universität Paderborn und der Wöhler Technik GmbH angefertigt. Ich möchte die Gelegenheit nutzen und mich an dieser Stelle bei den vielen Menschen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Besonders möchte ich meinem Doktorvater, Dr. Thorsten Wagner, für die Bereitschaft zur Betreuung dieser Promotion danken. Das mir entgegengebrachte Vertrauen, das stets freundschaftliche Verhältnis, die zahlreichen fachlichen Ratschläge und die vielen ermutigenden Gespräche haben entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Prof. Dr. Michael Tiemann danke ich für seine Bereitschaft als Gutachter und Prüfer dieser Arbeit zu fungieren. Die Zeit in seiner Arbeitsgruppe werde ich stets in positiver Erinnerung behalten.

Prof. Dr. Bernd Henning möchte ich für die Übernahme des Koreferates und die Anfertigung des Zweitgutachtens danken. Aus den vielen Diskussionen im Rahmen von Arbeits- und Netzwerktreffen entstanden stets hilfreiche Anregungen für weitere Arbeiten. Darüber hinaus führten die mir zur Betreuung überlassenen studentischen Projekte und Praktika zu einer Vielzahl wertvoller Ergebnisse.

Prof. Dr. Claudia Schmidt danke ich für die Übernahme des Vorsitzes der Disputation.

Der größte Dank gebührt Dr. Stephan Ester, ohne dessen stetige Förderung meine akademische Laufbahn sicherlich nicht zur Promotion geführt hätte. Das mir über viele Jahre entgegengebrachte Vertrauen, die fortwährende Unterstützung, sowohl in fachlicher als auch persönlicher Hinsicht und das ausnahmslos freundschaftliche Verhältnis waren entscheidend für meine Entwicklung bei der Wöhler Technik GmbH.

Darüber hinaus möchte ich mich bei allen weiteren Kollegen der Wöhler Technik GmbH für das stets herzliche und kollegiale Miteinander bedanken. Ausdrücklich möchte ich Dr. Carsten Unverzagt, Christian Leifels, Raphael Stümpel, Nikolai Dering, Torben Schmidt, Linda Kothe, Katharina Hennecke, Marc Wengenroth, Karsten

Nelle, Sebastian Leifels, Alexander Stizenberg und Frederik Ewe nennen, die mir stets unterstützend zur Seite standen.

Dr. Christian Weinberger vom Department Chemie danke ich für die fachliche Hilfe bei chemischen Fragestellungen und dem sportlichen Wettkampf bei diversen Laufveranstaltungen.

Mein Dank gilt selbstverständlich auch allen weiteren Kollegen der Anorganischen Chemie für die freundliche Aufnahme im Arbeitskreis und die gemeinsame Zeit im Labor. Im Speziellen sind hier Dr. Sabrina Amrehn, Dr. Danielle Klawinski, Dr. Xia Wu, Dr. Xuyang Zhang, Markus Schmitz, Bertram Schwind, Simon Vetter, Andrej Paul, Ali Javed und Dominik Rengel zu nennen.

Prof. Dr. Cedrik Meier und seiner Arbeitsgruppe des Department Physik möchte ich für die unkomplizierte Unterstützung rund um die Messungen zur zeitaufgelösten Einzelphotonenzählung danken. Ausdrücklich möchte ich hier Ronja Köthemann und Dr. Nils Weber erwähnen.

Der Firma PicoQuant GmbH möchte ich für die mehrmalige Leihgabe des gepulsten Lasers vom Typ VisUV, die fachliche Unterstützung und den stets freundlichen Kontakt danken.

Nicht zuletzt möchte ich meiner Familie danken, die mir stets bedingungslos beigestanden hat und ohne deren Zuspruch diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Eilern, im März 2021



Michael Poeplau

Für Ida und Fine

Kurzfassung

Lumineszenzbasierte Sauerstoffsensoren zeichnen sich durch eine außerordentliche Sensitivität und Selektivität aus. Als sauerstoffsensitive Verbindungen werden üblicherweise metallorganische Komplexe verwendet, welche optisch zur Lumineszenz angeregt werden. Auch wenn die metallorganischen Komplexe aufgrund der intensiven anregenden Strahlung zur Photodegradation neigen, ermöglicht die Auswertung der abklingenden Lumineszenz eine nahezu alterungsunabhängige Bestimmung der Sauerstoffkonzentration. Dies ist auf den monomolekularen Rekombinationsmechanismus zurückzuführen, welcher für abgestimmte Kombinationen des Komplexes gilt. Aufgrund des Alterungsverhaltens werden die metallorganischen Luminophore jedoch nur für diskontinuierliche Messaufgaben eingesetzt.

Um die prinzipbedingten Vorteile der lumineszenzbasierten Gassensorik für kontinuierliche Messaufgaben zu nutzen, werden seit ca. 20 Jahren (Stand 2021) auch Metalloxide als photostabile Alternative untersucht, deren gassensitiven Eigenschaften aus der leitwertbasierten Sensorik bekannt sind. Das Rekombinationsverhalten dieser Verbindungen ist jedoch komplexer und kann bimolekular erfolgen.

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein Modell basierend auf einem Zwei-Niveau-System beschrieben, welches den Einfluss von lokalisiert und delokalisiert vorliegenden Elektronen auf die Rekombinationsdynamik beschreibt. Zudem werden die Auswirkungen auf eine Anwendung als gassensitives Element diskutiert.

Zur Verifikation dieses Modells werden Messungen an lumineszierendem Zinkoxid und mangan-dotiertem Zinksulfid vorgenommen. Für diese Messungen werden verschiedene Messaufbauten entwickelt, welche auf die Lumineszenzcharakteristiken dieser Verbindungen angepasst sind. Die Detektion der Lumineszenzsignale erfolgt dabei entweder zeitaufgelöst oder mittels der zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung.

Erstmals wird in dieser Dissertation der Einfluss von oberflächenadsorbierten Sauerstoffmolekülen auf die Rekombinationsdynamik von Zinkoxid nachgewiesen und gezeigt, dass die Abklingzeitkonstante als sauerstoffsensitive Messgröße geeignet ist.

Abstract

Luminescence-based oxygen sensors are characterized by an excellent sensitivity and selectivity. Organometallic complexes, which are optically excited, are commonly used as an oxygen-sensitive element. Even though the organometallic complexes are prone to photodegradation, due to the intensive excitation, the evaluation of the decaying luminescence allows an almost age-independent determination of the oxygen concentration. This is related to the monomolecular recombination mechanism, which is attributed to the used complex. However, due to the aging behavior, the luminophores are only used for discontinuous measurement tasks.

In order to use the principle-based advantages of luminescence-based gas sensing for continuous measurement tasks, metal oxides have also been investigated for about 20 years (State 2021) as a photostable alternative, as their gas-sensitive properties are known from conductance-based sensing. However, the recombination behavior of these compounds is more complex and can include also bimolecular recombination mechanisms.

In this work, a simple model based on a two-level system is described, which shows the recombination dynamics of localized and delocalized electrons and the impact on the use as a gas-sensitive element.

To verify this model, measurements are made on luminescent zinc oxide and manganese-doped zinc sulfide. For these measurements, different measurement setups have been developed, which are adapted to the luminescence characteristics of these compounds. The detection of the luminescence signals is performed by time-resolved measurements or time-correlated single photon counting.

For the first time, the results demonstrate the influence of surface adsorbed oxygen molecules on the decay time of zinc oxide and show that this can be used as a measurement parameter.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	ix
Abstract	xi
Symbolverzeichnis	xvii
1 Einleitung	1
1.1 Motivation und Zielstellung	1
1.2 Gliederung dieser Arbeit	3
2 Stand der Technik und Forschung	5
2.1 Organische Luminophore	5
2.2 Anorganische Luminophore	7
2.3 Abgrenzung der vorliegenden Arbeit	10
3 Grundlagen	13
3.1 Photolumineszenz	13
3.1.1 Rekombinationspfade	13
3.1.2 Rekombinationsdynamik	16
3.1.2.1 Monomolekulare Rekombination	17
3.1.2.2 Bimolekulare Rekombination	22
3.1.3 Lokalisierte Lumineszenzzentren im Halbleiter	27
3.1.4 Lumineszenzquenching	28
3.1.4.1 Dynamisches Lumineszenzquenching	29
3.1.4.2 Statisches Lumineszenzquenching	31
3.2 Bestimmung kurzlebiger Lumineszenzabklingzeiten	32
3.2.1 Beschreibung lumineszierender Systeme	33
3.2.2 Impulsförmige Anregung	34
3.2.2.1 Zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung	34
3.2.2.2 Ermittlung der Zeitkonstanten	36
3.2.2.3 Rapid lifetime determination	37
3.2.3 Harmonische Anregung	38

3.3	Betrachtete Materialsysteme	40
3.3.1	Zinkoxid	40
3.3.1.1	Struktur	40
3.3.1.2	Lumineszenz	41
3.3.2	Zinksulfid	43
3.3.2.1	Struktur	43
3.3.2.2	Lumineszenz	44
3.4	Ionosorptionsmodell	45
4	Experimentelles	49
4.1	Synthese und Probenpräparation	49
4.1.1	Zinkoxid	49
4.1.2	Zinksulfid	49
4.2	Eigene Messaufbauten	52
4.2.1	Messzelle zur Gasbeprobung	52
4.2.2	Messaufbau zur zeitaufgelösten Lumineszenzmessung	55
4.2.2.1	Konstante Anregung	56
4.2.2.2	Impulsförmige Anregung	58
4.2.3	Messaufbau zur zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung	60
4.3	Ergänzende Lumineszenzmessung	64
4.4	Mitbestimmende Größen bei Lumineszenzmessungen	64
5	Ergebnisse und Diskussion	67
5.1	Zinkoxid	67
5.1.1	Lumineszenzmessung bei konstanter Anregung	68
5.1.2	Lumineszenzmessung bei impulsförmiger Anregung	72
5.1.3	Elektronische Übergänge und Quenchingmechanismen	76
5.2	Zinksulfid	79
5.2.1	Lumineszenzmessung bei konstanter Anregung	79
5.2.2	Lumineszenzmessung bei impulsförmiger Anregung	83
5.2.3	Direkte und indirekte Anregung	85
5.2.4	Elektronische Übergänge und Quenchingmechanismen	87
6	Zusammenfassung und Ausblick	91
6.1	Zusammenfassung	91
6.2	Ausblick	94

A Anhang	95
A.1 Betreute studentische Arbeiten	95
A.1.1 Dimensionierung und Aufbau eines elektrooptischen Messsystems zur Klassifizierung gassensitiver Luminophore	95
A.1.2 Entwurf eines elektrooptischen Sauerstoffsensors auf Basis einer Potenzialanalyse gassensitiver Luminophore	96
A.1.3 Untersuchung kolorimetrischer Gassensoren für Kohlenmonoxid im Abgas von Kleinf Feuerungsanlagen	97
A.1.4 Untersuchung von Messverfahren zur Bestimmung des dynamischen Lumineszenzverhaltens gassensitiver Luminophore	98
A.1.5 Entwicklung eines Messaufbaus zur Anregung und Detektion dynamischer Lumineszenzmechanismen	100
A.1.6 Gasdetektion durch Analyse dynamischer Lumineszenzmechanismen an halbleitenden Zinkverbindungen	101
A.2 Betreute praktische Übungen zur Vorlesung Umweltmesstechnik . .	104
A.2.1 Lumineszenzbasierte Konzentrationsmessungen mit einem UV-Spektrometer	104
A.2.2 Impedanz- und Lumineszenzspektroskopie einer Zinkoxid-Halbleiterschicht bei optischer Anregung	105
A.2.3 Charakterisierung eines mangandotierten Halbleitergassensors mittels Lumineszenzspektroskopie	105
A.3 Hinweise zum Rekombinationsmodell	107
A.3.1 Zusammenhang zwischen der Intensität und der Anregungsdichte	108
A.4 Abklingen angeregter Zustände bei monomolekularer Rekombination	110
A.5 Konstante Lumineszenz bei monomolekularer Rekombination	111
A.6 Abklingen angeregter Zustände bei bimolekularer Rekombination .	112
A.7 Abklingen der Lumineszenz bei bimolekularer Rekombination . . .	113
A.8 Ermittlung der Abklingzeit bei bimolekularer Rekombination	114
A.9 Konstante Lumineszenz bei bimolekularer Rekombination	115
A.10 Stern-Volmer-Konstante (dyn.): Monomolekulare Quanteneffizienz .	117
A.11 Stern-Volmer-Konstante (dyn.): Monomolekulare Emission	118
A.12 Stern-Volmer-Konstante (dyn.): Monomolekulare Abklingzeit	119
A.13 Stern-Volmer-Konstante (stat.): Monomolekulare Emission	120
A.14 Rapid lifetime determination	121
A.15 Modulationsgrad und Phasenverschiebung bei harm. Anregung . . .	122
A.16 Verwendete Chemikalien	126
A.17 Fotos zum experimentellen Teil	127

Abbildungsverzeichnis	135
Tabellenverzeichnis	137
Literaturverzeichnis	139

Symbolverzeichnis

Verwendete Abkürzungen

Abkürzung	Bedeutung
Bi	Bimolekular
DE	Deutschland
dyn	Dynamisch
FI	Finnland
imp	Impulsförmig
IC	Internal Conversion
ISC	Intersystem Crossing
ITA	Italien
em	Emission
engl	Englisch
ex	Excitation
ET	Energy Transfer
FRET	Förster-Resonanzenergietransfer
Gl	Gleichung
LTI	Linear time-invariant
konst	Konstant
Lum	Lumineszenz
neg	Negativ
Norm	Normiert
Mo	Monomolekular
pos	Positiv
POM	Polyoxymethylen
stat	Statisch
TCSPC	Time-Correlated Single Photon Counting

Mathematische Symbole und Konventionen

Symbol	Bedeutung
$\frac{d}{dt}$	Differentialoperator der ersten zeitlichen Ableitung
dt, dn, dt'	Differentiale
Δ	Differenz-Operator
\mathcal{L}	Laplace-Operator

Mathematik- und Elementarkonstanten

Konstante	Wert und Einheit	Bedeutung
c_0	$299,792458 \cdot 10^6 \frac{m}{s}$	Lichtgeschwindigkeit
e	2,71828182...	Eulersche Zahl
eV	$1,602176634 \cdot 10^{-19} J$	Elektronenvolt
h	$4,13566769 \dots \cdot 10^{-15} eV \cdot s$	Plancksches Wirkungsquantum
π	3,14159265...	Kreiszahl Pi

Verwendete Formelzeichen

Lateinische Buchstaben

Zeichen	Einheit	Bedeutung
a	1	Normierter Mittelwert der sinusförmigen Anregung
A	1	Normierte Amplitude der sinusförmigen Anregung
b	1	Normierter Mittelwert der sinusförmigen Emission
B	1	Normierte Amplitude der sinusförmigen Emission
C	1	Integrationskonstante
E	eV	Energie

Zeichen	Einheit	Bedeutung
E_A	eV	Akzeptorniveau
E_{A, O_2}	eV	Sauerstoffinduziertes Akzeptorniveau
E_D	eV	Donatorniveau
E_F	eV	Fermi-Niveau
E_G	eV	Energiedifferenz zwischen zwei Energieniveaus
E_L	eV	Unteres Energieniveau des Leitungsbands
$E_{P_{em}}$	eV	Energie eines emittierten Photons
$E_{P_{ex}}$	eV	Energie eines anregenden Photons
E_V	eV	Oberes Energieniveau des Valenzbands
f	Hz	Frequenz
f_{ex}		Funktion der Anregung
f_{em}		Funktion der Emission
g	$\frac{1}{\text{cm}^3 \cdot \text{s}}$	Anregungsdichte
G	S	Leitwert
h	1	Systemfunktion eines LTI-Systems
i	$\frac{\text{eV}}{\text{cm}^3 \cdot \text{s}}$	Lumineszenzintensität (Volumenleistungsdichte)
i_{t_0}	$\frac{\text{eV}}{\text{cm}^3 \cdot \text{s}}$	Lumineszenzintensität zum Zeitpunkt t_0 (Volumenleistungsdichte)
$i_{[0]}$	$\frac{\text{eV}}{\text{cm}^3 \cdot \text{s}}$	Lumineszenzintensität in Abwesenheit eines Quenchers (Volumenleistungsdichte)
I	$\frac{\text{eV}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$	Lumineszenzintensität (Flächenleistungsdichte)
I_{t_0}	$\frac{\text{eV}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$	Lumineszenzintensität zum Zeitpunkt t_0 (Flächenleistungsdichte)
I_{t_1}	$\frac{\text{eV}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$	Lumineszenzintensität zum Zeitpunkt t_1 (Flächenleistungsdichte)
I_{t_2}	$\frac{\text{eV}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$	Lumineszenzintensität zum Zeitpunkt t_2 (Flächenleistungsdichte)
j	$\frac{\text{eV}}{\text{cm}^3 \cdot \text{s}}$	Anregungsintensität (Volumenleistungsdichte)
J	$\frac{\text{eV}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}}$	Anregungsintensität (Flächenleistungsdichte)
$J\%$	1	Prozentuale Anregungsintensität
k	$\frac{1}{\text{s}}$	Summe der monomolekularen Rekombinationsraten

Zeichen	Einheit	Bedeutung
K_D	1	Stern-Volmer-Konstante des dynamischen Quenchings
K_S	1	Stern-Volmer-Konstante des statischen Quenchings
l	$\frac{1}{\text{cm}^3 \cdot \text{s}}$	Emissionsdichte
l_{t_0}	$\frac{1}{\text{cm}^3 \cdot \text{s}}$	Emissionsdichte zum Zeitpunkt t_0
$l_{[0]}$	$\frac{1}{\text{cm}^3 \cdot \text{s}}$	Emissionsdichte in Abwesenheit eines Quenchers
L		Lumineszierendes Molekül
$[L]$	mol.-%	Konzentration lumineszierender Moleküle
$[L]_0$	mol.-%	Konzentration lumineszierender Moleküle vor der Komplexbildung
LQ		Komplex aus Luminophor- und Quencher-molekül
$[LQ]$	mol.-%	Konzentration des Komplex aus Luminophor- und Quencher-molekül
m	1	Modulationsgrad
$[M]$	mol.-%	Mangankonzentration
n	$\frac{1}{\text{cm}^3}$	Dichte angeregter Elektronen
n_{t_0}	$\frac{1}{\text{cm}^3}$	Dichte angeregter Elektronen zum Zeitpunkt t_0
$[O_2]$	Vol.-% O_2	Sauerstoffkonzentration
OD	1	Optische Dichte
p	$\frac{1}{\text{cm}^3}$	Dichte angeregter Löcher
p_0	$\frac{1}{\text{cm}^3}$	Dichte angeregter Löcher zum Zeitpunkt t_0
P_{ex}	W	Optische Anregungsleistung
Q		Quencher
$[Q]$	mol.-%	Quencherkonzentration
SV	1	Stern-Volmer-Quotient
s	$\frac{1}{\text{s}}$	Komplexer Frequenzparameter der Laplace-Transformation
t, t'	s	Zeit
t_0	s	Zeitpunkt $t = 0$
$t_{\frac{1}{e}}$	s	Zeit bis zum Abklingen der Emissionsdichte auf ein Niveau von $\frac{1}{e} \cdot l_{t_0}$

Zeichen	Einheit	Bedeutung
$T_{\%}$	1	Prozentuale Transmission
U	1	Umdrehung
v	1	Laufindize
V	1	Anzahl durchgeführter Messungen - TCSPC

Griechische Buchstaben

Zeichen	Einheit	Bedeutung
α	$\frac{1}{\text{cm}}$	Absorptionskoeffizient
β	$\frac{\text{cm}^3}{\text{s}}$	Summe der bimolekularen Rekombinationskoeffizienten
$\beta_{[0]}$	$\frac{\text{cm}^3}{\text{s}}$	Summe der bimolekularen Rekombinationskoeffizienten in Abwesenheit eines Quenchers
β_r	$\frac{\text{cm}^3}{\text{s}}$	Bimolekularer Rekombinationskoeffizient der strahlenden Übergänge
β_{nr}	$\frac{\text{cm}^3}{\text{s}}$	Bimolekularer Rekombinationskoeffizient der nicht strahlenden Übergänge
β_Q	$\frac{\text{cm}^3}{\text{s}}$	Bimolekularer Rekombinationskoeffizient der nicht strahlenden, quenchersensitiven Übergänge
β_{Bi}	s	Zeit des Abklingens der Intensität auf ein Verhältnis von $\frac{1}{e}$ bei bimolekularer Rekombination
$\beta_{Bi[0]}$	s	Zeit des Abklingens der Intensität auf ein Verhältnis von $\frac{1}{e}$ bei bimolekularer Rekombination und in Abwesenheit eines Quenchers
$\beta_{Bi, I_{ex20\%}}$	s	Zeit des Abklingens der Intensität auf ein Verhältnis von $\frac{1}{e}$ bei bimolekularer Rekombination und eine Anregungsintensität von 20 % der maximalen Anregungsintensität
β_{BiNorm}	1	Normierte Abklingzeitkonstante bei bimolekularer Rekombination
$\gamma([Q])$	1	Quanteneffizienz bei bimolekularer Rekombination
$\eta_{[0]}$	1	Quanteneffizienz bei monomolekularer Rekombination in Abwesenheit eines Quenchers
$\eta([Q])$	1	Quanteneffizienz bei monomolekularer Rekombination

Zeichen	Einheit	Bedeutung
λ	nm	Wellenlänge der elektromagnetischen Strahlung
λ_{ex}	nm	Wellenlänge der anregenden Strahlung
λ_{em}	nm	Wellenlänge der emittierten Lumineszenz
ϕ	rad	Phasenverschiebung zwischen der sinusförmigen Anregung und Emission
ϑ	°C	Temperatur
τ	s	Mittlere monomolekulare Lumineszenzabklingzeitkonstante
$\tau_{[0]}$	s	Mittlere monomolekulare Lumineszenzabklingzeitkonstante in Abwesenheit eines Quenchers
τ_{r}	s	Monomolekulare Lumineszenzabklingzeitkonstante der strahlenden Übergänge
τ_{nr}	s	Monomolekulare Lumineszenzabklingzeitkonstante der nicht strahlenden Übergänge
τ_{Q}	s	Monomolekulare Lumineszenzabklingzeitkonstante der nicht strahlenden, quenchersensitiven Übergänge
τ_{Mo}	s	Zeit des Abklingens der Intensität auf ein Verhältnis von $\frac{1}{e}$ bei monomolekularer Rekombination
$\tau_{\text{Mo}[0]}$	s	Zeit des Abklingens der Intensität auf ein Verhältnis von $\frac{1}{e}$ bei monomolekularer Rekombination und in Abwesenheit eines Quenchers
$\tau_{\text{Mo}, I_{\text{ex}20\%}}$	s	Zeit des Abklingens der Intensität auf ein Verhältnis von $\frac{1}{e}$ bei monomolekularer Rekombination und einer Anregungsintensität von 20 % der maximalen Anregungsintensität
τ_{MoNorm}	1	Normierte Abklingzeitkonstante bei monomolekularer Rekombination
ω	$\frac{1}{\text{s}}$	Kreisfrequenz

Chemische Verbindungen

Abkürzung	Bedeutung
Al	Aluminium
CH ₄ O	Methanol
C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₂	Chinin
C ₂ H ₆ O	Ethanol
C ₄ H ₁₁ NO ₂	Diethanolamin
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO ₂	Kohlenstoffdioxid
H ₂	Wasserstoff
H ₂ O	Wasser
In _x Ga _{1-x} N	Indiumgalliumnitrid
In ₂ O ₃	Indiumoxid
Ir	Iridium
N ₂	Stickstoff
NH ₃	Ammoniak
NO	Stickstoffmonoxid
NO ₂	Stickstoffdioxid
O ₂	Sauerstoff
O ₃	Ozon
Pd	Paladium
PdCl ₂	Palladiumchlorid
Pt	Platin
Ru	Ruthenium
Si	Silizium
SnO ₂	Zinnoxid
TiO ₂	Titanoxid
WO ₃	Wolframoxid
ZnO	Zinkoxid
ZnS	Zinksulfid

1 Einleitung

1.1 Motivation und Zielstellung

Sensoren zur Detektion und Quantifizierung von Gaskomponenten finden in den unterschiedlichsten Bereichen, wie der industriellen Prozessregelung, der Emissions- und Immissionskontrolle, in Warn- und Sicherheitssystemen sowie in der Analytik Verwendung. Je nach Anwendung ergeben sich unterschiedliche Anforderungen hinsichtlich der Sensitivität, Selektivität und Stabilität. Kostengünstige Sensoren, wie Halbleitersensoren, elektrochemische Sensoren oder lumineszenzbasierte Sensoren, zeigen prinzipbedingt nie alle drei Eigenschaften im hohen Maße gleichzeitig [Wie16].

In dieser Arbeit werden lumineszenzbasierte Sensoren betrachtet. Die am Markt verfügbaren lumineszenzbasierten Gassensoren zeigen außerordentliche Eigenschaften hinsichtlich ihrer Sensitivität und Selektivität [Lak11]. Zudem ermöglicht das Messprinzip einen einfachen und kostengünstigen Sensoraufbau. Als gassensitive lumineszierende Verbindungen werden üblicherweise metallorganische Komplexe verwendet, welche mittels Strahlung im ultravioletten bzw. blauen Wellenlängenbereich angeregt werden [WaWo14]. Die angeregten Elektronen können anschließend über strahlende und nicht strahlende Übergänge rekombinieren. Gasmoleküle auf der Oberfläche dieser Verbindungen können diese Übergänge und somit die Lumineszenzintensität und die Dauer des Nachleuchtens beeinflussen. Dieser Mechanismus wird als Lumineszenzlöschung bzw. aus dem Englischen stammend und im Folgenden als Lumineszenzquenching bezeichnet. In Sensoranwendungen werden diese Mechanismen genutzt, um beispielsweise die Sauerstoffkonzentration in Gasatmosphären und flüssigen Medien zu bestimmen. Die Selektivität und Sensitivität gegenüber einer bestimmten Spezies hängt dabei von der verwendeten Verbindung ab. In kommerziellen Anwendungen werden üblicherweise die genannten metallorganischen Komplexe verwendet [WaWo14].

Neben der Selektivität gegenüber bestimmten Gasspezies führt das Rekombinationsverhalten dieser Verbindungen zu weiteren Vorteilen. So klingt die Lumineszenz

mit einer der Verbindung inhärenten Zeitkonstanten ab, welche mit der Gaskonzentration variiert, jedoch nahezu unabhängig von der Anregungsintensität und dem Alterungszustand des Luminophors ist [Lei91]. Dies ist von besonderem Vorteil, da bekannt ist, dass die verwendeten metallorganischen Komplexe anfällig gegenüber der Photobleichung sind, im Englischen und im Folgenden Photobleaching genannt. Dieses Photobleaching bezeichnet die Degradation einzelner lumineszierender Pigmente in Folge der intensiven anregenden Strahlung. Dies führt dazu, dass die insgesamt detektierte Lumineszenzintensität über die Betriebszeit des Luminophors abnimmt. Die absolute Lumineszenzintensität kann daher nur zur Sensorik genutzt werden, wenn das Alterungsverhalten bekannt ist. Die Auswertung der Abklingzeitkonstanten des Luminophors ist hingegen weitestgehend unabhängig vom Alterungszustand und kann so lange ausgewertet werden, wie die detektierte Lumineszenzintensität eine Auswertung ermöglicht [Lei91]. Da die Zeitkonstante darüber hinaus unabhängig von der anregenden Intensität ist, muss das Alterungsverhalten der optoelektronischen Komponenten zur Anregung und Detektion nicht kompensiert werden. Luminophore, die diese Eigenschaften aufweisen, können somit einen einfachen und kostengünstigen Sensoraufbau ermöglichen. Ein Nachteil der organischen Verbindungen ist das genannte Alterungsverhalten aufgrund des Photobleachings, welches einen Einsatz für kontinuierliche Messaufgaben ausschließt. Sie werden daher üblicherweise für punktuelle, diskontinuierliche Messaufgaben eingesetzt [Wie16].

Um die prinzipbedingten Vorteile für kontinuierliche Messaufgaben zu nutzen, wird im Rahmen dieser Arbeit ein Modell für das sauerstoffinduzierte Quenching an halbleitenden anorganischen Verbindungen entwickelt und hinsichtlich eines Einsatzes in der Gassensorik bewertet. Beispielhaft wird in dieser Arbeit Zinkoxid untersucht, welches stabil gegenüber dem Photobleaching ist und dessen gassensitive Eigenschaften aus dem Bereich der leitwertbasierten Halbleitersensorik bekannt sind [ZhZe17]. Ergänzend wird das Modell durch Messungen an mangan-dotiertem Zinksulfid verifiziert, welches nicht photostabil ist, sich jedoch aufgrund seiner intensiven Lumineszenz und großer Abklingzeitkonstanten hervorragend für grundsätzliche Untersuchungen eignet [Sel64].

Bibliographischer Hinweis:

Teilergebnisse der vorliegenden Arbeit wurden im Vorfeld auf der 20. GMA/ITG Fachtagung, Sensoren und Messsysteme im Juni 2019 und in der 35. Ausgabe der Zeitschrift *Physical Chemistry Chemical Physics* im August 2020 veröffentlicht [PEHW19] [PEHW20].

1.2 Gliederung dieser Arbeit

Im Anschluss an die Einleitung in **Kapitel 1** wird in **Kapitel 2** der Stand der Technik und Forschung zur lumineszenzbasierten Gassensorik vorgestellt. Es wird ein Überblick gegeben und die vorliegende Arbeit in dieses Themengebiet eingeordnet. Der Schwerpunkt liegt dabei auf den anorganischen Luminophoren, welche erst in den letzten Jahren intensiver untersucht, jedoch, soweit bekannt, nicht kommerziell genutzt werden.

Das **Kapitel 3** stellt die theoretischen Grundlagen zu den Rekombinationsmechanismen von lokalisiert und delokalisiert vorliegenden Elektronen dar. Weitergehend erfolgt die Betrachtung unterschiedlicher Quenchingmechanismen und Messverfahren zur Bestimmung kurzlebiger Lumineszenzabklingzeitkonstanten. Abschließend werden die in der Literatur beschriebenen Lumineszenzeigenschaften von Zinkoxid und Zinksulfid vorgestellt.

Kapitel 4 präsentiert die experimentellen Arbeiten. Zu Beginn werden die Syntherouten und die Präparation der Zinkoxid- und Zinksulfidproben beschrieben. Anschließend werden die eigens entwickelten Messaufbauten zur Messung bei konstanter und impulsförmiger Anregung, inklusive der Möglichkeit der Variation der Gasatmosphäre und der Betriebstemperatur, vorgestellt.

In **Kapitel 5** werden die Messergebnisse präsentiert und diskutiert. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss von Sauerstoff auf das Rekombinationsverhalten der verwendeten Luminophore untersucht. Dazu wurden Lumineszenzmessungen bei konstanter und impulsförmiger Anregung und variierenden Betriebsparametern durchgeführt. Basierend auf diesen Ergebnissen wird für jede untersuchte Verbindung ein Energieschema erstellt, welches die elektronischen Übergänge und den Quenchingmechanismus quantitativ darstellt.

Abschließend liefert **Kapitel 6** eine Zusammenfassung der Ergebnisse sowie eine erste Bewertung, inwieweit die untersuchten Verbindungen zur Bestimmung der Sauerstoffkonzentrationen in Gasen geeignet und praktikabel sind. Ein Ausblick auf weitere Untersuchungen schließt diese Arbeit ab.

Der **Anhang A** enthält zusätzliche Informationen zu dieser Arbeit, auf die an gegebener Stelle verwiesen wird. Darüber hinaus wird im **Anhang A.1** ein Überblick über die studentischen Arbeiten gegeben, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit betreut wurden. Diese lieferten wertvolle Erkenntnisse, die sich in vielen Details der hier präsentierten Synthesen, Messaufbauten und Schlussfolgerungen widerspiegeln.

2 Stand der Technik und Forschung

Das folgende Kapitel stellt den aktuellen Stand der Technik und Forschung der kommerziell genutzten organischen und der auf wissenschaftlicher Ebene betrachteten anorganischen Luminophore dar. In Teilen wird dabei auf theoretische Grundlagen vorgegriffen, die erst in Kapitel 3 im Detail erläutert werden.

2.1 Organische Luminophore

Das Lumineszenzquenching organischer Luminophore ist seit Beginn des 20. Jahrhunderts bekannt. *Kautsky* beschrieb bereits im Jahr 1938 das reversible Lumineszenzquenching durch Sauerstoff an in Kieselgel eingebetteten Porphyrine-Komplexen [Kau39]. Bis heute wurden viele weitere Luminophore entwickelt, die auf unterschiedliche Quencher reagieren und zur Sensorik genutzt werden können [WaWo14] [Gam06].

Als sauerstoffsensitive Luminophore eignen sich im Wesentlichen Übergangsmetallkomplexe auf Basis von Ruthenium und Iridium, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe sowie Porphyrine auf Basis von Platin oder Paladium. Der Artikel *Optical methods for sensing and imaging oxygen: materials, spectroscopies and applications* von *Wang* und *Wolfbeis* aus dem Jahr 2014 gibt eine ausführliche Übersicht [WaWo14].

In Anwendungen zur Messung der Sauerstoffkonzentration wird vielfach der Ruthenium-Komplex Tris(4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin)ruthenium(II) dichlorid verwendet, da dieser eine hohe Selektivität gegenüber Sauerstoff aufweist [Gam06]. Querempfindlichkeiten gegenüber Stickstoffdioxid oder Kohlenstoffdioxid, wie sie andere Luminophore zeigen, sind nicht bekannt [Gam06] [MTS01]. Die Anregung des Ruthenium-Komplexes erfolgt im blauen Spektralbereich bei 460 nm. Die Lumineszenzemission liegt im orangen Spektralbereich, mit einem Maximum bei 610 nm und einer Abklingzeitkonstanten von ca. 5 μ s [Gam06].

Für eine Anwendung als gassensitives Luminophor sind diese optischen Eigenschaften von besonderem Vorteil, da die Anregung mit einer kostengünstigen Leuchtdiode

erfolgen kann und die Emission in einem Wellenlängenbereich liegt, in dem kostengünstige Photodioden sehr sensitiv sind. Zudem können Abklingzeitkonstanten im Mikrosekundenbereich noch mit einer einfachen mikrocontrollergesteuerten Elektronik erfasst werden.

Der Quenchingmechanismus basiert auf einem Kollisionsquenching, bei dem Energie aus dem angeregten Triplett-Zustand des Komplexes auf das Quencher-molekül übergeht. Es handelt sich dabei um einen dynamischen Quenchingmechanismus, bei dem sowohl die Lumineszenzintensität als auch die Abklingzeit mit steigender Sauerstoffkonzentration abnehmen [WaWo14] (vgl. Kapitel 3.1.4).

In der Regel wird der Metallkomplex in einem sauerstoffpermeablen Polymer dispergiert, das je nach Beschaffenheit die Interaktion mit gewissen Spezies, wie beispielsweise Wasser, verhindert. Häufig verwendete Polymere sind Nafion und Polysterol [WaWo14]. Die Kombination aus Polymer und Komplex bestimmt die Charakteristik, wie das Rekombinations- und Alterungsverhalten. Häufig angeführte Vorteile wie das Abklingverhalten, das unabhängig von der anregenden Intensität und dem Alterungszustand des Luminophors ist, gelten daher nur bei einer angepassten Kombination aus Komplex und Polymer [Lei91] [Gam06]. So wird die Auswertung der Abklingzeit vielfach als vorteilhaft beschrieben, da bekannt ist, dass die organischen Komplexe anfällig gegenüber dem Photobleaching sind, bei denen einzelne Moleküle durch die intensiv anregende Strahlung zersetzt werden und die absolute Lumineszenzintensität während der Betriebszeit zurückgeht. Da die Abklingzeit der verbleibenden Moleküle nicht durch das Photobleaching beeinflusst wird, ist die Nutzung dieser Messgröße empfehlenswert [Lei91]. Untersuchungen durch *Hartmann et al.* zeigen jedoch, dass sich der Einfluss des Photobleachings zunehmend auch auf die Abklingzeitkonstante auswirkt, je höher die Konzentration des eingebrachten Komplexes ist [HLK98] [Har00].

Weitergehend kann die Kombination aus Komplex und Polymer das Rekombinationsverhalten beeinflussen. Ein vielfach genannter Vorteil ist das monomolekulare Rekombinationsverhalten, das zu einem einfach exponentiellen Abklingen führt, dessen Zeitkonstante unabhängig von der anregenden Intensität ist, jedoch mit der Sauerstoffkonzentration variiert. Dies ist von Vorteil, da die Alterung der optoelektronischen Komponenten, wie ein Nachlassen der anregenden Intensität oder der Empfindlichkeit des Detektors, keinen Einfluss auf die ermittelte Zeitkonstante hat und nicht kompensiert werden muss. Auch hier konnten Untersuchungen durch *Hartmann et al.* zeigen, dass das Abklingverhalten mit der Konzentration des eingebrachten Komplexes variiert [HLK98] [Har00].

Angewendet werden die Luminophore in der Überwachung der Wasserqualität und der Raumluft, der Lebensmittelindustrie, in Transportverpackungen und der Prozesskontrolle [Wie16] [Gam06]. Da die Anregung und Detektion der Lumineszenz kontaktlos erfolgt, können die Luminophore als sauerstoffsensitive Patches ausgeführt werden, die entweder fest in einer Sensoreinheit integriert oder als sauerstoffsensitiver Aufkleber unabhängig von der Sensorik angebracht werden.

In Deutschland ansässige Anbieter kommerziell verfügbarer Sensoren sind die *Precision Sensing GmbH*, die *PyroScience GmbH*, die *Centec GmbH* sowie die *Hach Lange GmbH* [Pre20] [Cen20] [Pyr20] [Hac20]. Darüber hinaus sind die *Ocean Optics B.V.* in den Niederlanden, die *SST Sensing LTD.* in Schottland und die *OxySense Inc.* in den Vereinigten Staaten von Amerika zu nennen [Oce16] [Sst19] [Oxy20].

2.2 Anorganische Luminophore

Seit ca. 20 Jahren stehen vermehrt anorganische gassensitive Luminophore im Fokus wissenschaftlicher Arbeiten. Überwiegend werden Metalloxide, wie Zinn- und Zinkoxid betrachtet, deren gassensitive Eigenschaften aus dem Bereich der Halbleitersensorik bekannt sind und in leitwertbasierten Sensoren seit den 70er Jahren eingesetzt werden [Tag62] [Tag71] [Tag72].

Metalloxide in leitwertbasierten Sensoren

Die Gasreaktion beruht bei diesen Sensoren auf einem Oxidations- bzw. Reduktionsmechanismus von oberflächenadsorbiertem Sauerstoff, welcher Einfluss auf die Ladungsträgerkonzentration im halbleitenden Metalloxid hat [MaMo89]. So können oberflächenadsorbierte Sauerstoffmoleküle, die eine hohe Elektronegativität aufweisen, Akzeptorniveaus innerhalb der Bandlücke des Metalloxids bilden, die von delokalisierten Elektronen besetzt werden können. Dies führt zu einer Abnahme delocalisierter Elektronen im Leitungsband und einer verringerten Leitfähigkeit, die als Messgröße dient [MaMo89].

Weitergehend können die adsorbierten Sauerstoffmoleküle mit anderen Gasmolekülen reagieren. So können reduzierende Gase wie beispielsweise Kohlenstoffmonoxid mit adsorbierten Sauerstoffmolekülen zu Kohlenstoffdioxid reagieren. Dies führt zu einer Abnahme der sauerstoffinduzierten Akzeptorniveaus, was wiederum zu einer erhöhten Konzentration an delokalisierten Elektronen und zu einer Erhöhung des gemessenen Leitwerts am Sensorelement führt. Oxidierende Gase, wie Sauerstoff, Ozon und Stickstoffdioxid, führen somit zu einer Abnahme des Leitwertes, wohingegen reduzierende Gase, wie Kohlenstoffmonoxid, Wasserstoff und Ammoniak,

zu einem zunehmenden Leitwert führen. Der Mechanismus ist daher nicht selektiv bezüglich einer spezifischen Gaskomponente [MaMo89].

Die Elektronen, die an diesen Reaktionen beteiligt sind, werden bei den leitwertbasierten Sensoren thermisch angeregt. Sauerstoffstellen, die energetisch nah am Leitungsbandniveau liegen, sowie Metallatome auf Zwischengitterplätzen, dienen in diesem Fall als Donatoren. Bei höheren Temperaturen ($> 200\text{ °C}$), bei denen leitwertbasierte Sensoren in der Regel betrieben werden, können zusätzliche Reaktionen mit Sauerstoffmolekülen aus dem Kristallgitter des Oxids stattfinden [MaMo89] [Koh89].

Die hier beschriebenen Mechanismen sind stark vereinfacht und im Detail nicht vollständig beschrieben. So können die Strukturierung des Oxids, eventuelle Dotierungen sowie die Betriebsparameter, wie beispielsweise die Sensortemperatur, starken Einfluss auf die Sensitivität, die Selektivität und die Stabilität des Sensors haben [MaMo89].

Metalloxide und Siliziumverbindungen als anorganische Luminophore

Eine kommerzielle Nutzung von anorganischen Materialien als gassensitive Luminophore ist bisher nicht bekannt. In den vergangenen Jahren wurden jedoch verstärkt Untersuchungen an Metalloxiden und Siliziumverbindungen vorgenommen, mit dem Ziel, diese als gassensitive Luminophore zu nutzen.

Eine der ersten Arbeiten wurde 2004 von *Salcedo, Fernandez* und *Rubim* verfasst [SRR04]. Diese untersuchten das Quenching der Lumineszenzemission von Siliziumstrukturen durch Methanol bei konstanter optischer Anregung. In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass eine steigende Konzentration an Methanol die Lumineszenzemission zunehmend quencht.

Bis heute wurden von vielen weiteren Gruppen vergleichbare Untersuchungen an verschiedensten Verbindungen präsentiert. Häufig untersuchte Verbindungen sind Zinn-, Zink- und Titanoxid sowie Siliziumverbindungen [RSG04] [VCC10] [GNV11] [CCL11] [MSB11] [CVT12] [PVL12] [KKA12] [ASC13] [SKK14] [GNS14] [SAR14] [Rit14] [KPD14] [MJH15] [HHS17] [YGM16] [ZPS17] [GGG18] [KDS18] [KAA19] [JDZ19]. Bei all diesen Untersuchungen wurde der Einfluss von Gas auf die Lumineszenz bei konstanter Anregung betrachtet. Diese Ergebnisse zeigen, dass oxidierende Gase die Lumineszenz quenchen, während reduzierende Gase zu einer Zunahme der Lumineszenzintensität führen. Die Ergebnisse erlauben daher die Vermutung, dass der Sensormechanismus, wie bei den Halbleitergassensoren, auf einem Oxidations- bzw. Reduktionsmechanismus von oberflächenadsorbiertem Sauerstoff basiert, der Einfluss auf die Konzentration delokalisierten Elektronen im Leitungsband hat. Simultane Messungen von Lumineszenz und Leitwert wurden nicht präsentiert und

der Einfluss auf die Abklingzeit nicht untersucht. Die Ergebnisse erlauben somit keine Rückschlüsse darauf, ob ein statischer oder dynamischer Quenchingmechanismus vorliegt (vgl. Kapitel 3.1.4).

Untersuchungen, die auch die Abklingzeit betrachteten, wurden - soweit bekannt - von nur zwei Gruppen vorgenommen.

Die Gruppe um *Prof. Pasqualino Maddalena* der *Universität Napoli* (ITA) hat im Jahr 2005 Untersuchungen an Siliziumverbindungen vorgenommen [FQR05]. Bei den untersuchten Siliziumproben handelt es sich um poröses Silizium, das nasschemisch auf einem Silizium-Wafer abgeschieden wurde. Nach diesem Verfahren wurden n-leitende Schichten hergestellt und der Einfluss von Sauerstoff und Ammoniak auf die Lumineszenzemission bei konstanter und impulsförmiger Anregung untersucht. Als Trägergas wurde Stickstoff verwendet. Die Sauerstoffkonzentration wurde in einem Bereich von 0 bis 1 Vol.-% O₂ variiert, die Ammoniakkonzentration von 0 bis 1,5 Vol.-% NH₃.

Alle Siliziumproben zeigten ein ausgeprägtes Lumineszenzband mit einem Maximum bei 700 nm, deren Intensität mit zunehmender Sauerstoff- bzw. Ammoniakkonzentration abnahm. In einer Stickstoffatmosphäre betrug die mittlere Abklingzeitkonstante des n-leitenden Siliziums ca. 1,5 µs, welche ebenfalls mit steigender Konzentration an Sauerstoff bzw. Ammoniak abnahm [FQR05].

Die Ergebnisse lassen auf ein dynamisches Quenching schließen, bei dem steigende Sauerstoff- und Ammoniakkonzentrationen sowohl die Intensität als auch die Abklingzeit verringern. Es wird vermutet, dass oxidierende Gase auf der Oberfläche des Siliziums adsorbieren und zu zusätzlichen nicht strahlenden Rekombinationspfaden führen, die sowohl die Intensität als auch die Abklingzeit beeinflussen [FQR05].

Die zuvor genannten Ergebnisse sowie ergänzende Untersuchungen dieser Gruppe wurden in den folgenden Veröffentlichungen diskutiert: [FQR05] [LCS08] [OPF15] [POA14] [PAO15] [PPM17].

Weitergehend hat die Arbeitsgruppe um *Prof. Pasqualino Maddalena* in Kooperation mit der Arbeitsgruppe um *Prof. Elisabetta Comini* der *Universität Brescia* (ITA) dynamische Untersuchungen an Zinn- und Zinkoxid vorgenommen [LSB08] [BTF09]. Die untersuchten Metalloxide wurden aus der Gasphase in Form von Nanobelts und Nanowires auf Aluminium- und Siliziumsubstraten abgeschieden. In den Untersuchungen wurde der Einfluss von Stickstoffdioxid auf die Lumineszenzemission bei konstanter und impulsförmiger Anregung untersucht. Als Trägergas diente synthetische Luft. Die Stickstoffdioxidkonzentration variierte in einem Bereich von 0 bis 50 ppm [LSB08] [BTF09].

Die untersuchten Proben zeigten nur schwache Band-Band-Lumineszenzen, jedoch ausgeprägte Defekt-Lumineszenzen bei 510 nm (SnO_2) und 630 nm (ZnO). Messungen bei konstanter Anregung zeigten bei beiden Verbindungen ein Quenching der Defekt-Lumineszenz mit zunehmender Stickstoffdioxidkonzentration. Bei impulsförmiger Anregung wurde für das Zinnoxid eine mittlere Abklingzeitkonstante von ca. 2,2 ns ermittelt, die des Zinkoxids betrug ca. 1,48 ns. Die Variation der Stickstoffdioxidkonzentration zeigte keinen Einfluss auf diese Zeitkonstanten [LSB08] [BTF09].

Basierend auf diesen Ergebnissen wurde die Schlussfolgerung getroffen, dass es sich bei dem Quenchingmechanismus von Stickstoffdioxid an Zinnoxid und Zinkoxid um ein statisches Quenching handelt, das zwar Einfluss auf die Lumineszenzintensität, nicht jedoch auf die Zeitkonstante des Abklingens hat (vgl. Kapitel 3.1.4) [LSB08] [BTF09]. Es wird vermutet, dass Stickstoffdioxidmoleküle auf der Oberfläche der Metalloxide adsorbieren und einzelne Lumineszenzzentren deaktivieren, die nicht mehr zur Lumineszenz beitragen können. Das zeitliche Verhalten der verbleibenden aktiven Lumineszenzzentren wird nicht beeinflusst.

Die zuvor präsentierten Ergebnisse sowie weitergehende Untersuchungen der Gruppe um *Prof. Elisabetta Comini* wurden vielfach diskutiert: [FBS05] [BLM06] [LBM06] [CBF07] [SBC07] [FCS07] [CBF07] [SBL08] [LSB08] [BTF09] [CBF09] [CoSb10] [BCF11] [VCS12] [SCB12] [PFS13] [CBC13] [CBF13] [PCB17].

Weitere anorganische Luminophore

Neben den Metalloxiden und Siliziumverbindungen wurden weitere Arbeiten zu anorganischen Luminophoren präsentiert. Hier sind die Arbeiten von der Gruppe um *Prof. Martin Eickhoff* der *Universität Gießen* (DE) zu nennen, die das Quenching von Sauerstoff und Ethanol an Indiumgalliumnitrid untersucht haben [TPH14] [MHG17] [MHG18] [MHG20]. Darüber hinaus ist die Gruppe um *Dr. Raimo Jaanisoo* der *Universität Tartu* (FI) zu nennen, die das gasabhängige Lumineszenzverhalten von mit seltenen Erden dotierten Metalloxiden untersucht haben [KAK19] [KiJa20] [EKK20].

2.3 Abgrenzung der vorliegenden Arbeit

Die bisher präsentierten Arbeiten der Gruppen um *Prof. Elisabetta Comini* sind nicht abschließend und erlauben keine Rückschlüsse auf den Quenchingmechanismus von Sauerstoff an Zinkoxid. So schildert die Arbeitsgruppe einen statischen Quenchingmechanismus von Stickstoffdioxid an Zinkoxid. Diese Schlussfolgerung wurde

getroffen, da eine zunehmende Konzentration an Stickstoffdioxid keinen Einfluss auf die Zeitkonstante der abklingenden Lumineszenz hat. Als Trägergas wurde bei diesen Messungen jedoch synthetische Luft verwendet und die Stickstoffdioxidkonzentration nur in einem begrenzten Bereich von 0 bis 50 ppm variiert [LSB08] [BTF09]. Inwieweit der Sauerstoffanteil der synthetischen Luft mit 20 Vol.-% O₂ (200.000 ppm O₂) bereits Einfluss auf die Zeitkonstante hat, wurde weder untersucht noch diskutiert. Darüber hinaus zeigen die Untersuchungen nur den Einfluss auf die Defektlumineszenz. Eine nähere Betrachtung der Band-Band-Übergänge blieb aus.

Im Rahmen dieser Arbeit werden weitergehende Untersuchungen vorgenommen und an einem Modell diskutiert. Um Information über den Quenchingmechanismus von Sauerstoff an Zinkoxid zu erhalten, werden Lumineszenzmessungen bei konstanter und impulsförmiger Anregung bei variierender Sauerstoffkonzentration und Temperatur durchgeführt. Zusätzlich werden simultane Messungen von Lumineszenz und Leitwert präsentiert.

Um das Modell zusätzlich zu verifizieren, werden darüber hinaus Untersuchungen an mangandotiertem Zinksulfid vorgestellt. Diese zeigen, wie die anregende Wellenlänge das Rekombinationsverhalten beeinflusst und inwieweit oberflächenadsorbierter Sauerstoff mit lokalisierten und delokalisierten Elektronen wechselwirkt.

3 Grundlagen

3.1 Photolumineszenz

Als Lumineszenz wird die Emission elektromagnetischer Strahlung von Festkörpern, Flüssigkeiten und Gasen bezeichnet, welche im ultravioletten, sichtbaren oder infraroten Spektralbereich erfolgen kann. Die lumineszierenden organischen oder anorganischen Stoffe werden als Luminophore bezeichnet. Die Lumineszenz ist auf die strahlende Rekombination angeregter Elektronen in ihren Grundzustand zurückzuführen. Die Anregung dieser elektronischen Zustände kann auf unterschiedlichste Weise, beispielsweise durch eine chemische Reaktion, ionisierende Röntgenstrahlung oder durch mechanische, thermische, elektrische oder akustische Stimulation erfolgen [BGH05]. In dieser Arbeit wird die Photolumineszenz betrachtet, bei der die Anregung durch Absorption von Photonen erfolgt. Zur Beschreibung der Lumineszenzmechanismen werden in der Literatur unterschiedliche Modelle verwendet. Da in dieser Arbeit anorganische, halbleitende Verbindungen betrachtet werden, erfolgt die Erläuterung am Bändermodell. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Dynamik der Rekombination innerhalb des Luminophors.

In Kapitel 3.1.1 wird zunächst auf die elektronischen Übergänge innerhalb halbleitender Verbindungen eingegangen. Anschließend wird in den Kapiteln 3.1.2 und 3.1.3 die Dynamik der Rekombination vorgestellt und eine Abgrenzung zwischen der mono- und bimolekularen Rekombination vorgenommen. Darauf aufbauend wird in Kapitel 3.1.4 der Mechanismus des Lumineszenzquenching beschrieben.

3.1.1 Rekombinationspfade

In Halbleitern führt die Wechselwirkung der Atome bzw. Moleküle zur Ausbildung von kontinuierlichen Energiebändern. Zur Beschreibung der Lumineszenzmechanismen werden das Valenz- und das Leitungsband, die beiden energetisch höchsten Bänder, im Bändermodell betrachtet (vgl. Abbildung 3.1).

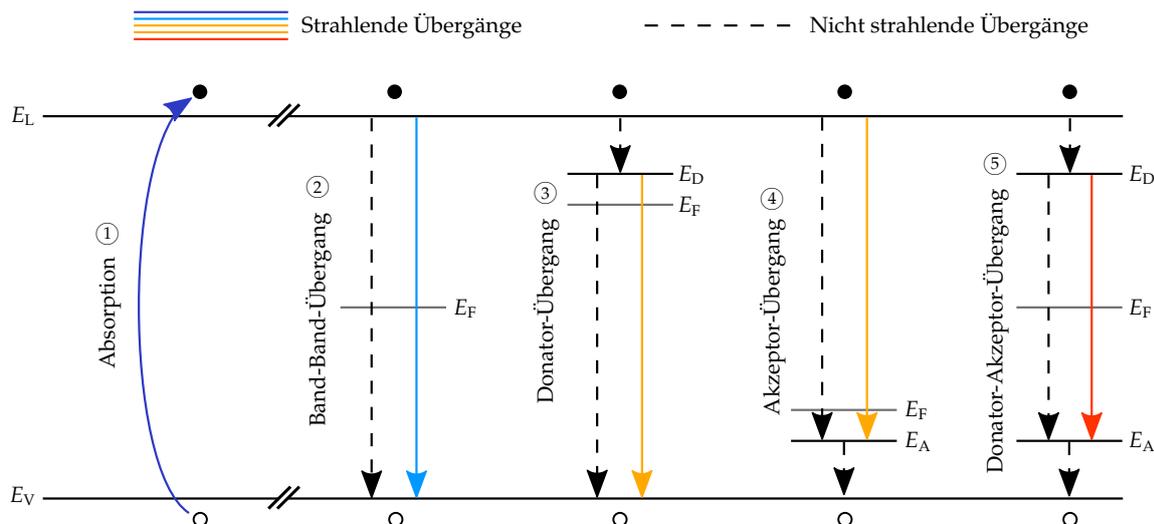


Abbildung 3.1: Bändermodell zur Beschreibung der elektronischen Übergänge in Halbleitern nach [PeVa12] und [BGH05]. Unten befindet sich die Valenzband-Oberkante E_V , oben die Leitungsband-Unterkante E_L . Innerhalb der Bandlücke liegt das Fermi-Niveau E_F .

Am absoluten thermischen Nullpunkt ist das Valenzband das energetisch höchste, vollbesetzte Energieband. Das Leitungsband ist bei dieser Temperatur unbesetzt und wird durch die elektronische Bandlücke vom Valenzband getrennt. Die Bandlücke bezeichnet die Energiedifferenz E_G zwischen der Unterkante des Leitungsband E_L und der Oberkante des Valenzband E_V (vgl. Gleichung 3.1) [BGH05].

$$E_G = E_L - E_V \quad (3.1)$$

Wird ein Photon mit einer Energie größer als die der Bandlücke absorbiert, kann dieses ein Elektron aus dem Valenzband lösen und in das Leitungsband anheben (vgl. Abbildung 3.1 - ①). Sowohl das im Valenzband entstandene Loch, als auch das Elektron im Leitungsband sind anschließend frei beweglich. Sie sind somit nicht mehr lokalisiert sondern Teil des gesamten Halbleiters und können zur Leitfähigkeit beitragen. Die anschließende Rekombination von Elektron und Loch kann über verschiedene Rekombinationspfade stattfinden [BGH05].

Rekombiniert das Elektron direkt aus dem Leitungsband in das Valenzband, kann dieser Übergang strahlend oder nicht strahlend unter Aussendung einer Lumineszenzmission erfolgen (vgl. Abbildung 3.1 - ②). Die Lumineszenz über den Band-Band-Übergang wird auch als intrinsische Lumineszenz bezeichnet, welche auf eine ideale, defektfreie Kristallstruktur zurückzuführen ist [PeVa12]. Die Energie $E_{P_{em}}$, die bei diesem Übergang strahlend und unter Emission eines Photons frei wird, bestimmt die Wellenlänge der emittierten Lumineszenz. Wellenlänge λ_{em} und Energie sind

dabei über das Plancksche Wirkungsquantum h und die Lichtgeschwindigkeit c_0 miteinander verknüpft (vgl. Gleichung 3.2)

$$\lambda_{\text{em}} = h \cdot \frac{c_0}{E_{\text{P}_{\text{em}}}} \quad (3.2)$$

Reale Luminophore weisen neben dem Band-Band-Übergang weitere elektronische Übergänge auf, die auf Unregelmäßigkeiten in der Kristallstruktur zurückzuführen sind. Diese können sowohl durch Defekte im Gitter als auch durch gezielte Manipulation in Form von Dotierung oder Beimengungen hervorgerufen werden. Durch die Unregelmäßigkeiten entstehen zusätzliche Energieniveaus innerhalb der Bandlücke, über welche die angeregten Elektronen strahlend oder nicht strahlend rekombinieren können. Die Lumineszenz über diese Übergänge wird als extrinsische Lumineszenz bezeichnet [PeVa12]. Die Lage der Energieniveaus wird durch die Art des Defekts bestimmt [BGH05].

Ein Donatorniveau unterhalb der Leitungsbandkante entsteht, wenn durch Dotierung mit einem Fremdatom ein lokalisierter Überschuss an Elektronen erzeugt wird. Elektronen aus diesen Niveaus können mit Löchern im Valenzband strahlend oder nicht strahlend rekombinieren (vgl. Abbildung 3.1 - ③). Aufgrund der geringeren Energiedifferenz zwischen dem Donatorniveau E_D und dem Valenzband E_V erfolgt die Lumineszenz dieses Übergangs bei längerer Wellenlänge als die Lumineszenz über den Band-Band-Übergang. Neben der Dotierung können auch Gitterdefekte, wie beispielsweise Sauerstofffehlstellen oder Metallatome auf Zwischengitterplätzen, zu einem lokalen Überschuss an Elektronen und zur Bildung von Donatorniveaus führen.

Akzeptorniveaus E_A oberhalb des Valenzbandes entstehen durch Defekte oder Dotierungen, die zu einem Mangel an Elektronen und somit zur Bildung lokalisiert vorliegender Löcher führen. Elektronen aus dem Leitungsband und den Donatorniveaus können diese Akzeptorniveaus zur Rekombination nutzen (vgl. Abbildung 3.1 - ④ und ⑤).

Reale Luminophore können, je nach ihrer Beschaffenheit, eine ausgeprägte intrinsische Lumineszenz, eine ausgeprägte extrinsische Lumineszenz oder auch beide Formen gleichzeitig aufweisen. Den zuvor beschriebenen elektronischen Übergängen können spezifische, mittlere Zeitkonstanten zugeordnet werden. Die Zeitkonstanten dieser elektronischen Übergänge sind abhängig vom betrachteten Stoff. Die für anorganische Materialien typischen mittleren Zeitkonstanten sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Tabelle 3.1: Mittlere Zeitkonstanten der in Abbildung 3.1 dargestellten elektronischen Übergänge in anorganischen Festkörpern nach [PeVa12] [BGH05]

Nr.	Mechanismus	Übergang	Zeitkonstante / s
①	Absorption von Photonen	$E_V \rightarrow E_L$	10^{-15}
②	Band-Band-Lumineszenz:		
	Direkter Halbleiter	$E_L \rightarrow E_V$	10^{-9}
	Indirekter Halbleiter	$E_L \rightarrow E_V$	$10^{-4} \dots 10^{-3}$
③	Donator-Übergang	$E_L \rightarrow E_D \rightarrow E_V$	$10^{-6} \dots 10^{-3}$
④	Akzeptor-Übergang	$E_L \rightarrow E_A \rightarrow E_V$	$10^{-6} \dots 10^{-3}$
⑤	Donator-Akzeptor-Übergang	$E_L \rightarrow E_D \rightarrow E_A \rightarrow E_V$	$10^{-6} \dots 10^{-3}$

Die beschriebenen Akzeptoren und Donatoren haben darüber hinaus Einfluss auf das Fermi-Niveau E_F . In einem idealen Halbleiter liegt das Fermi-Niveau in der Mitte der Bandlücke. Dieses beschreibt das Energieniveau, das mit mittlerer Wahrscheinlichkeit ($\frac{1}{2}$) von Elektronen besetzt werden kann. Durch Dotierung und dem daraus resultierenden Ungleichgewicht, kann das Fermi-Niveau zum Leitungs- bzw. Valenzband verschoben werden. Im Falle der Donatoren kann dies dazu führen, dass das Fermi-Niveau nah an das Leitungsband rückt und Elektronen durch thermische Anregung in das Leitungsband gelangen. Dies kann, beispielsweise durch Sauerstofffehlstellen, zu einem intrinsischen n-leitenden Verhalten führen [BGH05].

3.1.2 Rekombinationsdynamik

Die Zeitkonstanten der zuvor beschriebenen elektronischen Übergänge sind abhängig von der Art des Übergangs und können sich unterschiedlich auf das resultierende Lumineszenzverhalten auswirken. Je nachdem, ob die Elektronen innerhalb des Lumiphors lokalisiert oder delokalisiert vorliegen, wird zwischen der mono- bzw. bimolekularen Rekombination unterschieden.

Zur Erläuterung der mono- und bimolekularen Rekombination wird im Folgenden ein einfaches Modell, bestehend aus zwei diskreten Energieniveaus, eingeführt. Das Modell ist vereinfacht und bildet keine kontinuierlichen Energiebänder ab, wie sie beispielsweise im Valenz- und Leitungsband von halbleitenden Verbindungen vorliegen. Die Form der Darstellung ist dennoch üblich und wird auch in der entsprechenden Literatur verwendet [Rie41] [RFG71] [BGH05] [PeVa12]. Das Modell ermöglicht es einfache Gleichungen abzuleiten, welche die Rekombinationsdynamik

von lokalisierten und delokalisierten Elektronen beschreiben und den Einfluss der Zeitkonstanten der strahlenden und nicht strahlenden Übergänge abbilden.

Die Betrachtung von nur zwei diskreten Energieniveaus ist jedoch mit Einschränkungen verbunden und eignet sich nicht, um die Energie der angeregten Elektronen über einen kontinuierlichen Bereich abzubilden. Das Modell vermeidet daher die Betrachtung von Energien und beschreibt stattdessen die zeitliche Änderung von Anregungsdichten. Bei diesen Dichten handelt es sich um die Anzahl an Elektronen in einem bestimmten Volumen mit diskreten Zuständen. Das Modell betrachtet somit keine Intensitäten gemäß des üblichen, physikalischen Verständnisses, in Form von Volumen- oder Flächenleistungsdichten. Für eine solche Betrachtung müsste ferner die energetische Lage der Elektronen, die Kontinuität der Energiebänder und der Absorptionskoeffizient des Luminophors berücksichtigt werden. Dies würde jedoch zu einem wesentlich komplexeren Modell führen, welches für die in dieser Arbeit betrachteten Mechanismen nicht zweckmäßig ist. Ergänzende Erläuterungen zu den Grenzen des hier betrachteten Modells und dem Zusammenhang zwischen den Anregungsdichten und der Flächen- und Volumenintensität werden im Anhang A.3 gegeben.

Um die in dieser Arbeit präsentierten Lumineszenzmessungen anhand des hier präsentierten Modells zu diskutieren, werden folgende Vereinfachungen angenommen:

- Im Luminophor liegen nur zwei diskrete Energieniveaus vor, die von den Elektronen besetzt werden können.
- Jedes absorbierte Photon, dessen Energie größer oder gleich dem energetischen Bandabstand ist, regt ein Elektron aus dem diskreten Grundzustand in den diskreten, angeregten Zustand an. Die Anregungsdichte im Luminophor ist daher direkt proportional zur Intensität der anregenden Strahlung.
- Jedes strahlend rekombinierende Elektron emittiert ein Photon, dessen Energie dem energetischen Bandabstand entspricht. Die detektierte Lumineszenzintensität ist somit direkt proportional zur Dichte der emittierten Photonen.
- Die diskreten Energieniveaus sowie die strahlenden und nicht strahlenden Übergänge werden thermisch nicht beeinflusst.

3.1.2.1 Monomolekulare Rekombination

Monomolekulare Rekombination tritt an einzelnen, lokalisierten Lumineszenzzentren (LLZ) auf, die nicht mit anderen Lumineszenzzentren wechselwirken. Das durch Photoabsorption angeregte Elektron verbleibt im Lumineszenzzentrum und rekombiniert innerhalb dessen Energieniveaus strahlend oder nicht strahlend. Monomole-

kulare Lumineszenz wird bei vielen organischen Luminophoren sowie an Fehlstellen in anorganischen Luminophoren beobachtet [Lak11] [PeVa12]. Die Zeitkonstanten des strahlenden (τ_r) und der nicht strahlenden (τ_{nr} , τ_Q) Übergänge bestimmen das dynamische Verhalten. Abbildung 3.2 zeigt ein lokalisiertes Lumineszenzzentrum mit den elektronischen Übergängen.

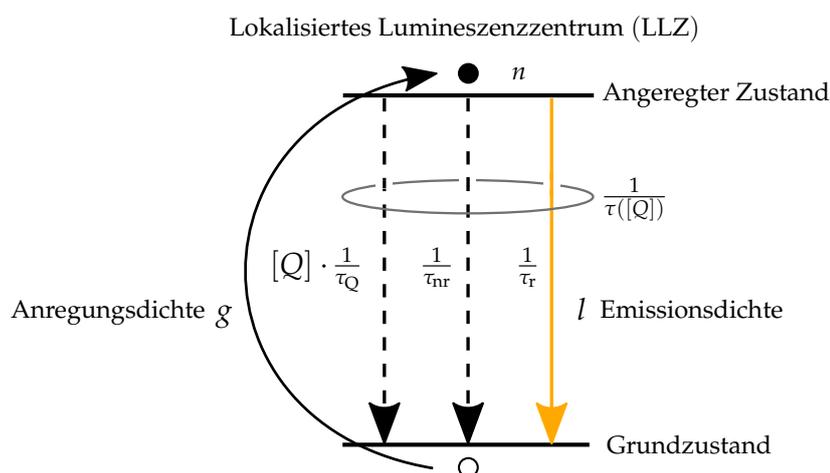


Abbildung 3.2: Anregung und monomolekulare Rekombination der lokalisiert vorliegenden Elektronen über den strahlenden und die nicht strahlenden Übergänge im Lumineszenzzentrum nach [PeVa12]

Die Inversen der Zeitkonstanten werden als Rekombinationsraten bezeichnet. Die Rekombinationsraten stellen die Anzahl an Elektronen dar, die in einer bestimmten Zeit über den jeweiligen Übergang rekombinieren. Übergänge mit kleinen Zeitkonstanten führen zu hohen Rekombinationsraten und werden bevorzugt für die Rekombination genutzt. Neben den strahlenden und nicht strahlenden Übergängen weisen manche Luminophore weitere nicht strahlende Übergänge auf, die durch Moleküle auf der Oberfläche des Luminophors beeinflusst werden können. Dieser Vorgang wird als Lumineszenzquenching bezeichnet. Die Rekombinationsrate dieser Übergänge steigt mit steigender Quencherkonzentration $[Q]$. Die Mechanismen des Lumineszenzquenching sind luminophorspezifisch und werden in Kapitel 3.1.4 behandelt.

Die Summe der einzelnen Rekombinationsraten führt zur resultierenden Rekombinationsrate des Lumineszenzzentrums (vgl. Gleichung 3.3).

$$\frac{1}{\tau([Q])} = [Q] \cdot \frac{1}{\tau_Q} + \frac{1}{\tau_{nr}} + \frac{1}{\tau_r} \quad (3.3)$$

Aufgrund des reziproken Zusammenhangs ist die resultierende Zeitkonstante $\tau([Q])$ immer kleiner als die kleinste strahlende bzw. nicht strahlende Zeitkonstante. Die kleinste Zeitkonstante dominiert somit das Rekombinationsverhalten.

Den Rekombinationsraten steht die Anregungsdichte g (engl.: generation term) entgegen. Diese beschreibt die Anzahl der durch Photoabsorption angeregten Elektronen pro Volumen und Zeit. Basierend auf Abbildung 3.2 kann eine Ratengleichung abgeleitet werden, welche die zeitliche Änderung der Dichte der angeregten Zustände n beschreibt [VaBe13].

$$\frac{dn}{dt} = g - n \cdot \left([Q] \cdot \frac{1}{\tau_Q} + \frac{1}{\tau_{nr}} + \frac{1}{\tau_r} \right) = g - \frac{n}{\tau([Q])} \quad (3.4)$$

Anhand von Gleichung 3.4 kann sowohl die Lumineszenzemission bei konstanter Anregung als auch das Abklingen nach dem Abschalten der Anregung beschrieben werden.

Abklingende Lumineszenzemission

Wird zum Zeitpunkt t_0 ($t = 0$) die anregende Strahlung abgeschaltet ($g = 0$), geht Gleichung 3.4 in Gleichung 3.5 über.

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n}{\tau([Q])} \quad (3.5)$$

Die Lösung dieser Gleichung beschreibt das Abklingen der Dichte der angeregten Zustände entsprechend Gleichung 3.6 (Lösung der Gleichung im Anhang A.4).

$$n(t) = n_{t_0} \cdot e^{-\frac{t}{\tau([Q])}}, \quad t \geq 0 \quad (3.6)$$

Die Rekombinationsrate des strahlenden Übergangs bestimmt den Anteil an Elektronen, die strahlend bzw. unter Aussendung eines Photons rekombinieren. Dieser emittierende Anteil wird nachfolgend als Emissionsdichte l bezeichnet, welche die Dichte der emittierten Photonen beschreibt. Die Emissionsdichte $l(t)$ ergibt sich aus dem zeitlichen Verlauf der Dichte der angeregten Elektronen $n(t)$ und der Rekombinationsrate des strahlenden Übergangs τ_r . Gleichung 3.7 zeigt diesen Zusammenhang.

$$l(t) = \frac{n(t)}{\tau_r} = \frac{n_{t_0}}{\tau_r} \cdot e^{-\frac{t}{\tau([Q])}} = l_{t_0} \cdot e^{-\frac{t}{\tau([Q])}}, \quad t \geq 0 \quad (3.7)$$

Das Abklingen der Emissionsdichte erfolgt exponentiell mit der Zeitkonstanten $\tau([Q])$. Die Startemission l_{t_0} (vgl. Gleichung 3.8) basiert auf der Dichte der angeregten Elektronen n_{t_0} zum Zeitpunkt t_0 und der Rekombinationsrate des strahlenden Übergangs τ_r .

$$l_{t_0} = \frac{n_{t_0}}{\tau_r} \quad (3.8)$$

Abbildung 3.3 zeigt beispielhaft das exponentielle Abklingen der Lumineszenz nach dem Abschalten der Anregung, in An- und Abwesenheit eines Quenchers.

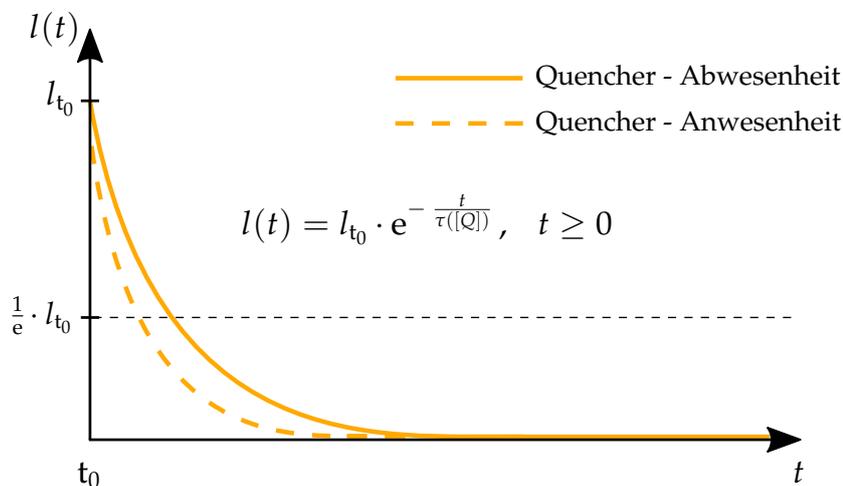


Abbildung 3.3: Exponentielles Abklingen der Lumineszenz nach dem Abschalten der optischen Anregung zum Zeitpunkt t_0 , in An- und Abwesenheit eines Quenchers

Bei einem streng exponentiellen Verlauf entspricht die Zeitkonstante $\tau([Q])$ der Zeit, in der die Emissionsdichte auf ein Verhältnis von $\frac{1}{e}$ der Startemission abfällt. Diese Zeitkonstante ist unabhängig von der Emissionsdichte l_{t_0} zum Zeitpunkt t_0 , variiert jedoch mit der Konzentration des Quenchers $[Q]$. Hohe Quencherkonzentrationen führen dabei zu kürzeren Zeitkonstanten und einem schnelleren Abklingen der Emissionsdichte. Wie groß der Einfluss des Quenchers auf die resultierende Abklingzeit ist, ist davon abhängig, in welchem Größenverhältnis die Zeitkonstanten der Übergänge zueinander stehen (vgl. Gleichung 3.3).

Konstante Lumineszenzemission

Nach dem Einschalten der anregenden Strahlung g steigt die Dichte der angeregten Zustände n an und nimmt nach einer gewissen Zeit einen konstanten Wert

an ($\frac{dn}{dt} = 0$). In diesem Fall ($g > 0 \wedge g = \text{konst.}$) geht Gleichung 3.4 in die folgende Form über [VaBe13].

$$0 = g - [Q] \cdot \frac{n_{t_0}}{\tau_Q} - \frac{n_{t_0}}{\tau_{nr}} - \frac{n_{t_0}}{\tau_r} \quad (3.9)$$

Die Elektronen, die über den strahlenden Übergang rekombinieren, bestimmen die Emissionsdichte. Durch Einsetzen von Gleichung 3.8 kann die zuvor genannte Gleichung in die folgende Form überführt werden.

$$l_{t_0} = g - [Q] \cdot \frac{n_{t_0}}{\tau_Q} - \frac{n_{t_0}}{\tau_{nr}} \quad (3.10)$$

Die Emissionsdichte l_{t_0} zum Zeitpunkt t_0 beschreibt die Emissionsdichte bei konstanter Anregung. Dem Anregungsterm g stehen die Rekombination über die nicht strahlenden Übergänge gegenüber. Diese Rekombination steigt mit steigender Quencherkonzentration $[Q]$. Somit nimmt die Emissionsdichte auch bei konstanter Anregung mit einer steigenden Quencherkonzentration ab.

Unter Zuhilfenahme der Quanteneffizienz $\eta([Q])$ kann Gleichung 3.10 weiter vereinfacht werden. Die Quanteneffizienz beschreibt das Verhältnis der Rekombinationsrate des strahlenden Übergangs zur gesamten Rekombinationsrate.

$$\eta([Q]) = \frac{\frac{1}{\tau_r}}{[Q] \cdot \frac{1}{\tau_Q} + \frac{1}{\tau_{nr}} + \frac{1}{\tau_r}} \quad (3.11)$$

Gleichung 3.10 geht dann in die folgende Form über (Umformung der Gleichung im Anhang A.5).

$$l_{t_0} = g \cdot \eta([Q]) \quad (3.12)$$

Bei monomolekularen Prozessen und konstanter Anregung ist die Emissionsdichte der Photonen somit direkt proportional zur Anregungsdichte g und variiert mit der Quencherkonzentration $[Q]$.

Merkmale und Wechselwirkung lokalisierter Lumineszenzzentren

Reale Luminophore können aus einer Vielzahl von lokalisiert vorliegenden Lumineszenzzentren bestehen. Abbildung 3.4 zeigt drei lokalisierte Lumineszenzzentren. Basierend auf den zuvor geschilderten Mechanismen sind ein einfach exponentielles

Abklingen mit einer Zeitkonstante, die unabhängig von der Startintensität ist, sowie ein proportionaler Zusammenhang zwischen der Anregungs- und Lumineszenzintensität erste Hinweise auf einen monomolekularen Rekombinationsmechanismus [Va-Be13].

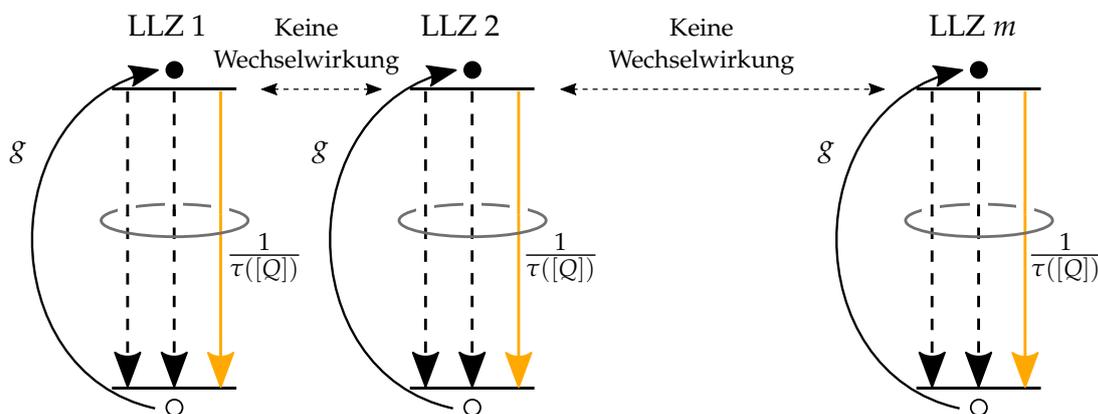


Abbildung 3.4: Monomolekulare Rekombination in lokalisiert vorliegenden Lumineszenzzentren

Solange die Lumineszenzzentren nicht untereinander wechselwirken, rekombiniert jedes Lumineszenzzentrum wie zuvor beschrieben. Das resultierende Lumineszenzsignal zeigt somit das gleiche Rekombinationsverhalten wie ein einzelnes lokalisiertes Lumineszenzzentrum. Es ist somit unkritisch, wenn die Intensität der anregenden Strahlung nachlässt und nicht alle Lumineszenzzentren angeregt werden, da dies nur die absolute Lumineszenzintensität, jedoch nicht das Rekombinationsverhalten beeinflusst. Dies gilt auch für den Fall des Photobleachings. Auch wenn einzelne Lumineszenzzentren aufgrund der hohen Energie der anregenden Strahlung degradieren, wirkt sich dies nur auf die absolut detektierbare Lumineszenzintensität aus, nicht jedoch auf das Rekombinationsverhalten der verbleibenden Lumineszenzzentren. Lokalisiert vorliegende Lumineszenzzentren, mit einem monomolekularen Rekombinationsverhalten, weisen somit vorteilhafte Eigenschaften für lumineszenzbasierte Sensoren auf.

3.1.2.2 Bimolekulare Rekombination

Wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben führt die starke Wechselwirkung der Atome und Moleküle in Halbleitern zur Bildung kontinuierlicher Energiebänder. Durch Photoabsorption können Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband angehoben werden. Das entstandene, positiv geladene Loch sowie das negativ geladene Elektron

liegen nicht lokalisiert vor, sondern können sich frei in den jeweiligen Energiebändern bewegen und zur Leitfähigkeit beitragen. Abbildung 3.5 zeigt schematisch die Anregung eines Elektrons und die Rekombination über den Band-Band-Übergang an einer entfernten Stelle im Kristallgitter.

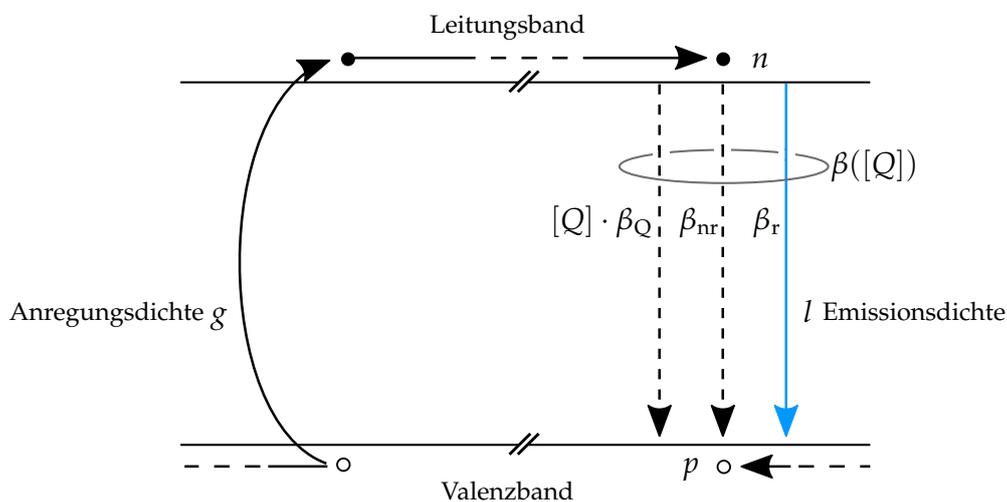


Abbildung 3.5: Anregung und bimolekulare Rekombination der delokalisierten Elektronen über den strahlenden und die nicht strahlenden Übergänge im Halbleiter nach [PeVa12]

Die anschließende Rekombination des Elektrons ist davon abhängig, ob am Ort der Rekombination ein entsprechendes Loch im Valenzband zur Verfügung steht. Die Wahrscheinlichkeit der Rekombination steigt somit mit der steigenden Dichte von Elektronen und Löchern. Dies unterscheidet die bimolekulare Rekombination von der monomolekularen Rekombination in lokalisierten Lumineszenzzentren. Gemäß Abbildung 3.5 kann eine Ratengleichung abgeleitet werden, die die zeitliche Änderung der Dichte der angeregten Zustände n beschreibt [VaBe13].

$$\frac{dn}{dt} = g - n \cdot p \cdot \beta([Q]) \quad (3.13)$$

Der Anregungsdichte g steht der Rekombinationsterm gegenüber, der proportional zu dem Produkt der Dichte von Elektronen n und Löchern p ist. Der bimolekulare Rekombinationskoeffizient $\beta([Q])$ beinhaltet den Rekombinationskoeffizienten des nicht strahlenden, quenchersensitiven Übergangs β_Q , des nicht strahlenden Übergangs β_{nr} sowie des strahlenden Übergangs β_r .

$$\beta([Q]) = [Q] \cdot \beta_Q + \beta_{nr} + \beta_r \quad (3.14)$$

Wenn vereinfachend von einem idealen Kristall ausgegangen wird, der bei tiefen Temperaturen keine freien Ladungsträger aufweist, entsteht durch Photoabsorption

die gleiche Dichte von angeregten Elektronen und Löchern ($n = p$). In diesem Fall kann Gleichung 3.13 in die folgenden Form überführt werden.

$$\frac{dn}{dt} = g - n^2 \cdot \beta([Q]) \quad (3.15)$$

Diese Gleichung beschreibt eine bimolekulare Reaktion. Durch Einsetzen von Gleichung 3.14 werden der quenchersensitive, der nicht strahlende sowie der strahlende Anteil deutlich [PeVa12].

$$\frac{dn}{dt} = g - n^2 \cdot \left([Q] \cdot \beta_Q + \beta_{nr} + \beta_r \right) \quad (3.16)$$

Im Folgenden wird das Abklingen der Emission nach dem Abschalten der anregenden Strahlung betrachtet.

Abklingende Lumineszenz

Um das Abklingverhalten im Falle der bimolekularen Rekombination zu beschreiben, wird die anregende Strahlung zum Zeitpunkt t_0 ($t = 0$) abgeschaltet ($g = 0$). Gleichung 3.15 geht dann in die folgende Form über.

$$\frac{dn}{dt} = -n^2 \cdot \beta([Q]) \quad (3.17)$$

Die Lösung dieser nichtlinearen Differentialgleichung 1. Ordnung beschreibt die Änderung der Dichte der angeregten Elektronen nach dem Abschalten der Anregung. Die Elektronendichte zum Zeitpunkt t_0 ist mit n_{t_0} bezeichnet (Lösung der Gleichung im Anhang A.6) [Rie41] [RFG71].

$$n(t) = \frac{n_{t_0}}{1 + n_{t_0} \cdot \beta([Q]) \cdot t}, \quad t \geq 0 \quad (3.18)$$

Analog zu Gleichung 3.7 kann auch hier der Anteil der Elektronen, die strahlend rekombinieren, unter Berücksichtigung von Gleichung 3.16 wie folgt beschrieben werden (Umformung der Gleichung im Anhang A.7). Die Emissionsdichte zum Zeitpunkt t_0 ist auch hier wieder mit l_{t_0} bezeichnet.

$$l(t) = \beta_r \cdot n^2(t) = \frac{l_{t_0}}{\left(1 + \sqrt{\frac{l_{t_0}}{\beta_r}} \cdot \beta([Q]) \cdot t\right)^2}, \quad t \geq 0 \quad (3.19)$$

$$\text{mit } l_{t_0} = \beta_r \cdot n_{t_0}^2 \quad (3.20)$$

Abbildung 3.6 zeigt beispielhaft das Abklingen der Lumineszenz, in An- und Abwesenheit eines Quenchers.

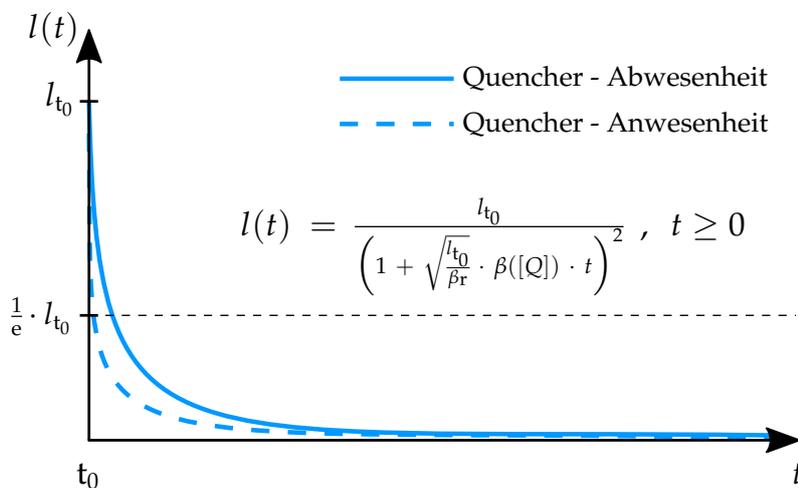


Abbildung 3.6: Nicht exponentielles Abklingen der Lumineszenz nach dem Abschalten der optischen Anregung zum Zeitpunkt t_0 , in An- und Abwesenheit eines Quenchers

Das Abklingverhalten der bimolekularen Rekombination unterscheidet sich vom Abklingverhalten bei molekularer Rekombination (vgl. Gleichung 3.7). Das Abklingen zeigt ein nicht exponentielles Verhalten, welches von der Quencherkonzentration beeinflusst wird. Um das Abklingverhalten mit dem monomolekularen Fall vergleichen zu können, wird die Zeit betrachtet, die das Signal benötigt, um auf ein Verhältnis von $\frac{1}{e}$ der Emissionsdichte abzufallen (Umformung der Gleichung im Anhang A.8).

$$t_{\frac{1}{e}} = \frac{\sqrt{e} - 1}{\sqrt{\frac{l_{t_0}}{\beta_r}} \cdot \beta([Q])} \quad (3.21)$$

Diese Zeit variiert mit der Emissionsdichte l_{t_0} zum Zeitpunkt t_0 . Die Emissionsdichte klingt umso schneller ab, je höher die Startemission ist. Die Zeitkonstante des Abklingens gilt somit nur unter Berücksichtigung der Startemission und darf daher nicht mit der Zeitkonstanten bei monomolekularen Prozessen gleichgesetzt werden. Auch im bimolekularen Fall klingt die Emission umso schneller ab, je höher die Quencherkonzentration $[Q]$ ist (vgl. Abbildung 3.6).

Konstante Lumineszenz

Bei konstanter Anregung ($g > 0 \wedge g = \text{konst.}$) strebt die Dichte der angeregten Elektronen n einem konstanten Wert entgegen. An diesem Punkt beträgt die Änderungsrate $\frac{dn}{dt} = 0$. Gleichung 3.16 nimmt in diesem Fall die folgende Form an [PeVa12].

$$0 = g - [Q] \cdot \beta_Q \cdot n_{t_0}^2 - \beta_{nr} \cdot n_{t_0}^2 - \beta_r \cdot n_{t_0}^2 \quad (3.22)$$

Der strahlende Anteil bestimmt die Emissionsdichte l_{t_0} .

$$l_{t_0} = g - [Q] \cdot \beta_Q \cdot n_{t_0}^2 - \beta_{nr} \cdot n_{t_0}^2 \quad (3.23)$$

$$\text{mit } l_{t_0} = \beta_r \cdot n_{t_0}^2 \text{ (vgl. Gl. 3.20)}$$

Gleichung 3.23 kann durch Umformung weiter vereinfacht und in die folgende Form überführt werden (Umformung der Gleichung im Anhang A.9).

$$l_{t_0} = g \cdot \frac{\beta_r}{[Q] \cdot \beta_Q + \beta_{nr} + \beta_r} \quad (3.24)$$

$$l_{t_0} = g \cdot \gamma([Q]) \quad (3.25)$$

Bei konstanter Anregung und bimolekularer Rekombination ist die Emissionsdichte somit direkt proportional zur Anregungsdichte g [PeVa12]. Wie im monomolekularen Fall nimmt auch hier die Quanteneffizienz $\gamma([Q])$ und somit die Emissionsdichte l_{t_0} mit einer steigenden Quencherkonzentration $[Q]$ ab (vgl. Gleichung A.9.4).

Merkmale bimolekularer Rekombination

Wie zuvor beschrieben, zeichnet sich die bimolekulare Rekombination durch ein Abklingen aus, welches nicht zwingend exponentiell verläuft. Die Zeit, die das Signal zum Abfallen auf ein Niveau von $\frac{1}{e}$ der Startintensität benötigt, ist von der Startintensität abhängig (vgl. Gleichung 3.21). Je höher die Startintensität ist, desto schneller erfolgt das Abklingen.

Wie im monomolekularen Fall variiert die Lumineszenzintensität mit der Quencherkonzentration. Wie groß der Einfluss des Quenchers auf die resultierende Abklingzeit ist, ist davon abhängig, in welchem Größenverhältnis die Rekombinationskoeffizienten der Übergänge zueinander stehen.

Weiterhin ist die Lumineszenzemission bei konstanter Anregung proportional zur anregenden Intensität und variiert reziprok mit der Quencherkonzentration.

3.1.3 Lokalisierte Lumineszenzzentren im Halbleiter

Die zuvor beschriebenen Rekombinationsmechanismen gelten für Systeme, die jeweils nur zwei Energieniveaus aufweisen und in denen die Elektronen entweder lokalisiert oder delokalisiert vorliegen. Diese Darstellung ist stark idealisiert und kann nur für kleine Domänen innerhalb der Luminophore angenommen werden [RFG71]. Zudem werden thermisch induzierte Energieniveaus vernachlässigt. Reale Luminophore weisen immer eine Vielzahl von Übergängen auf. Neben dem Band-Band-Übergang und den Übergängen, die durch gezielte Manipulation eingebracht werden, führen Defekte im Kristallgitter zu zusätzlichen Energieniveaus, die zwangsläufig beispielsweise an der Materialoberfläche entstehen. Die Dynamik der Rekombination kann in diesen Fällen eine Überlagerung mono- und bimolekularer Rekombinationsmechanismen sein. Abbildung 3.7 zeigt das Bändermodell eines Halbleiters mit zusätzlichen Energieniveaus innerhalb der Bandlücke. Die Energieniveaus innerhalb der Bandlücke können als lokalisierte Lumineszenzzentren betrachtet werden, für die das Gitter des Halbleiters als Wirt dient [PeVa12]. Die Anregung dieser Zentren kann direkt oder indirekt erfolgen.

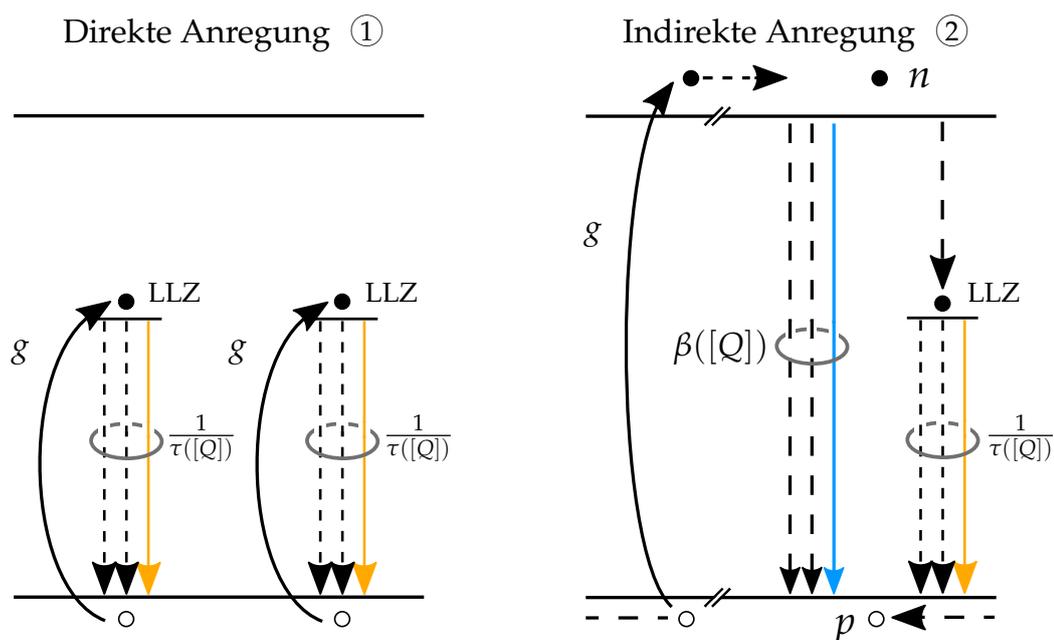


Abbildung 3.7: Direkte und indirekte Anregung von lokalisierten Lumineszenzzentren im Halbleiter

Im linken Teil der Abbildung 3.7 - ① ist eine direkte Anregung der lokalisierten Lumineszenzzentren dargestellt. Dazu müssen die Zentren mit einer Energie angeregt werden, die ausreicht, um Elektronen aus dem Valenzband in den angeregten Zustand des Lumineszenzzentrums zu heben. Diese angeregten Elektronen sind in den jeweiligen Lumineszenzzentren lokalisiert und können über den strahlenden oder die nicht strahlenden Pfade rekombinieren. Sofern die lokalisierten Lumineszenzzentren untereinander nicht wechselwirken, zeigt sich ein monomolekulares Rekombinationsverhalten.

Im rechten Teil der Abbildung 3.7 - ② ist eine indirekte Anregung der lokalisierten Lumineszenzzentren dargestellt. In diesem Fall wird das Luminophor mit einer Energie angeregt, die ausreicht um Elektronen aus dem Valenz- in das Leitungsband zu heben. Die angeregten Elektronen und die verbleibenden Löcher sind delokalisiert und können sich im Leitungs- und Valenzband bewegen. Die anschließende Rekombination kann entweder über die Band-Band-Übergänge oder über die lokalisierten Lumineszenzzentren erfolgen. Findet die Rekombination über das Lumineszenzzentrum statt, erfolgt die Lumineszenzemission zwar durch das Lumineszenzzentrum, jedoch mit einer bimolekularen Rekombinationsdynamik, die von der Dichte der angeregten Elektronen n und der Löcher p abhängt. Die umliegenden Energieniveaus sowie die anregende Energie haben somit Einfluss auf die Rekombinationsdynamik.

3.1.4 Lumineszenzquenching

Das Lumineszenzquenching beschreibt die Herabsetzung der Lumineszenzquantenausbeute durch die Wechselwirkung des Luminophors mit Molekülen in seiner Umgebung. Im Englischen wird dieser Mechanismus als Luminescence-Quenching bezeichnet [Lak11]. *Otto Stern* und *Max Volmer* haben in ihrem Beitrag *Über die Abklingzeit der Fluoreszenz* aus dem Jahr 1919 ein Modell zur Beschreibung dieser Mechanismen eingeführt und aufgezeigt, welchen Einfluss ein Quencher auf die Quantenausbeute, die Abklingzeit und die Intensität der Lumineszenz hat [StVo19].

Dabei werden zwei Fälle unterschieden. Im ersten Fall, dem dynamischen Quenching, geht die Energie des lumineszierenden Moleküls durch Kollision auf das Quencher-molekül über, während im zweiten Fall, dem statischen Quenching, das lumineszierende Molekül und das Quencher-molekül eine nicht strahlende Verbindung eingehen. Beide Fälle gehen von reversiblen Prozessen aus, die nicht zur dauerhaften Zerstörung des Luminophors führen. Alterung oder Photobleaching werden somit nicht berücksichtigt [Lak11].

Als Voraussetzung für das Modell werden folgende Bedingungen angeführt:

- Alle lumineszierenden Moleküle sind in gleichem Maße für die Quencher-moleküle erreichbar.
- Der Quencher wirkt nur in einer Weise auf die Lumineszenz, entweder statisch oder dynamisch.

Im Folgenden wird das statische und das dynamische Lumineszenzquenching beschrieben. Die Herleitung erfolgt dabei anhand der Gleichungen für den monomolekularen Fall (vgl. Kapitel 3.1.2.1).

3.1.4.1 Dynamisches Lumineszenzquenching

Das dynamische Quenching wird auch als Kollisionsquenching oder Stoßlöschung bezeichnet. Bei diesem Prozess wird davon ausgegangen, dass Quencher-moleküle durch Diffusion mit lumineszierenden, angeregten Molekülen zusammenstoßen. Bei der Kollision geht die Energie des angeregten Luminophors auf das Quencher-molekül über. Das angeregte Elektron im Luminophor rekombiniert in diesem Fall nicht strahlend über den quenchersensitiven Übergang τ_Q . Die auf den Quencher übertragene Energie kann dazu führen, dass ein Elektron im Quencher angeregt wird, welches dann in der Regel nicht strahlend relaxiert. Relaxiert das angeregte Elektron im Quencher hingegen strahlend, wird dieser Prozess als Förster-Resonanzenergietransfer (kurz: FRET) bezeichnet. Luminophor und Quencher gehen bei diesen dynamischen Prozessen keine Bindung ein [Lak11].

Um den Einfluss des Quenchers auf die Lumineszenzemission zu bewerten, wird der Quotient aus der Quanteneffizienzen in Ab- ($\eta_{[0]}$) und Anwesenheit ($\eta([Q])$) einer gewissen Quencherkonzentration $[Q]$ betrachtet.

$$\frac{\eta_{[0]}}{\eta([Q])} = 1 + K_D \cdot [Q] \quad (3.26)$$

Der Quotient der Quanteneffizienzen und die Quencherkonzentration $[Q]$ sind affin-linear über die Stern-Volmer-Konstante K_D verknüpft. Die Stern-Volmer-Konstante ist ein Maß dafür, wie sensitiv das Luminophor auf eine Änderung der Quencherkonzentration reagiert [Lak11].

Im Falle des dynamischen Quenchings wirkt sich die Quencherkonzentration gleichermaßen auf die Quotienten der Quanteneffizienzen, der Lumineszenzintensität,

sowie der Abklingzeit aus. Gleichung 3.27 zeigt diesen Zusammenhang. Ein Nachweis dieser Zusammenhänge wird in den Anhängen A.10, A.11 und A.12 geführt.

$$\frac{\eta_{[0]}}{\eta_{([Q])}} = \frac{\tau_{[0]}}{\tau_{([Q])}} = \frac{l_{[0]}}{l_{([Q])}} = 1 + K_D \cdot [Q] \quad (3.27)$$

Die Auswertung der Quanteneffizienz, der Abklingzeit oder der Lumineszenzintensität liefert somit das gleiche Ergebnis. Dieses Verhalten ist charakteristisch für das dynamische Lumineszenzquenching. Abbildung 3.8 stellt diesen Zusammenhang grafisch in einem Stern-Volmer-Diagramm dar.

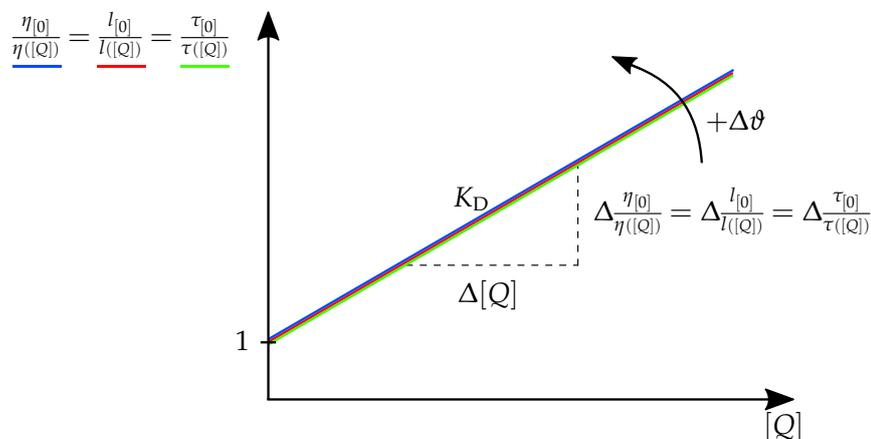


Abbildung 3.8: Stern-Volmer-Diagramm zum dynamischen Lumineszenzquenching nach [Lak11]

Die dynamische Stern-Volmer-Konstante K_D bestimmt die Steigung der Geraden. Diese bildet das Verhältnis aus der Rekombinationsrate des quenchersensitiven Übergangs τ_Q zu den Rekombinationsraten des strahlenden τ_r und nicht strahlenden τ_{nr} Übergangs [Lak11].

$$K_D = \frac{1}{\frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}}} \quad (3.28)$$

Je größer die Zeitkonstante τ_r des strahlenden Übergangs ist, desto größer ist die Stern-Volmer-Konstante K_D . Damit steigt auch die Wahrscheinlichkeit, dass ein Quenchemolekül mit dem Luminophor im angeregten Zustand kollidiert.

Darüber hinaus steigt die Stern-Volmer-Konstante mit steigender Temperatur ϑ . Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Diffusionsgeschwindigkeit der Quenchemoleküle mit der Temperatur steigt und somit die Anzahl der Kollisionen zwischen Quencher und Luminophor zunimmt (vgl. Abbildung 3.8) [Lak11].

3.1.4.2 Statisches Lumineszenzquenching

Beim statischen Lumineszenzquenching bilden das Luminophor L und das Quencher-molekül Q einen neuen nicht strahlenden Komplex LQ . Anders als im dynamischen Fall wird somit nicht die Rekombinationsrate des Luminophors modifiziert, sondern der strahlende Übergang des Luminophors gänzlich verhindert. Die Komplexbildung kann mit folgender Reaktionsgleichung beschrieben werden.



Die Dissoziationskonstante K_S beschreibt das chemische Gleichgewicht zwischen der Konzentration der gebildeten Komplexe $[LQ]$, der verbleibenden Quencher-moleküle $[Q]$ und den verbleibenden Molekülen des Luminophors $[L]$, die weiterhin zur Lumineszenz beitragen können.

$$K_S = \frac{[LQ]}{[L] \cdot [Q]} \quad (3.30)$$

Die Konzentration an gebildeten Komplexen $[LQ]$ setzt sich aus der Konzentration der lumineszierenden Moleküle vor der Komplexbildung $[L]_0$ und den verbleibenden lumineszierenden Molekülen $[L]$ nach der Komplexbildung zusammen [Lak11].

$$[LQ] = [L]_0 - [L] \quad (3.31)$$

Unter Berücksichtigung der Gleichungen 3.30 und 3.31 kann ein Zusammenhang aufgestellt werden, der die Konzentration an lumineszierenden Molekülen in Ab- und Anwesenheit des Quenchers ins Verhältnis setzt (Umformung im Anhang A.13).

$$\frac{[L]_0}{[L]} = 1 + K_S \cdot [Q] \quad (3.32)$$

Unter der Annahme, dass die Emissionsdichte direkt proportional zur Anzahl der lumineszierenden Moleküle ist, ergibt sich folgender Zusammenhang.

$$\frac{I_{[0]}}{I([Q])} = 1 + K_S \cdot [Q] \quad (3.33)$$

Anders als im dynamischen Fall nach Abbildung 3.8 wird die Abklingzeit nicht durch den Quencher beeinflusst. Der Quencher wirkt somit nur auf die Emissions-

dichte I . Abbildung 3.9 zeigt diesen Zusammenhang grafisch in einem Stern-Volmer-Diagramm [Lak11].

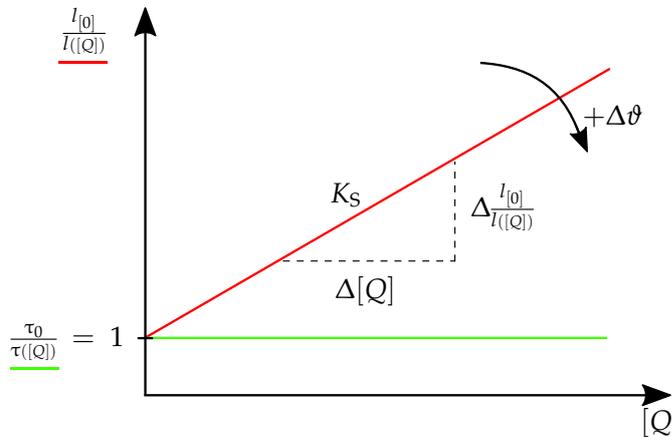


Abbildung 3.9: Stern-Volmer-Diagramm zum statischen Lumineszenzquenching nach [Lak11]

Charakteristisch ist, dass die Stern-Volmer-Konstante im statischen Fall mit zunehmender Temperatur ϑ abnimmt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Bindung zwischen Luminophor und Quencher mit steigender Temperatur abnimmt [Lak11].

3.2 Bestimmung kurzlebiger Lumineszenzabklingzeiten

Zur Ermittlung der Zeitkonstanten der elektronischen Übergänge wurden verschiedenste Verfahren entwickelt [Lak11]. Die Auswahl eines Verfahrens richtet sich nach der Charakteristik des Luminophors und nach den technologischen Gegebenheiten [PeVa12] [IBB16]. Im Folgenden werden Verfahren zur Ermittlung der Zeitkonstanten vorgestellt. Die Beschreibung erfolgt am monomolekularen Fall. Um eine übersichtliche Darstellung zu gewährleisten, wird die Quencherabhängigkeit der Zeitkonstanten τ nicht explizit dargestellt. Es wird somit die Schreibweise τ , anstatt $\tau([Q])$ verwendet.

Die Literatur unterscheidet zwischen Verfahren mit impulsförmiger und harmonischer Anregung. Bei impulsförmiger Anregung wird das Luminophor periodisch angeregt und das Abklingen der Lumineszenz ausgewertet. Wird das Luminophor mit harmonischen Signalen angeregt, erfolgt eine Analyse der harmonischen Antwort. In beiden Fällen wird das Luminophor als ein lineares, zeitinvariantes System (LTI-System, engl.: linear-time invariant) betrachtet, dessen Systemfunktion durch die Zeitkonstanten der elektronischen Übergänge bestimmt ist [PeVa12] [Wah14] [Lak11].

In Kapitel 3.2.1 wird zunächst auf die Beschreibung des Luminophors als LTI-System eingegangen. Anschließend wird in den Kapiteln 3.2.2 und 3.2.3 die Bestimmung der Zeitkonstanten bei impulsförmiger und harmonischer Anregung erläutert.

3.2.1 Beschreibung lumineszierender Systeme

Luminophore können als lineare, zeitinvariante Systeme betrachtet werden, die entsprechend ihrer Systemfunktion ein Eingangssignal auf ein Ausgangssignal abbilden. Für diese Betrachtung müssen Alterungs- und Sättigungseffekte des Luminophors vernachlässigt werden [PeVa12]. Auch muss davon abgesehen werden, dass im Fall der bimolekularen Rekombination das Abklingverhalten mit der Anregungsintensität moduliert wird und sich nicht linear verhält. Abbildung 3.10 zeigt ein LTI-System.

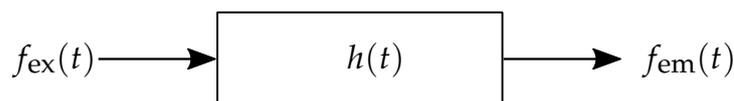


Abbildung 3.10: LTI-System

Die Systemfunktion $h(t)$ wird durch die Zeitkonstanten der elektronischen Übergänge bestimmt. Die Systemfunktion ist somit auch von der Quencherkonzentration $[Q]$ abhängig. Diese Abhängigkeit wird aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Mathematisch wird das Ausgangssignal $f_{em}(t)$ durch Faltung des Eingangssignals $f_{ex}(t)$ mit der Systemfunktion gebildet [PeVa12].

$$f_{em}(t) = f_{ex}(t) * h(t) = \int_{-\infty}^t f_{ex}(t') \cdot h(t - t') dt' \quad (3.34)$$

Die Zeitkonstanten der Systemfunktion können dementsprechend nicht direkt aus dem emittierten Lumineszenzsignal bestimmt werden. Nur in dem theoretischen Fall, in dem das Eingangssignal einem Dirac-Impuls δ entspricht, antwortet das System direkt mit der Systemfunktion.

$$f_{ex}(t) = \delta(t) \Rightarrow f_{em}(t) = h(t) \quad (3.35)$$

Reale Anregungsimpulse können nur eine endliche schmale Impulsbreite aufweisen. Um die Systemfunktion zu bestimmen, müssen daher die zeitlichen Verläufe des Eingangs- und des Ausgangssignals erfasst werden [PeVa12].

Bei impulsförmiger Anregung werden diese Signale mittels der Laplace-Transformation in den Bildbereich transformiert, die Systemfunktion im Bildbereich bestimmt und zurück transformiert. Aus der Systemfunktion können dann mittels Regressionsverfahren die Zeitkonstanten geschätzt werden (vgl. Kapitel 3.2.2).

Bei harmonischer Anregung wird die harmonische Antwort des Luminophors erfasst. Anschließend werden die Zeitkonstanten der Systemfunktion aus dem frequenzabhängigen Phasen- und Modulationsgang ermittelt (vgl. Kapitel 3.2.2).

3.2.2 Impulsförmige Anregung

Die abklingende Lumineszenz von Luminophoren, die intensiv lumineszieren und große Zeitkonstanten aufweisen, können mit einfachen, kostengünstigen Detektoren detektiert und durch direkte Abtastung erfasst werden. Bei Luminophoren, die nur schwach lumineszieren oder die sehr kleine Zeitkonstanten aufweisen, kann die abklingende Lumineszenz mittels zeitkorrelierter Einzelphotonenzählung erfasst werden, welche im Folgenden erläutert wird [PeVa12].

3.2.2.1 Zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung

Bei der zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung wird das Luminophor mit kurzen optischen Impulsen angeregt. Abbildung 3.11 zeigt das Messprinzip.

Als Strahlungsquelle werden üblicherweise Laser mit Impulsbreiten im Femto- oder Pikosekundenbereich verwendet. Nach der Anregung wird mit einem empfindlichen Detektor, beispielsweise einem Photomultiplier, das erste vom Luminophor emittierte Photon detektiert und die Zeit zwischen dem Impuls der Anregung und dem detektierten Photon ermittelt (vgl. Abbildung 3.11 - ①). Diese Messung wird periodisch wiederholt, üblicherweise mit einer Frequenz im Megahertz-Bereich (vgl. Abbildung 3.11 - ②). Die Anzahl der detektierten Photonen wird dann in Abhängigkeit von der Zeit in einem Histogramm dargestellt. Die Einhüllende dieses Histogramms entspricht der Antwort $f_{em}(t)$ des Luminophors (vgl. Abbildung 3.11 - ③) [Wah14].

Hierbei ist zu berücksichtigen, dass der Detektor nach jedem detektierten Photon eine bestimmte Zeit benötigt, bis das nächste Photon detektiert werden kann. Die Intensität der Anregung wird daher soweit reduziert, dass in nur einer von ca. 1000 Messungen ein Photon detektiert wird. So soll verhindert werden, dass ein Photon den Detektor während der Totzeit erreicht und nicht erfasst wird. Würden bei einer Messung zwei Photonen im kurzen Abstand emittiert, von denen nur das erste erfasst

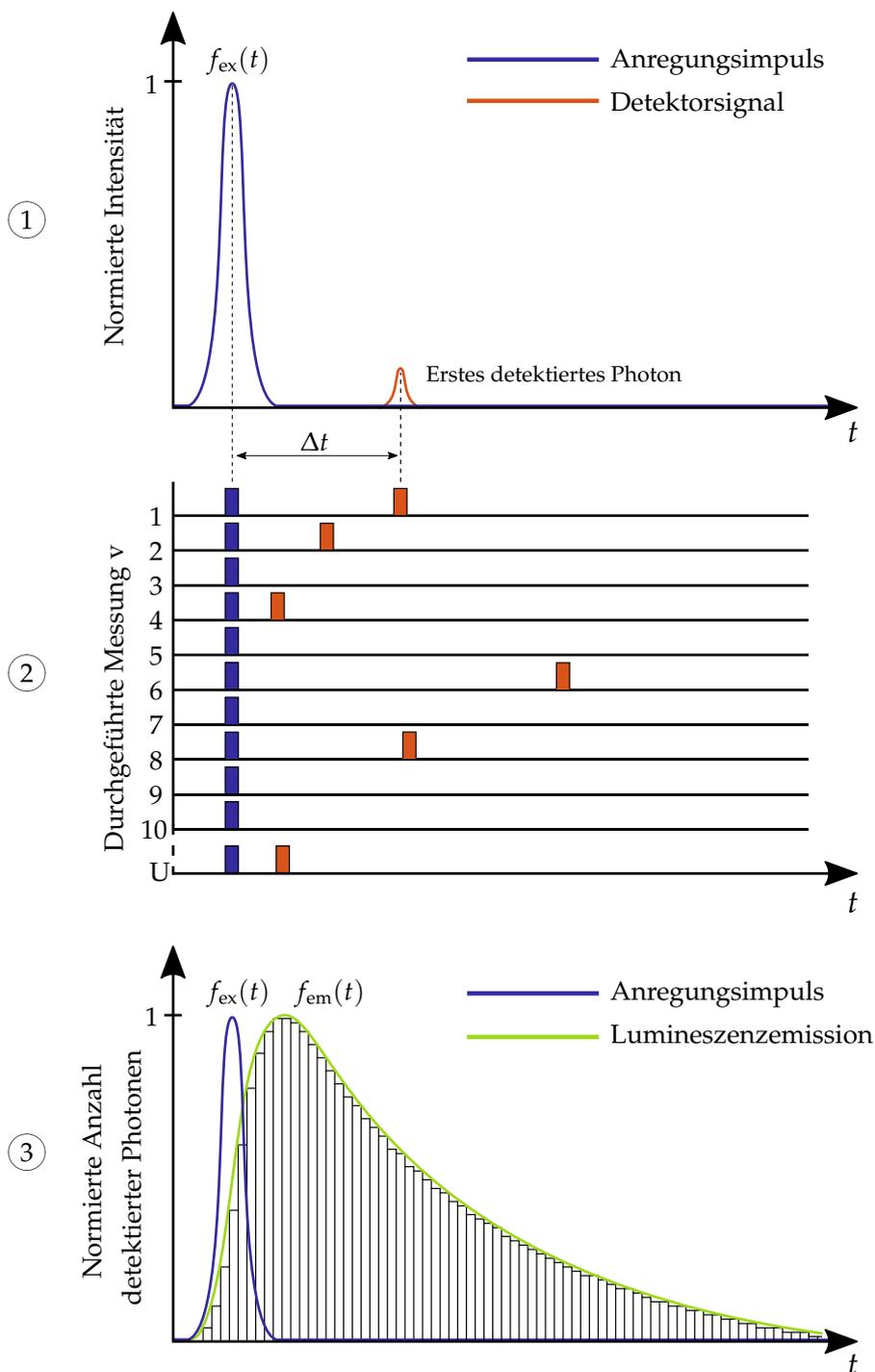


Abbildung 3.11: Messprinzip der zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung nach [Lak11]

wird, würde das zweite Photon verdeckt und kleine Zeitkonstanten stärker gewichtet werden. Dieser Effekt wird in der Literatur als pile-up-effect bezeichnet [Wah14].

Darüber hinaus muss die Frequenz der Anregung so gewählt werden, dass das Abklingen der Lumineszenzemission abgeschlossen ist, bevor der nächste Anregungsimpuls erfolgt. Anderenfalls könnten Photonen, die mit einer großen Zeitdifferenz emittiert wurden, erst in der nächsten Periode detektiert werden, was zu einer stärkeren Gewichtung kleinerer Zeitkonstanten führt [Wah14].

Im Vergleich zu anderen Verfahren, bei denen eine einzelne abfallende Flanke abgetastet wird, dauert eine Messung der zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung prinzipbedingt länger, da nur ein einzelnes Photon je abfallende Flanke detektiert wird, ist dadurch jedoch äußerst sensitiv (vgl. Kapitel 3.2.2.3 und 3.2.3).

3.2.2.2 Ermittlung der Zeitkonstanten

Aus den detektierten Anregungs- und Emissionssignalen kann die Systemfunktion bestimmt werden. Dazu wird die inverse Laplace-Transformierte aus dem Quotienten der Laplace-Transformierten des Eingangs- und des Ausgangssignals gebildet (vgl. Gleichung 3.36) [PeVa12].

$$h(t) = \mathcal{L}^{-1} \left\{ \frac{\mathcal{L}\{f_{em}(t)\}(s)}{\mathcal{L}\{f_{ex}(t)\}(s)} \right\} (t) \quad (3.36)$$

Im Fall einer monomolekularen Rekombination entspricht die Systemfunktion einem einfachen exponentiellen Abklingen mit der Zeitkonstanten $\tau([Q])$ (vgl. Gleichung 3.7).

$$h(t) = I_0 \cdot e^{(-\frac{t}{\tau})}, \quad t \geq 0 \quad (3.37)$$

Weist das Luminophor ein bimolekulares Rekombinationsverhalten auf oder liegen verschiedene, lokalisierte Lumineszenzzentren mit unterschiedlichen Zeitkonstanten nebeneinander vor, wird die Systemfunktion mittels eines Regressionsverfahrens angenähert. Als Modell wird vielfach eine Überlagerung einzelner Exponentialfunktionen angenommen.

$$h(t) = \sum_{v=0}^W I_u \cdot e^{(-\frac{t}{\tau_v})}, \quad t \geq 0 \quad (3.38)$$

Die Abweichung zwischen dem Modell und der ermittelten Systemfunktion nimmt mit zunehmender Anzahl von exponentiellen Funktionen ab. Da der tatsächliche

Verlauf der Systemfunktion aber von diesem Modell abweichen kann, müssen die ermittelten Zeitkonstanten nicht zwangsläufig den tatsächlichen Zeitkonstanten der elektronischen Übergänge entsprechen.

3.2.2.3 Rapid lifetime determination

Wenn die Impulsbreite der Anregung im Vergleich zur Abklingzeit sehr klein ist, kann die Antwort des Luminophors näherungsweise als Systemfunktion, also als Antwort auf einen Dirac-Impuls, gedeutet werden. In diesem Fall kann die Zeitkonstante der Systemfunktion direkt mittels der rapid lifetime determination bestimmt werden [Lak11]. Bei diesem Verfahren wird die Zeitkonstante der Lumineszenz aus zwei Intensitäten der abklingenden Lumineszenz ermittelt (vgl. Abbildung 3.12).

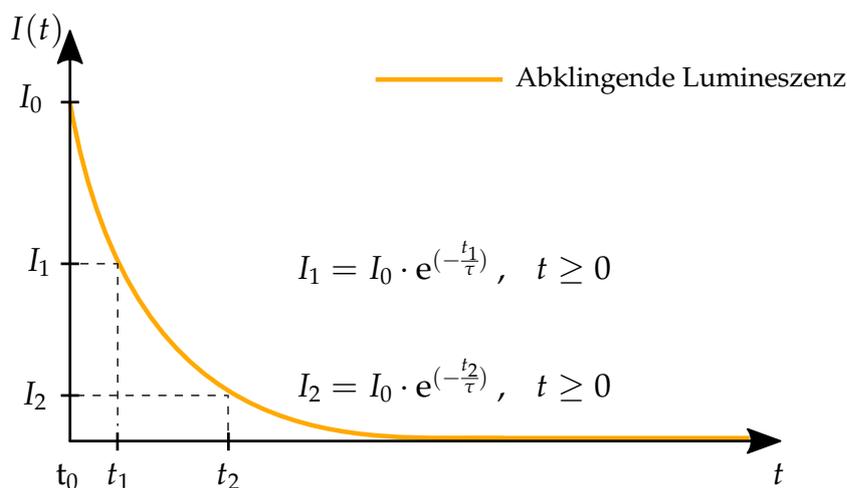


Abbildung 3.12: Messprinzip der rapid lifetime determination

Wird die Intensität I_1 zum Zeitpunkt t_1 und die Intensität I_2 zum Zeitpunkt t_2 bestimmt, kann die Zeitkonstante τ gemäß Gleichung 3.39 ermittelt werden (Herleitung der Gleichung im Anhang A.14).

$$\tau = \frac{t_2 - t_1}{\ln\left(\frac{I_1}{I_2}\right)} \quad (3.39)$$

Die Zeitkonstante kann somit durch die Auswertung zweier Intensitäten und zugehöriger Zeiten einer einzelnen abfallenden Flanke erfolgen. Dieses Verfahren setzt jedoch einen einfach exponentiellen, monomolekularen Verlauf voraus, der nur eine Zeitkonstante aufweist [Lak11].

3.2.3 Harmonische Anregung

Bei harmonischer Anregung wird das Luminophor kontinuierlich angeregt und die harmonische Antwort des Luminophors ausgewertet. Das emittierte Lumineszenzsignal weist die gleiche Frequenz wie die Anregung auf, ist jedoch aufgrund der Zeitkonstanten des Luminophors phasenverschoben und in der Amplitude gedämpft [Lak11]. Abbildung 3.13 zeigt das harmonische Signal der Anregung und die harmonische Antwort des Luminophors.

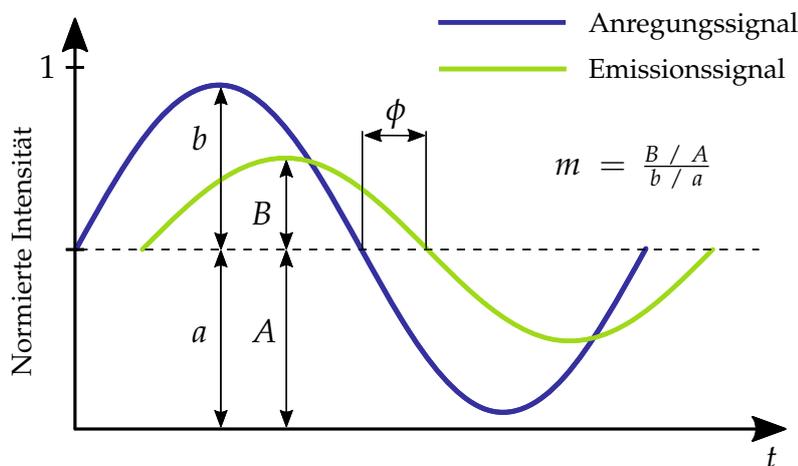


Abbildung 3.13: Sinusförmige Anregung und Lumineszenzemission nach [Lak11]

Sowohl die Phasenverschiebung ϕ als auch der Modulationsgrad m variieren mit der Zeitkonstanten τ des Luminophors sowie der anregenden Frequenz f . Für die Phasenverschiebung gelten folgende Gleichungen [Lak11].

$$\phi = \arctan(\omega \cdot \tau) \quad \text{mit } \omega = 2 \cdot \pi \cdot f \quad (3.40)$$

$$\tau = \frac{1}{\omega} \cdot \tan(\phi) \quad (3.41)$$

Der Modulationsgrad setzt die Mittelwerte a und A des Anregungs- und Lumineszenzsignals ins Verhältnis zu den Amplituden b und B . Diese sind ebenfalls von der Zeitkonstanten des Luminophors und der anregenden Frequenz abhängig [Lak11].

$$m = \frac{B/A}{b/a} = \frac{1}{\sqrt{1 + \omega^2 \cdot \tau^2}} \quad \text{mit } \omega = 2 \cdot \pi \cdot f \quad (3.42)$$

$$\tau = \frac{1}{\omega} \cdot \left[\frac{1}{m^2} - 1 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.43)$$

Im Fall der monomolekularen Rekombination liefert die Auswertung der Phasenverschiebung und des Modulationsgrads die gleiche Information. Die genannten Gleichungen gelten bei sinusförmiger Anregung und können aus der Ratengleichung für den monomolekularen Rekombinationsfall hergeleitet werden (vgl. Gleichung 3.4). Die Herleitung ist im Anhang A.15 beschrieben.

Die Frequenz des anregenden Signals muss entsprechend der Zeitkonstanten des Luminophors gewählt werden. Während das Luminophor der anregenden Strahlung bei geringen Frequenzen folgen kann, nimmt die Phasenverschiebung mit steigender Frequenz zu. Die Amplitude des Lumineszenzsignals nimmt entsprechend mit steigender Frequenz ab [Lak11]. Abbildung 3.14 zeigt beispielhaft den Verlauf der Phasenverschiebung und des Modulationsgrads in Abhängigkeit von der Frequenz.

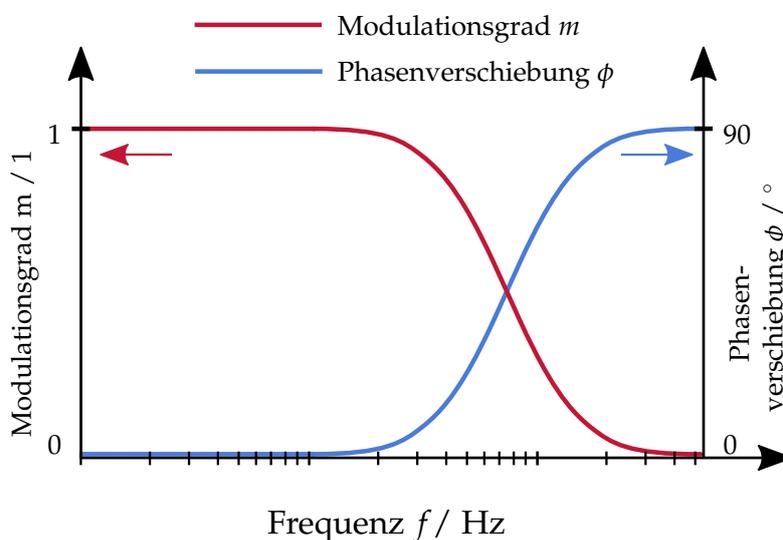


Abbildung 3.14: Phasen- und Modulationsgang nach [Lak11]

Die beschriebenen Zusammenhänge gelten nur für den monomolekularen Rekombinationsfall. Weist ein Luminophor mehrere Zeitkonstanten oder ein bimolekulares Rekombinationsverhalten auf, muss ein entsprechendes Modell hinterlegt und mittels eines Regressionsverfahrens an den gemessenen Phasen- bzw. Modulationsgang angepasst werden [Lak11].

3.3 Betrachtete Materialsysteme

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Lumineszenzmechanismen von Zinkoxid und Zinksulfid untersucht. Im Folgenden wird auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Verbindungen eingegangen.

3.3.1 Zinkoxid

3.3.1.1 Struktur

Zinkoxid (ZnO) ist eine halbleitende Verbindung aus dem Gruppe-12 Element Zink (Zn) und dem Gruppe-16 Element Sauerstoff (O). Das Gitter des Zinkoxids kann die hexagonale Wurtzit-Struktur sowie die kubische Sphalerit-Struktur (Zinkblende) annehmen. In der Regel kristallisiert Zinkoxid in der hexagonalen Wurtzit-Struktur aus, welches die thermodynamisch stabilste Form ist. Die Sphalerit-Struktur ist metastabil. Abbildung 3.15 zeigt die Wurtzit-Struktur [Kit08] [ViSi97] [BeMc20].

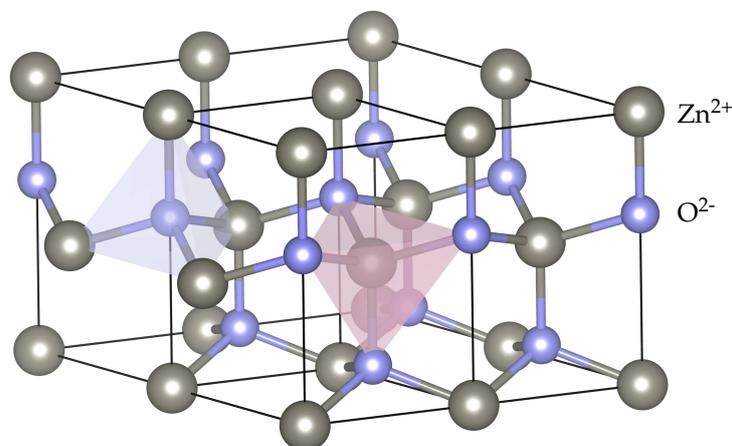


Abbildung 3.15: Zinkoxid in der Wurtzit-Struktur

In der Wurtzit-Struktur ist jedes Zinkatom tetraedrisch von vier Sauerstoffatomen umgeben. Entsprechend wird jedes Sauerstoffatom von vier Zinkatomen eingeschlossen. Die Leitungsbandkante wird durch die $4s$ -Orbitale der Zn^{2+} -Anionen gebildet, die Valenzbandkante durch die $2p$ -Orbitale der O^{2-} -Kationen [ViSi97] [BeMc20]. Zinkoxid ist ein direkter Halbleiter, bei dem das Minimum der Leitungsbandkante und das Maximum der Valenzbandkante energetisch direkt übereinander liegen. Die elektrische Bandlücke beträgt ca. 3,2 eV [KCY00]. Kristalline Zinkoxidschichten sind

im sichtbaren Spektralbereich transparent. Pulverförmiges Zinkoxid erscheint weiß bis gelblich-weiß.

3.3.1.2 Lumineszenz

Das Lumineszenzspektrum und die Lumineszenzdynamik variieren stark mit der Beschaffenheit des Zinkoxids. Je nach Beschaffenheit können Lumineszenzbanden im ultravioletten, sichtbaren und infraroten Spektralbereich auftreten [WZZ12]. Abbildung 3.16 zeigt beispielhaft die Band-Band- und die Defekt-Lumineszenz von undotiertem Zinkoxid.

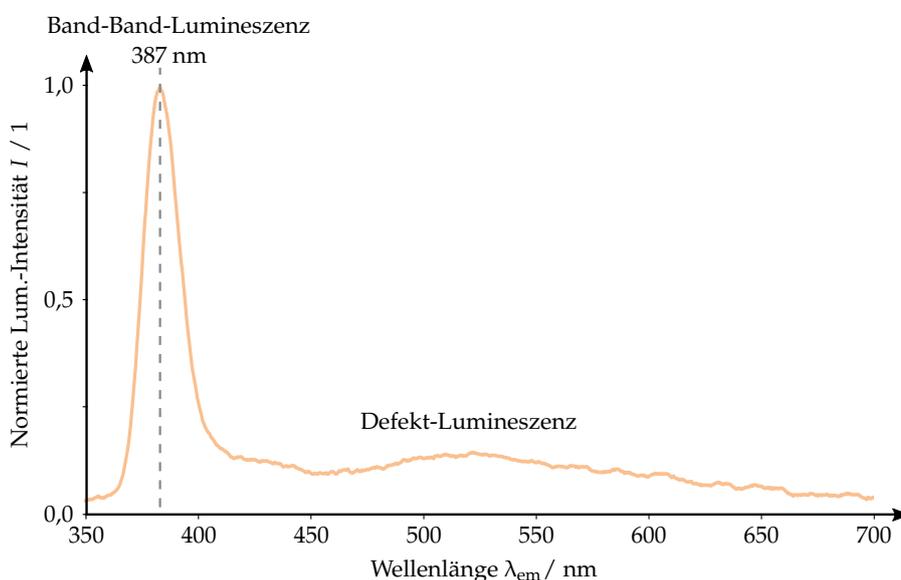


Abbildung 3.16: Lumineszenzemission von Zinkoxid (Fa. *abcr GmbH*, Art.-Nr. : AB117499), aufgenommen in einer N_2 -Atmosphäre. Die Anregungswellenlänge beträgt 280 nm.

Band-Band-Lumineszenz

Die Band-Band-Lumineszenz erfolgt bei einer Wellenlänge von 387 nm. Für die Zeitkonstante des Band-Band-Übergangs werden in der Literatur Werte im Bereich von 0,1 bis 10 ns angegeben [KKJ09] [COK06] [FWM10] [PCB17] [Wis07]. Die Variation kann auf die unterschiedliche Beschaffenheit der Proben sowie die Intensität und Wellenlänge der Anregung zurückgeführt werden. So zeigen zeitaufgelöste Lumineszenzmessungen durch *Koida et al.*, dass eine steigende Konzentration an Zinkfehlstellen zu zusätzlichen, nicht strahlenden Übergängen und zu einer Abnahme der Zeitkonstanten führt [KUT04]. *Wei et al.* zeigten, dass die Zeitkonstanten von ZnO/MgZnO-Strukturen mit der Schichtdicke variieren [WLS06] [Wei13]. So nimmt die Zeitkonstante von dünnen Schichten (< 20 nm) aufgrund von Quantisierungseffekten ab. Darüber hinaus variieren die Zeitkonstanten mit der Temperatur.

Allgemein wird davon ausgegangen, dass die Zeitkonstante mit steigender Temperatur abnimmt (thermisches Quenching) [KaSp13]. *Van Dijken et al.* und *He et al.* konnten hingegen zeigen, dass die Zeitkonstante im Bereich von -270 bis 27 °C mit steigender Temperatur zunimmt [DMV00] [HYL08]. Dieser Effekt wird als negative thermal quenching bezeichnet und wird darauf zurückgeführt, dass durch die steigende Temperatur, freie Elektronen bandnahe Fehlstellen besetzen können und nicht strahlende Übergänge unterbinden.

Defekt-Lumineszenz

Sauerstoff- und Zinkfehlstellen sowie zusätzliche Sauerstoff- und Zinkatome auf Zwischengitterplätzen führen zur Ausbildung weiterer Energieniveaus innerhalb der Bandlücke. Die strahlenden Übergänge dieser Energieniveaus sind für die Defekt-Lumineszenz im Bereich von ca. 450 bis ca. 700 nm verantwortlich und werden als deep-level-emission bezeichnet [ViSi97] [Ble11]. In der Literatur werden Zeitkonstanten im Bereich von 1 ns bis 10 μ s genannt [KoUc14] [DMV00] [BTF09] [LAM09]. Die Variation ist auch hier auf die Konzentration der Fehlstellen sowie die unterschiedlichen experimentellen Bedingungen zurückzuführen. Die Defekt-Lumineszenz zeigt ein ähnliches Temperaturverhalten wie die Band-Band-Lumineszenz. *Kodama et al.* zeigten eine Zunahme der Zeitkonstanten im Bereich von -196 bis 2 °C, während bei Temperaturen über 27 °C eine Abnahme der Zeitkonstanten eintrat [KoUc14]. Zudem zeigten die Messungen, dass die Abklingzeitkonstante mit der anregenden Wellenlänge variiert.

Dotierung

Durch Dotierung können weitere Energieniveaus innerhalb der Bandlücke entstehen, deren Emissionsbanden über den sichtbaren bis in den infraroten Spektralbereich reichen können. Häufig genutzte Elemente sind Aluminium (Al), Silber (Ag), Kupfer (Cu), Mangan (Mn), Nickel (Ni) sowie seltene Erden [KSY12] [SKH10] [PKC19] [KSM19] [BBP85] [LKM92] [AAS20] [KTN20] [ABP08]. Die Zeitkonstanten dieser Übergänge sind tendenziell länger als die der Band-Band-Lumineszenz, variieren jedoch mit der Konzentration der Dotierung. Da die Literaturwerte stark schwanken, ist es schwierig, den jeweiligen Dotierungen spezifische Zeitkonstanten zuzuordnen.

Synthese

Zur Darstellung von Zinkoxid stehen unterschiedliche Verfahren wie Molekularstrahlepitaxie, Flampyolyse und Sol-Gel-Verfahren zur Verfügung. Das Verfahren hat starken Einfluss auf die Kristallinität und somit auf die Lumineszenzeigenschaften des Zinkoxids. Die Messungen in dieser Arbeit wurden an kommerziell verfügbaren Zinkoxidpartikeln (Fa. *abcr GmbH*, Art.-Nr.: AB117499) durchgeführt,

die nach Angaben des Herstellers flammpyrolytisch nach dem French-Verfahren hergestellt wurden [Abc20]. Weitergehende Informationen zum Verfahren werden in der *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* im Artikel *Inorganic White Pigments* gegeben [Ull00].

3.3.2 Zinksulfid

3.3.2.1 Struktur

Zinksulfid (ZnS) ist eine halbleitende Verbindung aus dem Gruppe-12 Element Zink (Zn) und dem Gruppe-16 Element Schwefel (S). Das Zinksulfid kristallisiert in der Regel in der kubischen Sphalerit-Struktur (Zinkblende) aus. Die hexagonale Wurtzit-Struktur stellt sich erst bei hohen Temperaturen ein. Abbildung 3.17 zeigt die Sphalerit-Struktur.

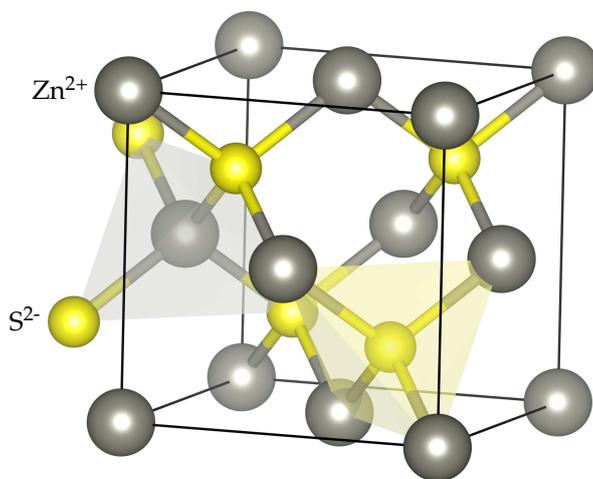


Abbildung 3.17: Zinksulfid in der Sphalerit-Struktur

In der Sphalerit-Struktur ist jedes Zinkatom tetraedrisch von vier Schwefelatomen umgeben. Entsprechend ist jedes Schwefelatom von vier Zinkatomen umgeben. Die Leitungsbandkante wird durch die 4s-Orbitale der Zn^{2+} -Anionen gebildet, die Valenzbandkante durch die 3p-Orbitale der S^{2-} -Kationen. Zinksulfid ist ein direkter Halbleiter, dessen Bandlückenenergie in der Sphalerit-Struktur ca. 3,54 eV beträgt [Buc12] [ViSi97]. In der Wurtzit-Struktur beträgt die Bandlückenenergie 3,91 eV. Kristalline Zinksulfidschichten sind im sichtbaren Spektralbereich transparent. Pulverförmiges Zinksulfid erscheint weiß.

3.3.2.2 Lumineszenz

Reines Zinksulfid zeigt nur schwache Lumineszenzemissionen über den Band-Band-Übergang mit einer Wellenlänge von 317 nm (Wurtzit-Struktur) bzw. 350 nm (Sphalerit-Struktur). Dotierstoffe hingegen können zu zusätzlichen Energieniveaus innerhalb der Bandlücke führen, die ausgeprägte Lumineszenzemission zeigen. Häufig verwendete Dotierstoffe sind Aluminium (Al), Kupfer (Cu), Nickel (Ni) sowie Mangan (Mn), die zu Emissionen im sichtbaren Spektralbereich führen [InUm17] [ZPM13] [PoMa09] [EGA18] [STK08] [FSC12] [CAC10]. Abbildung 3.18 zeigt das Lumineszenzspektrum von mangan-dotiertem Zinksulfid, welches in dieser Arbeit betrachtet wird.

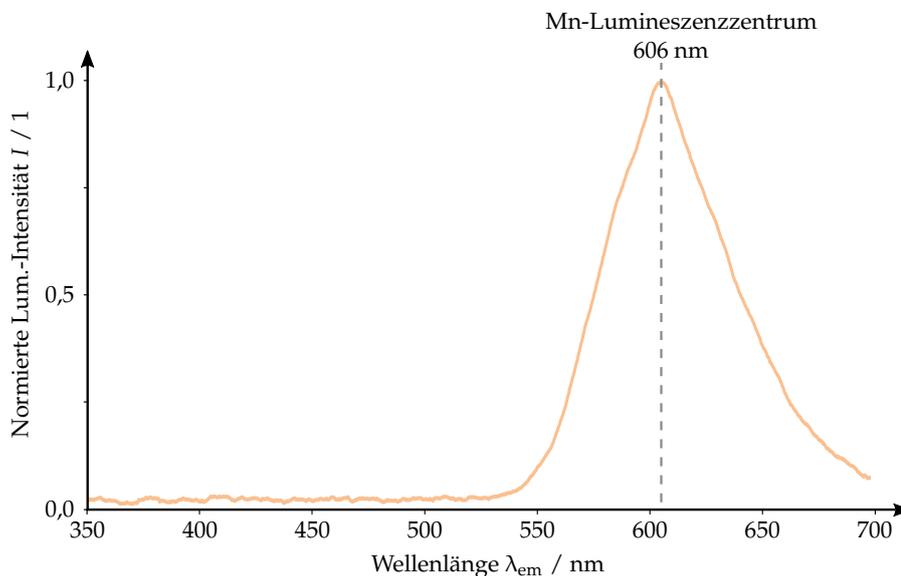


Abbildung 3.18: Lumineszenzemission von mangan-dotiertem Zinksulfid (2,5 mol.%), aufgenommen in einer N₂-Atmosphäre. Die Anregungswellenlänge beträgt 280 nm.

Mangan-Dotierung

In mangan-dotiertem Zinksulfid werden einzelne Zn²⁺-Kationen durch Mn²⁺-Kationen ersetzt. Dies führt zu lokalisierten Lumineszenzzentren innerhalb der Bandlücke, die eine orange Lumineszenzemission im Bereich von ca. 590 bis 610 nm aufweisen [KaSp13] [PrVo51] [RFG71]. Für die Zeitkonstante werden Werte im Bereich von wenigen μs bis zu mehreren ms genannt. Sowohl die Lumineszenzintensität als auch die Zeitkonstante variieren mit der Dotierkonzentration und der Beschaffenheit des Zinksulfids. In der Literatur werden Dotierkonzentrationen im Bereich von 0,1 bis 10,0 mol.% angegeben. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Dotierkonzentration und der maximalen Lumineszenzintensität bzw. der maximalen Zeitkonstanten ist nicht zu erkennen [EGA18] [STK08] [FSC12] [CAC10]. Dies kann

auf die unterschiedlichen Beschaffenheiten der Proben und auf die unterschiedlichen experimentellen Bedingungen zurückgeführt werden. So wurde durch *Kaiser et al.* gezeigt, dass eine zunehmende Anzahl an Gitterdefekten sowohl die Lumineszenzintensität als auch die Abklingzeit verringert [KCG11]. *Vlasenko et al.* zeigten, dass die Lebenszeit der orangen Lumineszenzemission mit zunehmender Mangankonzentration abnimmt [VZK75].

Weiterhin variieren die Lumineszenzintensität und die Zeitkonstante mit der Temperatur. So zeigen Untersuchungen durch *Leslie* und *Allen*, dass die Zeitkonstante der Lumineszenz oberhalb von 27 °C abnimmt (thermisches Quenching) [LeAl81].

Darüber hinaus variiert das Rekombinationsverhalten mit der anregenden Wellenlänge. Untersuchungen durch *B. Selle* zeigen, dass eine Anregung über das Leitungsband zu einem bimolekularen Rekombinationsverhalten führt (indirekte Anregung, vgl. Kapitel 3.1.3) [Sel64]. Eine Anregung in der Nähe der Bandkante sowie eine direkte Anregung der manganbedingten Lumineszenzzentren führt hingegen zu einem einfachen, monomolekularen Rekombinationsverhalten. Als Voraussetzung wird angeführt, dass die Lumineszenzzentren nicht untereinander wechselwirken [Sel64] [RFG71].

Synthese

Die Darstellung von manganotiertem Zinksulfid kann mittels Molekularstrahlepitaxie, durch nasschemische Fällung oder aus der Gasphase erfolgen [Kit08] [ViSi97]. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben wurden mittels nasschemischer Fällung dargestellt. Die Syntheseroute wird in Kapitel 4.1.2 beschrieben.

3.4 Ionosorptionsmodell

Der Einfluss von Gasen auf die Elektronen in halbleitenden Verbindungen kann vereinfacht anhand des Ionosorptionsmodells erläutert werden. Dieses wird häufig im Bereich der Halbleitersensoren angewendet [Mel57] [MaMo89] [Koh89]. Da die Mechanismen aus der leitwertbasierten Sensorik im späteren Verlauf dieser Arbeit in Teilen auf die lumineszenzbasierte Sensorik übertragen werden, werden diese im Folgenden eingeführt.

In halbleitenden Verbindungen wie Zinn- und Zinkoxid führen Defekte wie Sauerstofffehlstellen und Metallatome auf Zwischengitterplätzen zu zusätzlichen Energieniveaus E_D innerhalb der Bandlücke (vgl. Abbildung 3.19).

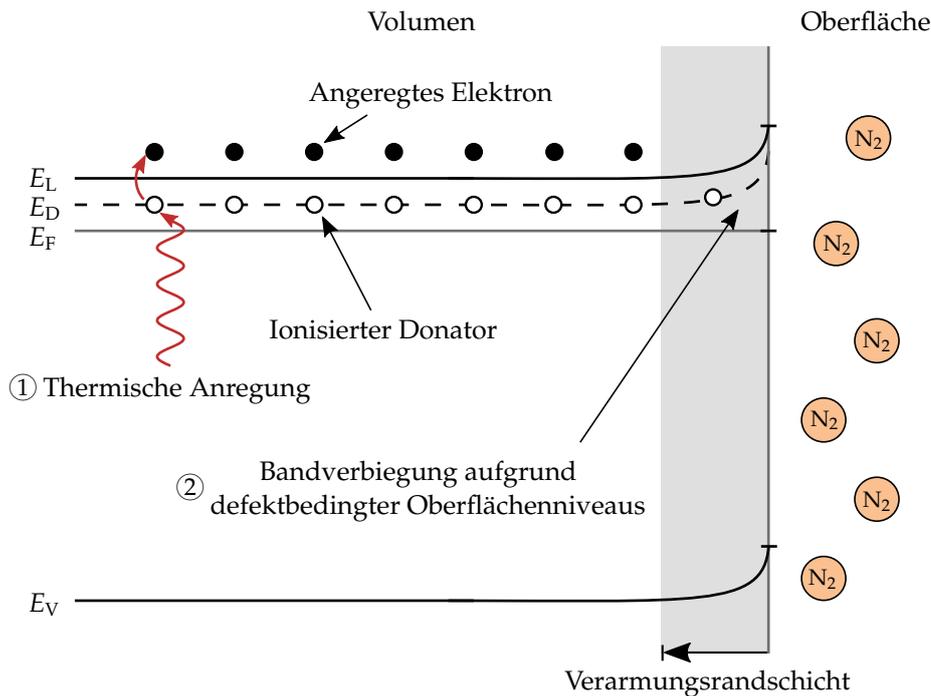


Abbildung 3.19: Thermische Anregung der Donatoren und Bandverbiegung an der Oberfläche aufgrund defektbedingter Oberflächenenergieniveaus nach [MaMo89]

Diese Energieniveaus liegen energetisch dicht unterhalb des Leitungsbandniveaus E_L und fungieren als Donatoren. Das Fermi-Niveau E_F verschiebt sich in diesem Fall zum Leitungsband. In leitwertbasierten Sensoren werden Elektronen thermisch aus den Donatorniveaus in das Leitungsband angeregt, die dann zur Leitfähigkeit beitragen (vgl. Abbildung 3.19 - ①). Dies führt zum intrinsischen n-leitenden Verhalten. Die Konzentration der Sauerstofffehlstellen im Metalloxidgitter steht im thermodynamischen Gleichgewicht zu der Sauerstoffkonzentration der umgebenden Atmosphäre. Dieses Gleichgewicht stellt sich allerdings erst bei höheren Temperaturen ($> 200\text{ °C}$) ein [MaMo89] [Koh89]. Bei Raumtemperatur können die Fehlstellen als quasi statisch betrachtet werden, eine Änderung der Konzentration oder eine fehlstellenbedingte Ionenleitung findet nicht statt. Die Oberfläche des Metalloxids stellt eine Störung der Periodizität des Gitters dar. In Folge dieser Störung bilden sich an der Oberfläche Energieniveaus aus, die als Akzeptoren fungieren und Elektronen binden. Dies führt zu einer Verbiegung der Energieniveaus an der Oberfläche und zur Ausbildung einer Verarmungsrandschicht (vgl. Abbildung 3.19 - ②).

Adsorption von Sauerstoff

Auf der Oberfläche des Halbleiters können Sauerstoffmoleküle adsorbieren. Diese weisen eine hohe Elektronegativität auf, was zur Bildung zusätzlicher Akzeptorniveaus E_{A, O_2} innerhalb der Bandlücke führt (vgl. Abbildung 3.20 - ①).

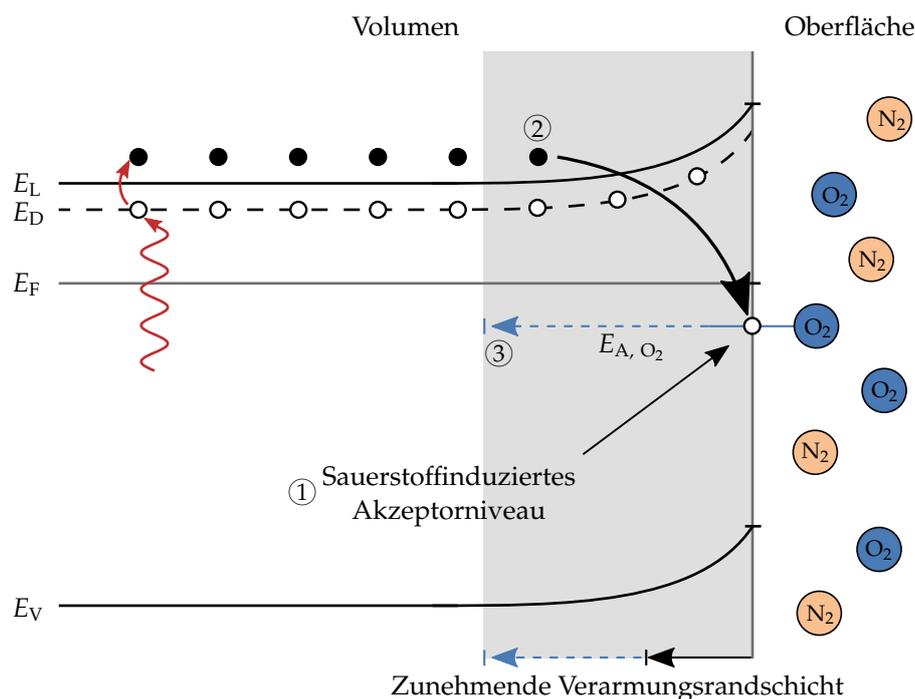


Abbildung 3.20: Adsorption von Sauerstoff auf der Oberfläche und die damit zunehmende Verarmungsrandschicht nach [MaMo89]

Dieser Mechanismus findet bereits bei Raumtemperatur statt. Die Akzeptorniveaus liegen energetisch unterhalb des Fermi-Niveaus und können von delokalisierten Elektronen aus dem Leitungsband besetzt werden (vgl. Abbildung 3.20 - ②). Im Zuge dieser Besetzung geht die Dichte angeregter Elektronen an der Oberfläche des Metalloxids zurück, es bildet sich eine Verarmungsrandschicht aus (vgl. Abbildung 3.20 - ③) und es kommt zu einer Verbiegung der elektronischen Bänder zu höheren Energien. Aufgrund der verringerten Anzahl an delokalisierten Elektronen sinkt das Fermi-Niveau mit steigender Sauerkonzentration ab, maximal jedoch bis auf das Niveau des sauerstoffinduzierten Akzeptorniveaus. Der Leitwert, der mit zunehmender Verarmungsrandschicht abnimmt, wird in leitwertbasierten Sensoren als Sensorgröße ausgewertet.

Reaktion mit reduzierenden Gasen

Bereits oberflächenadsorbierte Sauerstoffmoleküle können mit weiteren Gasen reagieren. So können reduzierende Gase, wie beispielsweise Kohlenstoffmonoxid, mit oberflächenadsorbierten Sauerstoffmolekülen zu Kohlenstoffdioxid reagieren (vgl. Abbildung 3.21 - ①).

Dies verringert die Konzentration an oberflächenadsorbierten Sauerstoffmolekülen und sauerstoffinduzierten Akzeptorniveaus, die Elektronen binden (vgl. Abbildung 3.21 - ②). Die Konzentration an delokalisierten Elektronen steigt, was zur einer Ver-

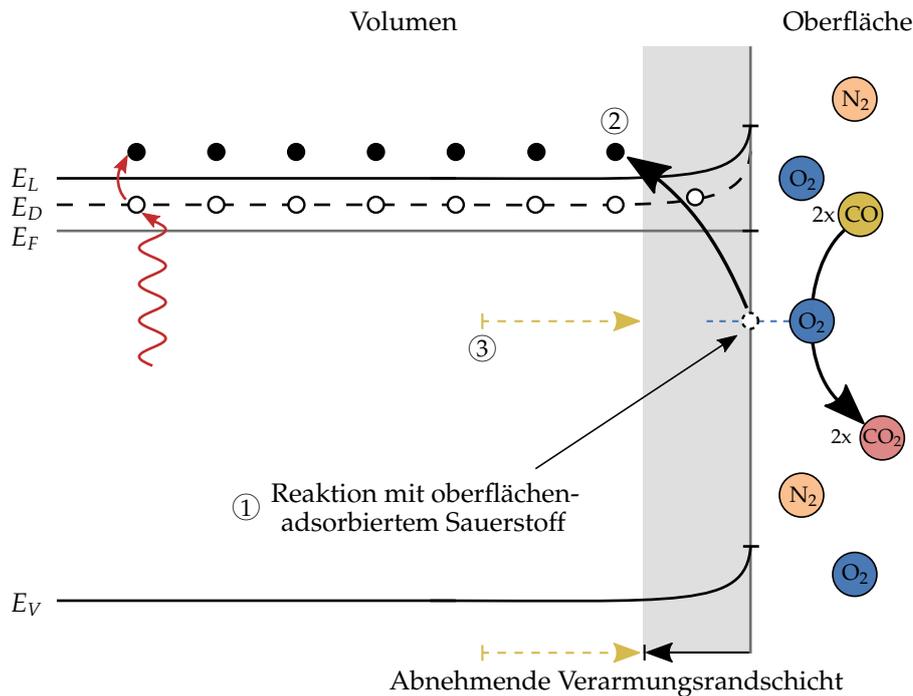


Abbildung 3.21: Reaktion von Kohlenstoffmonoxid mit oberflächenadsorbiertem Sauerstoff zu Kohlenstoffdioxid und die damit abnehmende Verarmungsrandschicht nach [MaMo89]

ringerung der Raumladungszone, einer Erhöhung des Leitwerts und einer Anhebung des Fermi-Niveaus führt (vgl. Abbildung 3.21 - ③).

Die Prozesse sind somit nicht selektiv hinsichtlich einer speziellen Gasspezies, sondern basieren auf einem Oxidations- und Reduktionsprozess [MaMo89]. Das Modell wird häufig genutzt, um den Sensoreffekt von Halbleitersensoren anschaulich zu erläutern. Es berücksichtigt jedoch nur einen Teil der Mechanismen. Einflüsse, beispielsweise durch Feuchte, durch katalytische Effekte basierend auf Dotierungen oder Verunreinigung, durch die Partikelgröße, durch Korn-Korn-Übergänge oder Einflüsse des Substrats werden nicht berücksichtigt.

Darüber hinaus hat die Temperatur einen starken Einfluss auf die Sensorreaktion. So sind die Stöchiometrie im Sensormaterial, die Gasadsorption und -desorption sowie die Diffusion des Gases temperaturabhängig [MaMo89].

4 Experimentelles

4.1 Synthese und Probenpräparation

Die folgenden Abschnitte gehen auf die Synthese und die Präparation der Proben ein. Für die Untersuchungen am Zinkoxid wurden kommerziell verfügbare Zinkoxidpartikel verwendet. Das mangan-dotierte Zinksulfid wurde nasschemisch hergestellt. Eine Übersicht über die verwendeten Chemikalien befindet sich im Anhang A.16.

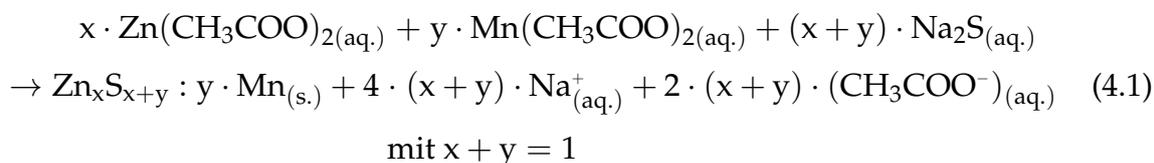
4.1.1 Zinkoxid

Das Zinkoxid wurde über die Firma *abcr GmbH* bezogen [Abc18]. Von den Partikeln wurden 100 mg in 5 ml Isopropanol dispergiert und bei 300 U/min für 30 Minuten gerührt. Anschließend wurden 25 µl der Dispersion mit einer Mikroliterpipette entnommen, auf das Quarzglassubstrat getropft und für 5 Stunden bei 50 °C im Trockenschrank getrocknet. Eine weitere Behandlung erfolgte nicht. Als Substrate wurden Plättchen aus Quarzglas verwendet. Die Abmessungen der Substrate betragen 35,0 x 9,5 x 1,0 mm [Gvb16]. Diese wurden vor der Präparation mit Aceton und Ethanol gewaschen und anschließend für 5 Stunden bei 50 °C im Trockenschrank getrocknet. Ein Foto der präparierten Probe wird im Anhang A.17 in Abbildung A.17.1 gezeigt.

4.1.2 Zinksulfid

Die Zinksulfidproben wurden nasschemisch mit den folgenden Mangankonzentrationen (mol.-%) hergestellt: 0,0 %, 1,0 %, 1,5 %, 2,0 %, 2,5 %, 3,0 %, 5,0 % und 10,0 %. Als Edukte wurden Zink- und Manganacetat verwendet. Natriumsulfid diente als

Fällungsmittel. Basierend auf den Literaturangaben wird von der folgenden Reaktion ausgegangen [EGA18] [PoMa09]:



Die Edukte lagen in wässriger Lösung vor. Durch Zugabe des Natriumsulfids bildeten sich Zinksulfidpartikel, die ausfielen. In der Lösung verblieben Natrium-Kationen und Acetat-Anionen.

Syntheseroute

Abbildung 4.1 zeigt schematisch die Herstellung der Ausgangslösungen und die anschließende Reinigung der ZnS:Mn-Partikel. Die Edukte wurden in Wasser gelöst und eine 1,0 M Zinkacetatlösung, eine 1,0 M Manganacetatlösung sowie eine 1,0 M Natriumsulfidlösung hergestellt (vgl. Abbildung 4.1 - ①). Anschließend wurden entsprechend der oben beschriebenen Reaktionsgleichung Dispersionen mit unterschiedlichen Mangankonzentrationen angesetzt. Dazu wurden jeweils zu 10 ml der Zinkacetatlösung das entsprechende Volumen der Manganacetatlösung gegeben und für 30 Minuten bei 500 U/min gerührt. Anschließend wurde tropfenweise 10 ml der Natriumsulfidlösung zugegeben. In dem Moment, in dem das Natriumsulfid zugegeben wurde, ging die zuvor klare Lösung in eine weiße, milchige Dispersion über. Dispersionen mit hohem Mangananteil zeigten einen leicht rötlichen Schimmer. Nachdem die gesamte Natriumsulfidlösung zugegeben wurde, wurden die Partikel für weitere 30 Minuten mit 300 U/min gerührt (vgl. Abbildung 4.1 - ②).

Da die Dispersionen noch Acetat- und Natriumrückstände aufweisen, mussten die Partikel von den Rückständen getrennt werden. Dazu wurde die Dispersion in Zentrifugenröhrchen transferiert, mit Wasser auf ein Volumen von 50 ml aufgefüllt und für 60 Minuten bei 1000 U/min gerührt. Anschließend wurden die Proben für 60 Minuten bei 4000 U/min zentrifugiert und die überstehende Waschlösung dekantiert. Dieser Waschprozess wurde insgesamt dreimal durchgeführt. (vgl. Abbildung 4.1 - ③)

Nach dem letzten Waschdurchgang wurde die überstehende Lösung dekantiert und 500 mg der feuchten Partikel in 5 ml Isopropanol dispergiert (vgl. Abbildung 4.1 - ④). Für die Proben wurden jeweils 25 μl der Dispersion mit einer Mikroliterpipette auf ein Quarzglassubstrat getropft. Die Proben wurden anschließend für 5 Stunden bei 50 °C im Trockenschrank getrocknet. Die Substrate wurden vor der Präparation

mit Aceton und Ethanol gewaschen und für 5 Stunden bei 50 °C im Trockenschrank getrocknet. Fotos der Proben werden im Anhang A.17 in den Abbildungen A.17.1 und A.17.2 gezeigt.

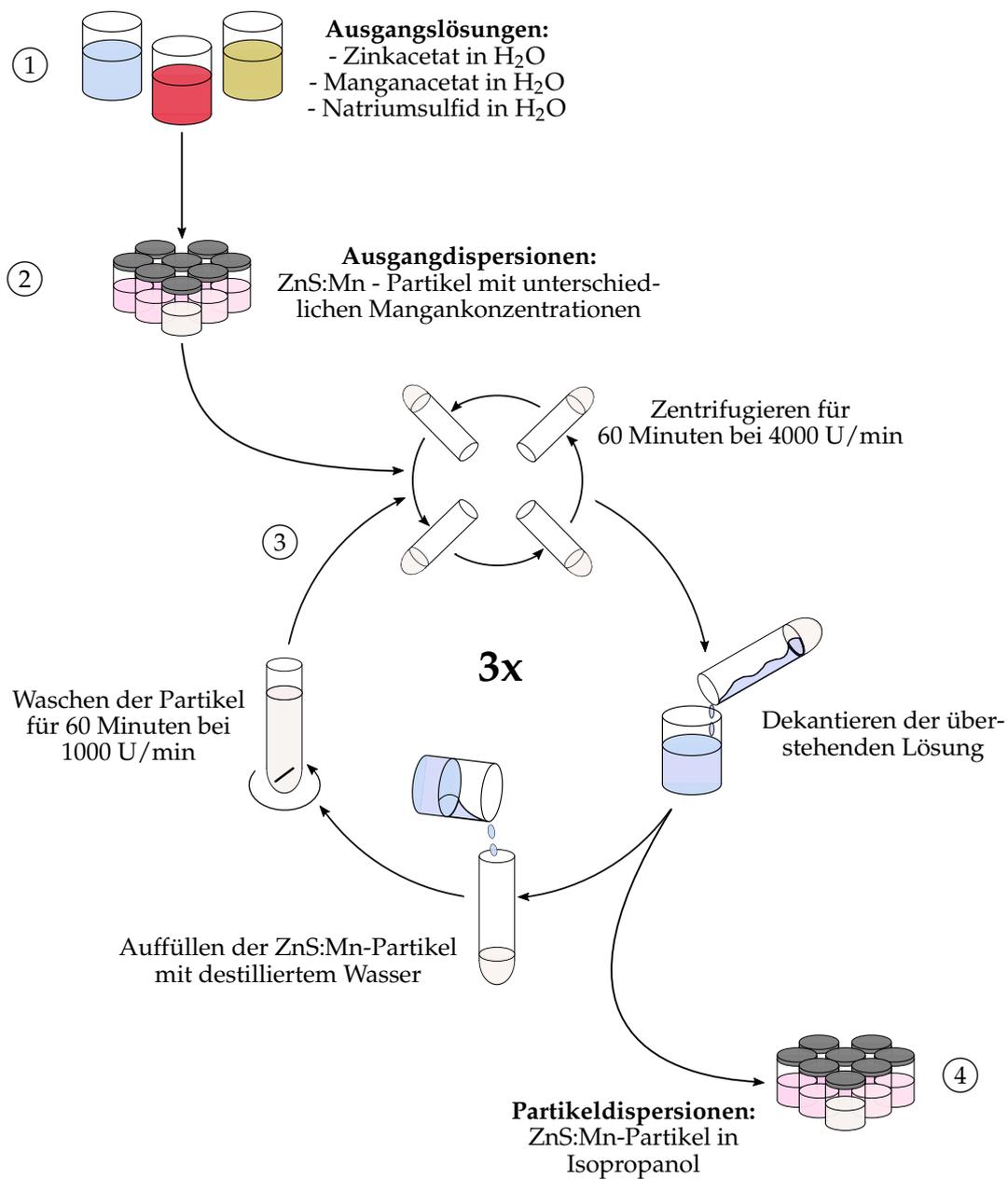


Abbildung 4.1: Syntheseroute von mangandotierten Zinksulfidpartikeln

4.2 Eigene Messaufbauten

Im Rahmen dieser Arbeit wurden mehrere eigene Messzellen und Messaufbauten entwickelt, wobei einzelne Modifikationen Gegenstand von studentischen Projekten waren (vgl. Anhang A.1). In Kapitel 4.2.1 wird zunächst die Messzelle zur Gasbe-
probung beschrieben, die sowohl in den eigenen Messaufbauten als auch in den kommerziell verfügbaren Lumineszenzspektrometern eingesetzt werden kann. Anschließend werden zwei Messaufbauten vorgestellt, mit denen die in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse erzielt wurden.

Der in Kapitel 4.2.2 vorgestellte Aufbau wurde für die zeitaufgelösten Lumineszenz-
messungen bei konstanter und impulsförmiger Anregung verwendet. Aufgrund der schwachen Lumineszenzemission und der äußerst kurzen Abklingzeit kann dieser Aufbau jedoch nicht für die Messungen bei impulsförmiger Anregung des Zinkoxids verwendet werden. Um die kleinen Abklingzeitkonstanten im Bereich weniger Nanosekunden zu untersuchen, wurde für die Messungen am Zinkoxid ein zweiter Messaufbau entwickelt. Dieser wird in Kapitel 4.2.3 vorgestellt und arbeitet nach dem Prinzip der zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung (vgl. Kapitel 3.2.2.1).

4.2.1 Messzelle zur Gasbe- probung

Die Messzelle basiert auf einer Standard-Laborküvette (Fa. Carl-Roth: EXP3.1), des-
sen Fenster transparent für Wellenlängen oberhalb von 230 nm sind. Die Küvette wird normalerweise zur Lumineszenzmessung an Lösungen und Dispersionen ver-
wendet [Bra16]. Im Rahmen der hier vorgestellten Untersuchungen wird die Küvette als Gasmesszelle für Feststoffproben verwendet. Für diesen Zweck wurden entspre-
chende Küvetteneinsätze entworfen.

Küvetteneinsatz und Quarzglassubstrat

Der Großteil der Messungen wurde mit den in Abbildung 4.2 dargestellten Küvet-
teneinsätzen vorgenommen, welche aus Polyoxymethylen (POM) gefräst wurden.

Der Küvetteneinsatz richtet die Probe auf dem Quarzglassubstrat zu den optischen
Komponenten aus. Über die Anschlüsse an der Oberseite kann die Probe mit Prüfga-
sen beaufschlagt werden. Das Restvolumen innerhalb der Küvette beträgt ca. 2,8 der
ursprünglichen 4,5 ml.

In Lumineszenzspektrometern stehen die Anregungs- und Detektoreinheit in der Re-
gel in einem Winkel von 90° zueinander. Die anregende Strahlung trifft in einer Höhe

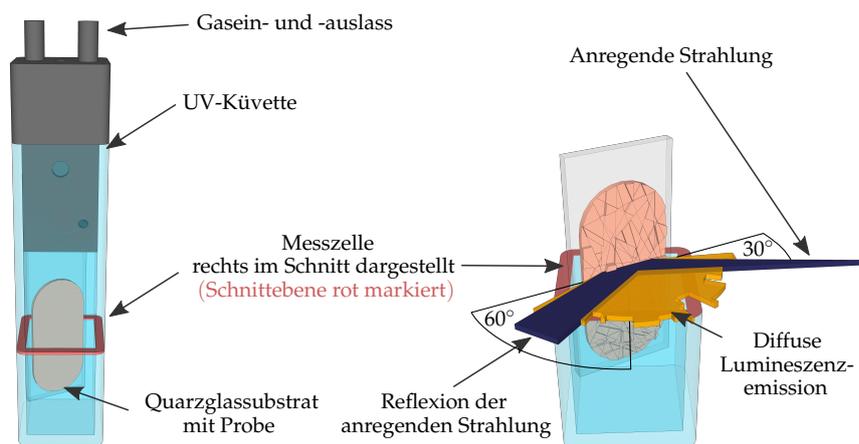


Abbildung 4.2: Schematischer Aufbau der Messzelle. Links: Probe auf einem Quarzglassubstrat, montiert im Küvetteneinsatz. Rechts: Schnitt durch die Messzelle zur Darstellung der Ausrichtung des Substrats.

von ca. 15 mm auf die Küvette (vgl. Abbildung 4.2 - Rechts). Der Küvetteneinsatz wurde so konstruiert, dass die anregende Strahlung unter einem Winkel von 30° zur Substratoberfläche auf die Probe trifft, der Detektor steht in einem Winkel von 60° zur Probe. Wenn vereinfachend davon ausgegangen wird, dass der nicht absorbierte Teil der anregenden Strahlung unter dem gleichen Winkel reflektiert wird, tritt dieser Anteil seitlich aus der Küvette aus. Auf diese Weise soll der Anteil der reflektierten Strahlung, die den Detektor trifft, minimiert werden. Da es sich bei den in dieser Arbeit untersuchten Proben um Partikel handelt, wird davon ausgegangen, dass die Lumineszenz nicht gerichtet, sondern diffus austritt. Den Detektor erreicht somit immer ein Teil der emittierten Lumineszenz. Ein Foto der Messzelle wird im Anhang A.17 in Abbildung A.17.1 gezeigt.

Beheizbarer Küvetteneinsatz

Für Messungen bei variierender Temperatur wurde ein Küvetteneinsatz gefertigt, bei dem die Probe über ein keramisches Heizelement beheizt werden kann (vgl. Abbildung 4.3 - Links) [Hal20]. Diese Küvetteneinsätze wurden mit einem 3D-Drucker aus einem temperaturbeständigen Kunststoff gedruckt [Key19] [Key20]. Die Temperatur des keramischen Heizelements kann durch die angelegte Spannung mit einem Labornetzteil eingestellt werden [Con18]. Zur Überwachung der Temperatur wurde hinter dem Heizelement ein Typ-K Thermoelement angebracht [The19]. Die Anschlussdrähte des Heizelements sowie das Thermoelement wurden nach oben durch den Küvetteneinsatz ausgeführt. Die Temperaturen der Proben wurden in einem Bereich von 20 bis 65°C variiert. Die Proben-temperatur sowie die Gaskonzentration am Ausgang der Messzelle wurden mit einem Gasanalysegerät, welches elektrochemische Sensoren verwendet, überwacht [Woe20].

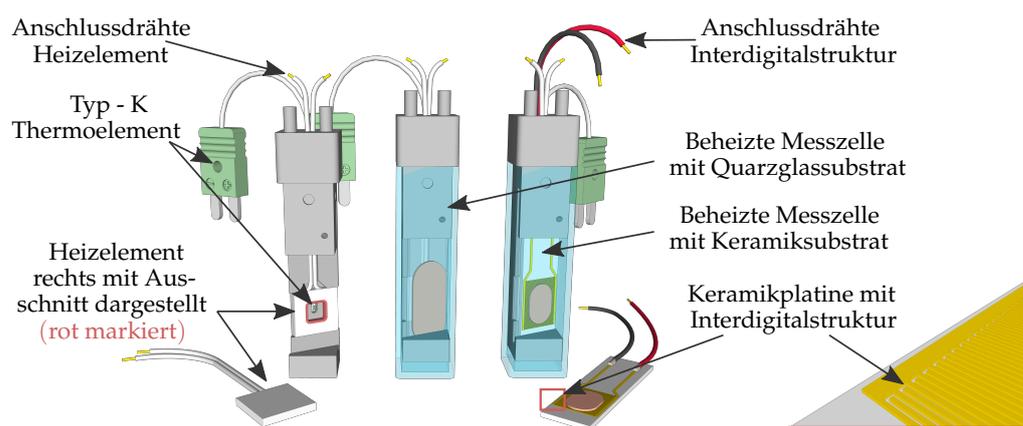


Abbildung 4.3: Schematischer Aufbau der beheizten Messzelle mit unterschiedlichen Substraten. Die Darstellung der Interdigitalstruktur ist nicht maßstabsgetreu.

Interdigitalstruktur

Zur simultanen Messung des Leitwerts wurden Probenträger aus Keramik (Al_2O_3) konstruiert, auf deren Oberfläche eine Interdigitalstruktur aus Kupfer aufgebracht ist (vgl. Abbildung 4.3 - Rechts) [Kau17]. Diese besteht aus zwei Elektrodenkämmen, die ineinander greifen, sich jedoch nicht berühren. Die Kupferbahnen sind $18\ \mu\text{m}$ stark, $50\ \mu\text{m}$ breit und in einem Abstand von $50\ \mu\text{m}$ zueinander angebracht. Die Abmessung der Struktur beträgt ca. $8 \times 11\ \text{mm}$. Die Oberfläche der Elektroden ist mit chemisch Gold (ENIG - Electroless Nickel Immersion Gold), einem Überzug aus Nickel (Ni) und Gold (Au), beschichtet, der die Leiterbahnen vor Oxidation schützt. Die äußeren Abmessungen des Keramiksubstrats entsprechen denen des Quarzglas-substrats mit $35,0 \times 9,5 \times 1,0\ \text{mm}$.

Gasmischanlage

Die Sauerstoffkonzentration innerhalb der Messzelle wurde mit einer rechnergesteuerten Gasmischanlage eingestellt und auf einen Volumenstrom von $100\ \frac{\text{ml}}{\text{min}}$ geregelt. In der Gasmischanlage wird der Volumenstrom mit Massenflussreglern eingestellt [Bro18]. Als Ausgangsgase dienen Stickstoff (N_2) sowie synthetische Luft ($20\ \text{Vol-\% O}_2$ in N_2) [Lin15] [Lin17].

4.2.2 Messaufbau zur zeitaufgelösten Lumineszenzmessung

Im Folgenden wird der Messaufbau vorgestellt, mit dem die Lumineszenzmessungen am Zinkoxid bei konstanter Anregung sowie die Lumineszenzmessungen am mangandotierten Zinksulfid bei konstanter und impulsförmiger Anregung vorgenommen wurden. Aufgrund der unterschiedlichen Lumineszenzcharakteristik des Zinkoxids und des mangandotierten Zinksulfids müssen die Messungen mit angepassten Kombinationen aus Lichtquellen und Filtern vorgenommen werden. Der Messaufbau ist entsprechend modular aufgebaut. Eine Übersicht über die Konfigurationen wird in Tabelle 4.1 gegeben, auf die im weiteren Verlauf dieser Arbeit verwiesen wird.

Tabelle 4.1: Konfigurationen des Messaufbaus zur zeitaufgelösten Lumineszenzmessung

Nr.	Untersuchte Verbindung	Lichtquelle	Bandpass Anregungsseite	Langpass Detektorseite
①	ZnO	280 nm [Las17] 3 mW <i>Laser 2000</i> <i>OPTAN-280-BL</i>	280 nm [Edm17-1] ± 5 nm, $OD \geq 4$ <i>Edmund Optics</i> # 35-874	350 nm [Edm17-3] $OD \geq 4$ <i>Edmund Optics</i> # 34-298
②	ZnS:Mn Indirekte Anregung	280 nm [Las17] 3 mW <i>Laser 2000</i> <i>OPTAN-280-BL</i>	280 nm [Edm17-1] ± 5 nm, $OD \geq 4$ <i>Edmund Optics</i> # 35-874	400 nm [Edm17-4] $OD \geq 4$ <i>Edmund Optics</i> # 62-974
③	ZnS:Mn Direkte Anregung	355 nm [Roi17] 2.1 mW <i>Roithner Laser</i> <i>XSL-355-5ER6</i>	340 nm [Edm17-2] ± 13 nm, $OD \geq 4$ <i>Edmund Optics</i> # 84-076	400 nm [Edm17-4] $OD \geq 4$ <i>Edmund Optics</i> # 62-974

Bei den verwendeten optischen Filtern wurde auf eine möglichst hohe optische Dichte OD geachtet. Diese ist ein Maß für die Güte des Filters und ermöglicht es, auf den prozentualen Anteil der Energie $T_{\%}$ zu schließen, die der Filter im blockierten Wellenlängenbereich transmittiert (vgl. Gleichung 4.2).

$$T_{\%} = 10^{-OD} \cdot 100 \% \quad (4.2)$$

Filter mit hoher optischer Dichte bestehen in der Regel aus einer Vielzahl abgestimmter absorbierender bzw. reflektierender Schichten und weisen im Vergleich zu einfachen Farbfiltern nur geringe Autolumineszenzmissionen und äußerst steilflankige Transmissionsverläufe auf [Neu14] [VaBe13]. Linsen zur Fokussierung der Anregung oder zur Bündelung des Emissionssignals wurden nicht verwendet, da Versuche gezeigt haben, dass diese einen hohen Anteil des Nutzsignals absorbieren und dieser Nachteil den Nutzen überwiegt.

4.2.2.1 Konstante Anregung

Die Abbildungen 4.4 und 4.5 zeigen den Messaufbau zur Lumineszenzmessung bei konstanter Anregung als Schnittzeichnung und als Blockschaltbild. Der Küvettenhalter wurde aus Aluminium (Al) gefertigt. Dieser zentriert die Messzelle und richtet die Anregungs- und Detektoreinheit zur Probe aus. Die Komponenten der Anregungs- und Detektoreinheit werden auf Einsätze montiert, welche mit Schrauben am Küvettenhalter befestigt werden können. Fotos des Messaufbaus und der Einsätze werden im Anhang A.17 in den Abbildungen A.17.1 bis A.17.8 gezeigt.

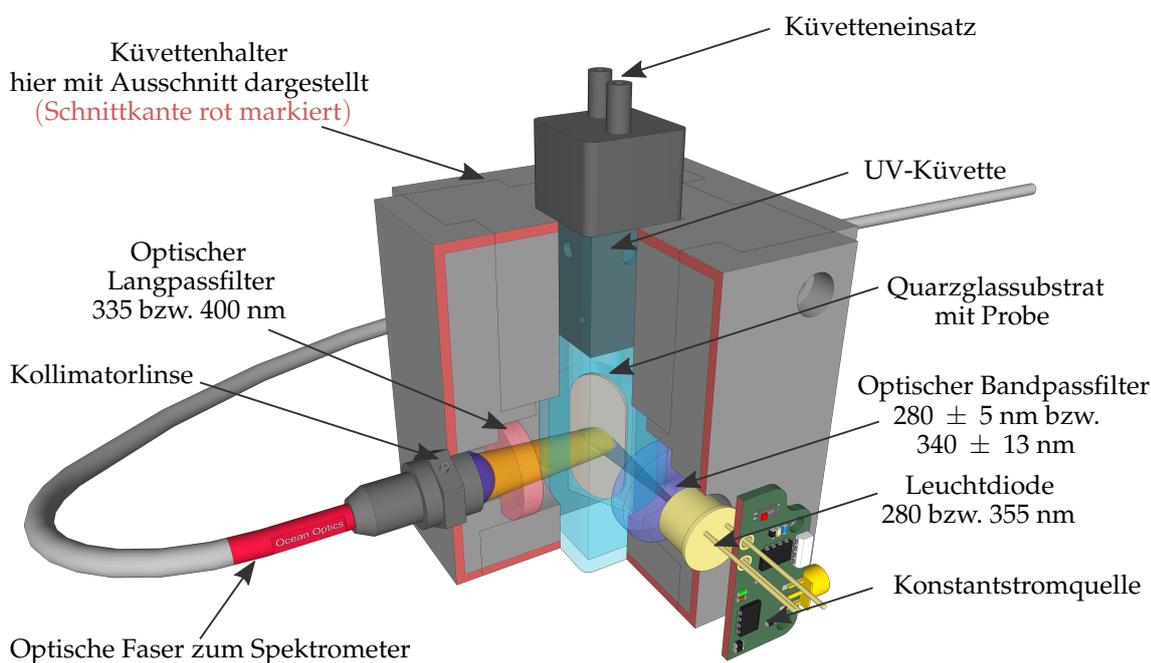


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung des Messaufbaus zur zeitaufgelösten Lumineszenzmessung bei konstanter Anregung

Auf der Anregungsseite ist eine Leuchtdiode fixiert, deren Strom durch eine einstellbare Konstantstromquelle geregelt wird. Zwischen der Leuchtdiode und der Probe ist ein optischer Bandpassfilter positioniert. Dieser soll das Spektrum der anregenden Leuchtdiode auf einen schmalen Wellenlängenbereich begrenzen. Vorabmessungen haben gezeigt, dass die verwendeten Leuchtdioden, auch wenn diese einen schmalbandigen Emissionspeak im UV-Bereich aufweisen, einen geringen Anteil im sichtbaren Spektralbereich emittieren. Dieser geringe Anteil würde ausreichen, um das Lumineszenzsignal signifikant zu überlagern. Auf der Detektorseite befindet sich ein optischer Langpassfilter, der den reflektierten Anteil der anregenden Strahlung blockiert und das von der Probe emittierte Lumineszenzsignal transmittiert. Dahinter befindet sich eine Kollimatorlinse, welche das Lumineszenzsignal

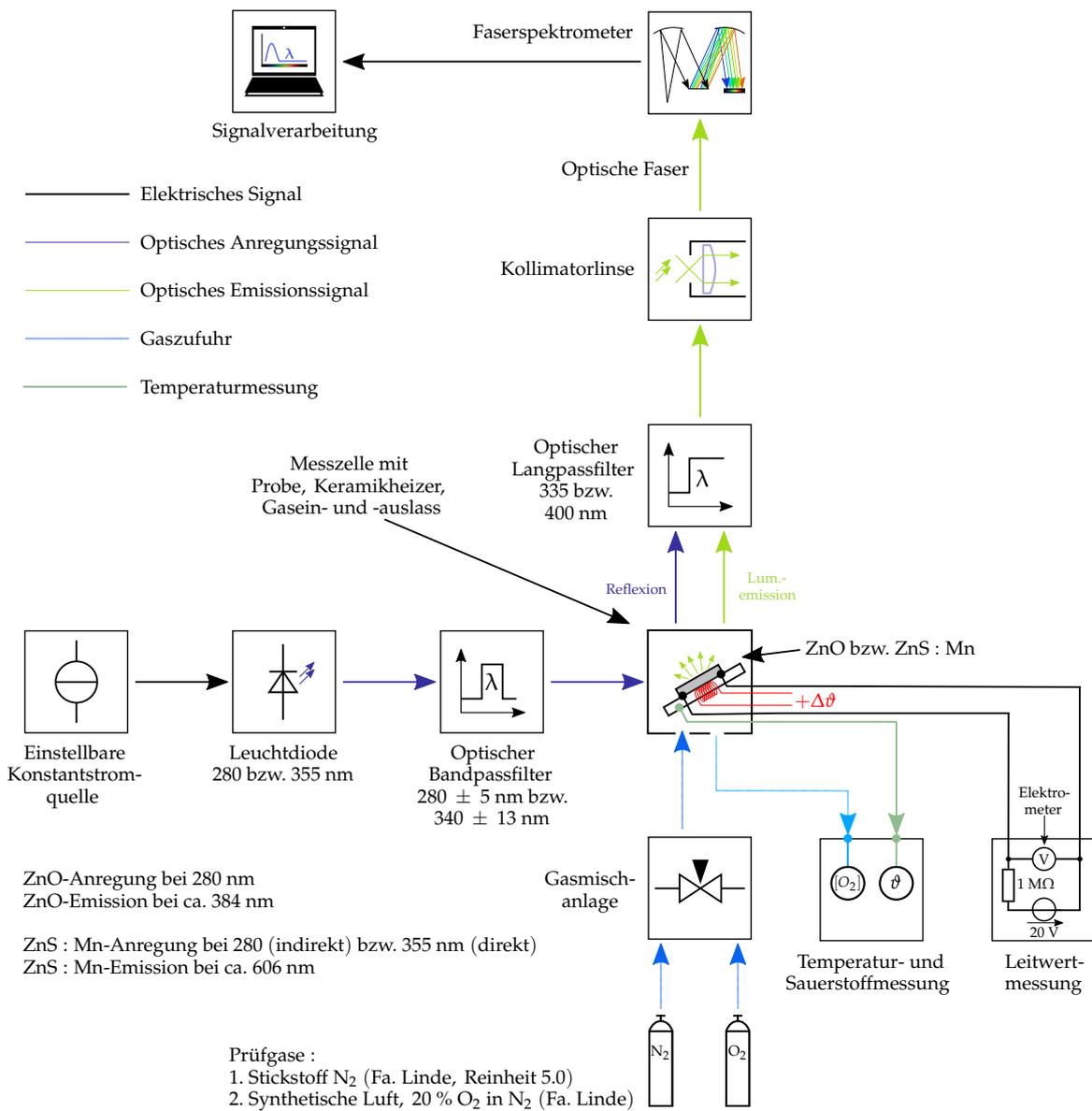


Abbildung 4.5: Blockschaltbild des Messaufbaus zur zeitaufgelösten Lumineszenzmessung bei konstanter Anregung. Dieser Aufbau wurde für die Messungen an Zinkoxid und an manganotiertem Zinksulfid verwendet. Dargestellt sind die Signalwege. Die Spannungsversorgungen der Baugruppen werden nicht gezeigt.

in eine optische Faser einkoppelt und an ein Lumineszenzspektrometer vom Typ FLAME-S des Herstellers *Ocean Optics B.V.* leitet [Oce14] [Oce15] [Oce17]. In diesem wird die Strahlung mit einem optischen Gitter in seine spektralen Anteile aufgeteilt und mittels einer CCD-Zeile erfasst. Die Aufzeichnung der Lumineszenzspektren erfolgt mit der Software desselben Herstellers [Oce13].

Bei simultanen Leitwertmessungen wurde die Interdigitalstruktur in Reihe mit einem $1\text{ M}\Omega$ Widerstand und einer konstanten Spannung von 20 V betrieben. Der Spannungsabfall über der Interdigitalstruktur wurde mit einem *Keithley 6514* Elektrometer gemessen, siehe Abbildung 4.5 [Key04].

4.2.2.2 Impulsförmige Anregung

Im Folgenden wird auf die Konfiguration des Aufbaus zur Lumineszenzmessung bei impulsförmiger Anregung eingegangen. Die Abbildungen 4.6 und 4.7 zeigen die Anordnung der Komponenten in einer Schnittzeichnung und in einem Blockschaltbild. Fotos des Aufbaus werden im Anhang A.17 in den Abbildungen A.17.3 bis A.17.8 gezeigt.

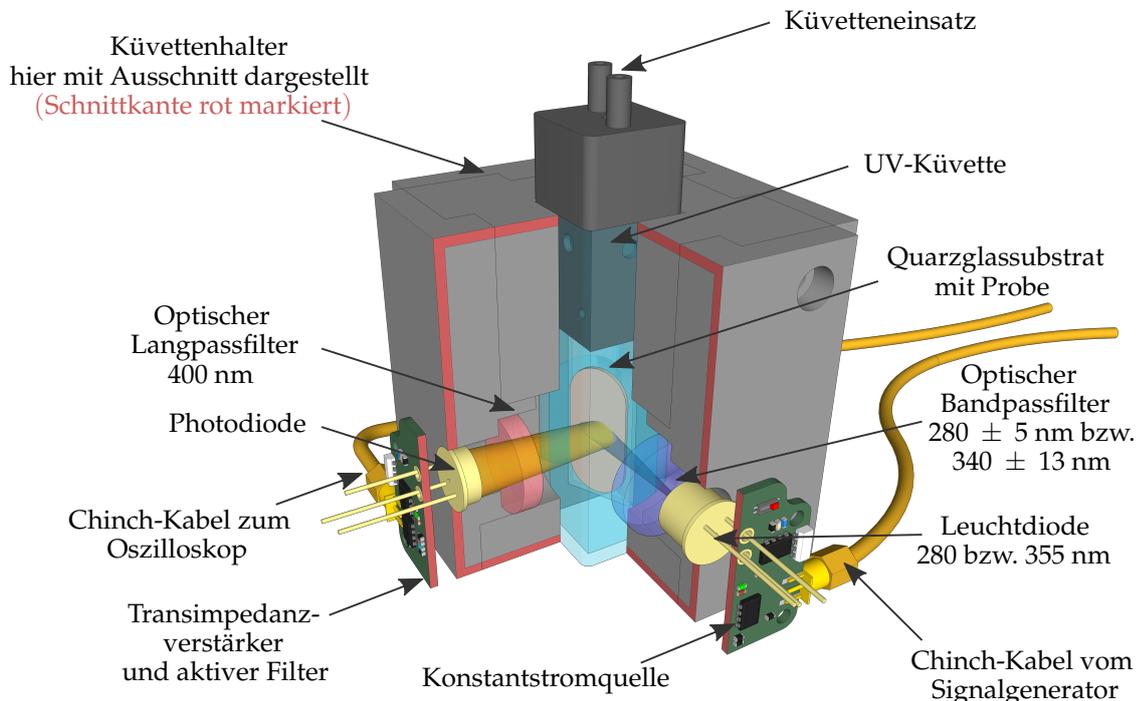


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung des Messaufbaus zur zeitaufgelösten Lumineszenzmessung bei impulsförmiger Anregung

Für die Messungen bei impulsförmiger Anregung an mangandotiertem Zinksulfid wurde anstelle des Spektrometers eine eigene Detektoreinheit eingesetzt, mit der

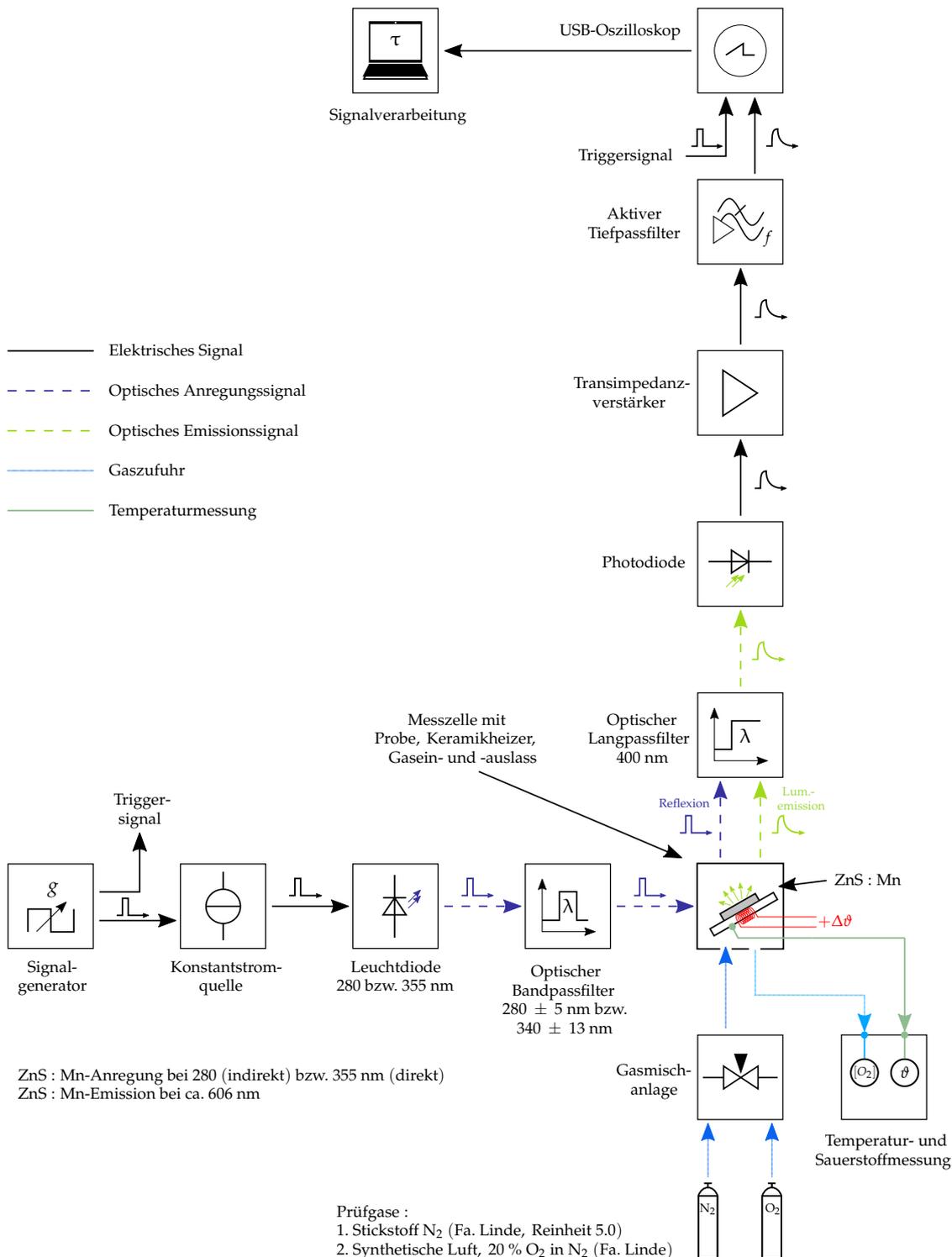


Abbildung 4.7: Blockschaltbild des Messaufbaus zur zeitaufgelösten Lumineszenzmessung bei impulsförmiger Anregung. Dieser Aufbau wurde für die Messungen an mangan-dotiertem Zinksulfid verwendet. Dargestellt sind die Signalwege. Die Spannungsversorgungen der Baugruppen werden nicht gezeigt.

die abklingende Lumineszenz erfasst werden kann. Der Strom durch die anregende Leuchtdiode folgt in diesem Fall einem Signalverlauf, der durch einen Signalgenerator vom Typ DS345 des Herstellers *Stanford Research Systems* vorgegeben wird [Sta15]. Die Anregung erfolgt rechteckförmig mit einer Frequenz von 50 Hz und einem Puls-Pausenverhältnis von 50 %. Auf der Detektorseite wird der zeitliche Verlauf des Lumineszenzsignals mit einer Photodiode erfasst. Um schwache Lumineszenzemissionen zu erfassen, ist eine möglichst hohe Empfindlichkeit der Photodiode von Vorteil. Eine hohe Empfindlichkeit wird durch eine entsprechend große sensitive Fläche erreicht, die jedoch mit erhöhten parasitären Kapazitäten einhergeht und das dynamische Verhalten einschränkt. Der Wunsch nach einer möglichst hohen Empfindlichkeit, bei gleichzeitig hoher Dynamik, ist somit widersprüchlich. Für die Messungen in dieser Arbeit wurde eine Silizium-Pin-Photodiode vom Typ *S1223-01* des Herstellers *Hamamatsu Photonics K.K.* verwendet [Ham16]. Die aktive Fläche misst $3,6 \text{ mm} \times 3,6 \text{ mm}$ bzw. $12,96 \text{ mm}^2$. Beim Emissionsmaximum des mangandotierten Zinksulfids mit 606 nm beträgt die Empfindlichkeit $0,4 \frac{\text{A}}{\text{W}}$. Die Anschlusskapazität der Photodiode wird mit 12 pF angegeben. Der Photostrom wird mit einem Transimpedanzverstärker verstärkt. Der Verstärkungsfaktor beträgt $150 \cdot 10^3 \frac{\text{V}}{\text{A}}$. Nachgeschaltet befindet sich ein aktiver Tiefpassfilter mit einem Verstärkungsfaktor von -100 und einer Grenzfrequenz von 530 kHz. Sowohl das abklingende Lumineszenzsignal am Ausgang des aktiven Bandpassfilters als auch das Anregungssignal vom Signalgenerator wurden mit einem digitalen USB-Oszilloskop vom Typ 4262 des Herstellers *Pico Technology Limited* erfasst [PiSc19]. Die Aufzeichnung der Signale erfolgt mit der Software *PicoScope 6* [PiSc20].

4.2.3 Messaufbau zur zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung

Aufgrund der schwachen Lumineszenzemission des Zinkoxids und der äußerst kleinen Abklingzeitkonstanten im Bereich weniger Nanosekunden wurde für die Untersuchungen am Zinkoxid ein eigener Messaufbau realisiert, der nach dem Messprinzip der zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung arbeitet. Prinzipbedingt ist dieses Verfahren äußerst empfindlich, siehe auch Kapitel 3.2.2.1. Abbildung 4.8 und 4.9 zeigen den eigenen Aufbau in einem Schnittbild und in einem Blockschaltbild. Fotos des Messaufbaus werden im Anhang A.17 in den Abbildungen A.17.9 bis A.17.14 gezeigt.

Die Messzelle wird von einem eigens entwickelten Küvettenhalter auf einer Justageplattform des Herstellers *Thorlabs GmbH* vom Typ *MS3-M* gehalten [Tho18]. Dieser

richtet die Messzelle zur anregenden Lichtquelle und dem Detektor aus. Lichtquelle und Detektor stehen auch hier in einem Winkel von 90° zueinander.

Als Lichtquelle wurde ein gepulster UV-Laser vom Typ *VisUV* des Herstellers *PicoQuant GmbH* verwendet, der drei unterschiedliche Laserlinien bei 266, 355 und 532 nm bietet [Pic20]. Für die Anregung des Zinkoxids wurde die Laserlinie bei 266 nm verwendet. Die Lichtquelle verfügt über einen internen Oszillator mit einer Grundfrequenz von 80 MHz, welche über einem Teiler reduziert werden kann. Die Messungen in dieser Arbeit wurden mit einer Anregungsfrequenz (Impulsfolgefrequenz) von 5 MHz vorgenommen, die Periodendauer beträgt somit 200 ns. Die mittlere zeitliche Impulsbreite des Anregungsimpulses wird mit 76 ps angegeben. Die mittlere optische Leistung beträgt bei dieser Anregungsfrequenz ca. 265 μ W. Diese Leistung wurde mit einem Leistungsmessgerät vom Typ *PM400* und einem Detektor vom Typ *S130VC* des Herstellers *Thorlabs GmbH* ermittelt [Tho17-1]. Die mittlere spektrale Peakbreite des 266 nm Lasers wird mit 0,81 nm angegeben. Eine Lumineszenzemission im sichtbaren Bereich findet nicht statt, sodass auf der Anregungsseite auf einen entsprechenden Filter zur Begrenzung des Spektrums der Anregung verzichtet werden kann.

Auf der Detektorseite wurde ein Avalanche-Photodetektor des Herstellers *PicoQuant GmbH* vom Typ *SPAD MPD-5CTC* verwendet [Pic18]. Zwischen der Probe und dem Detektor wurde ein optischer Bandpassfilter positioniert. Dieser soll die reflektierten Anteile der anregenden Laserwellenlänge blockieren und nur die Lumineszenzemission des Band-Band-Übergangs im Bereich von 350 bis 450 nm durchlassen [Edm17-5]. Montiert wurde der Filter in einem Cage-System des Herstellers *Thorlabs GmbH* [Tho17-2]. Küvettenhalter und Detektoreinheit wurden mit einem optischen Gehäuse abgeschottet [Tho17-3].

Die Zeitdauer zwischen dem anregenden Impuls und dem ersten detektierten Photon wurde mit einem TCSPC-Modul (*Fa. PicoQuant GmbH, Typ: PicoHarp 300*) ermittelt [Pic15]. Dieses Modul erhält das Triggersignal der Lichtquelle. Anschließend wird die Zeitdauer zwischen diesem Triggersignal und dem Signal des Photodetektors ermittelt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden für eine Messung die detektierten Ereignisse über einen Zeitraum von 10 Minuten integriert und anschließend der Mittelwert aus sechs Einzelmessungen gebildet. Für die Aufzeichnung der Messung wurde die Software des Herstellers verwendet [Pic15].

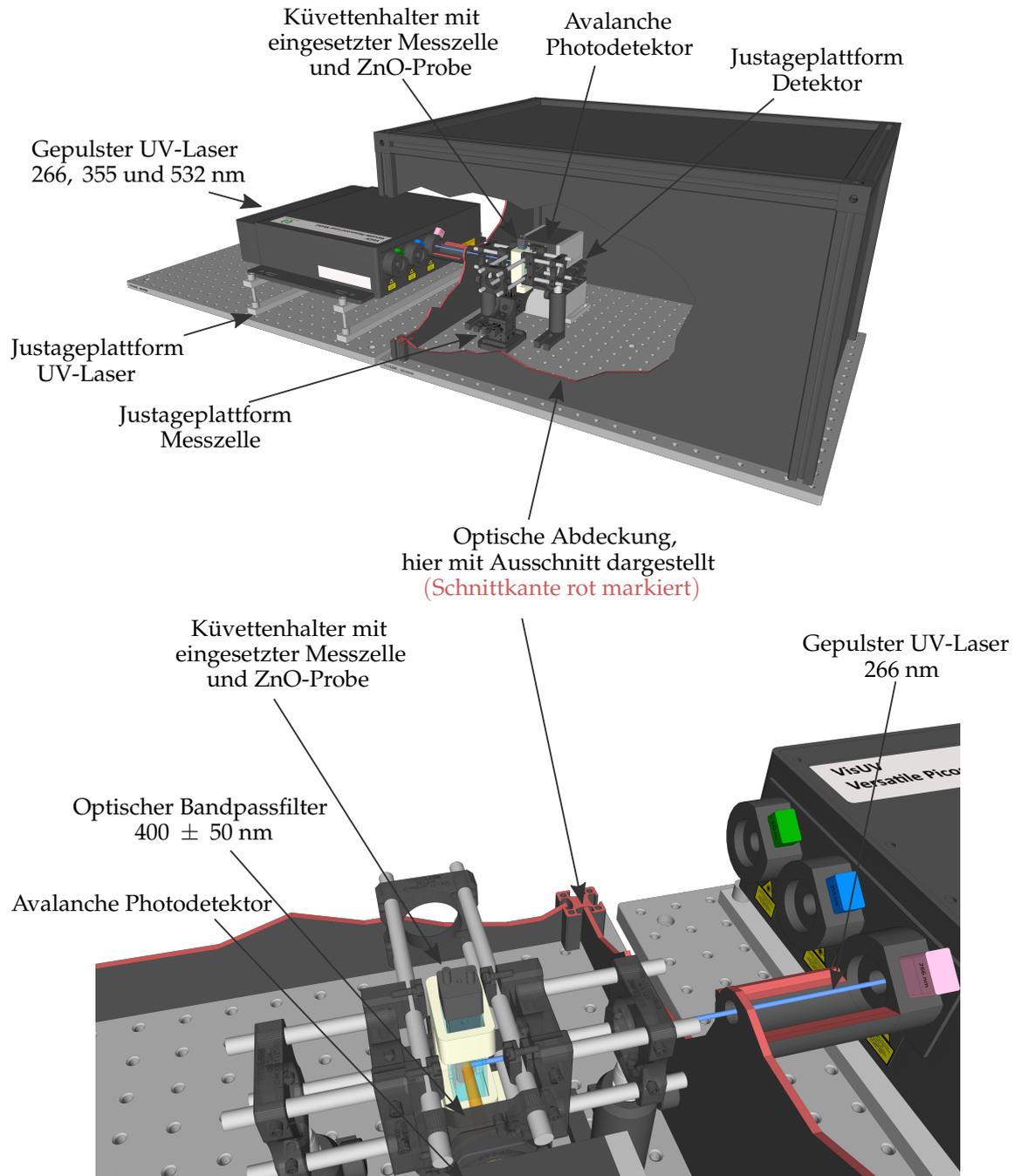


Abbildung 4.8: Schematische Darstellung des Messaufbaus zur zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung. Oben: Gesamter Aufbau. Der gepulste UV-Laser befindet sich außerhalb der optischen Abdeckung. Die Messzelle und die Detektoreinheit befinden sich innerhalb der optischen Abdeckung. Unten: Strahlengang innerhalb der optischen Abdeckung.

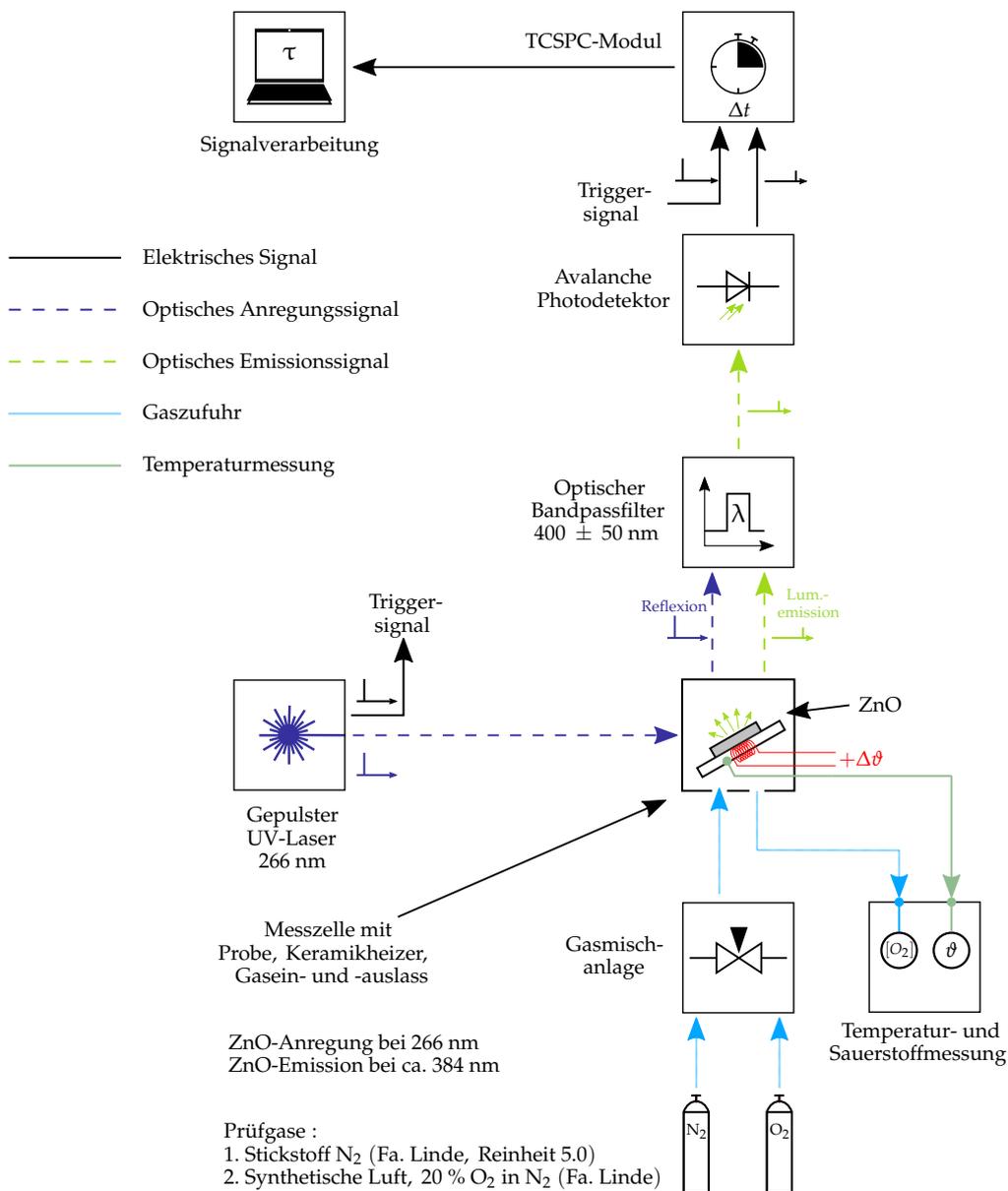


Abbildung 4.9: Blockschaftbild des Messaufbaus zur zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung. Dargestellt sind die Signalwege. Die Spannungsversorgungen der Baugruppen werden nicht gezeigt.

4.3 Ergänzende Lumineszenzmessung

Ergänzend zu den Untersuchungen mit den eigenen Messaufbauten wurden am Department Chemie der Universität Paderborn Messungen mit einem Fluoreszenzspektrometer des Herstellers *Jasco* vom Typ *FP-8300* vorgenommen. Dieses verfügt über eine breitbandige 150 W Xenon-Gasentladungslampe, die als Lichtquelle dient. Das Emissionsspektrum dieser Lichtquelle kann durch einen Monochromator auf der Anregungsseite in schmale Anregungsbanden aufgeteilt werden. Auf der Detektorseite befindet sich ebenfalls ein Monochromator, der schmale Wellenlängenbereiche auf einen empfindlichen Photomultiplier lenkt. Das Spektrometer ermöglicht es somit, die Anregungswellenlänge in kleinen Schritten zu variieren und in Abhängigkeit von der Anregungswellenlänge Emissionsspektren aufzunehmen. Auf diese Weise kann der Einfluss der Anregungswellenlänge auf die Lumineszenzcharakteristik untersucht werden. In der Regel wird dieses Spektrometer für Messungen an Lösungen und Dispersionen in Küvetten verwendet. Anregungs- und Detektoreinheit stehen daher auch in diesem Aufbau in einem Winkel von 90° zueinander. Für die Messungen an den in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen wurden die in Kapitel 4.2.1 vorgestellten Küvetteneinsätze verwendet.

4.4 Mitbestimmende Größen bei Lumineszenzmessungen

Bei der Interpretation der Messergebnisse muss berücksichtigt werden, dass die experimentellen Bedingungen starken Einfluss auf das Verhalten des Luminophors und somit auf die Messergebnisse haben können [IBB16]. Dies gilt im besonderen Maße für die in dieser Arbeit betrachteten halbleitenden Luminophore. Wie in Kapitel 3.1.2.2 gezeigt, kann im Fall der bimolekularen Rekombination die Abklingzeitkonstante mit steigender Anregungsdichte abnehmen [PeVa12]. Zusätzlich können die anregende Wellenlänge, die Betriebstemperatur sowie die umgebende Gasatmosphäre die Lumineszenzemission beeinflussen. Weiterhin kann die Lumineszenzemission mit dem Winkel, unter welchem die Probe angeregt bzw. betrachtet wird, variieren [Gru15]. Messergebnisse können daher nur unter Berücksichtigung der experimentellen Parameter verglichen werden. Dies gilt sowohl bei konstanter als auch bei impulsförmiger Anregung.

Ebenfalls muss berücksichtigt werden, dass messaufbaubedingte Lumineszenzemissionen die Ergebnisse überlagern können. So können optische Komponenten, wie

Spiegel, Filter und Küvetten, ebenfalls Lumineszenzmissionen aufweisen. Dieser Effekt wirkt sich umso stärker aus, je schwächer die untersuchte Probe luminesziert. Zudem muss berücksichtigt werden, dass die genannten Komponenten sowie die optischen Gitter und Detektoren ein wellenlängenabhängiges Übertragungsverhalten aufweisen [Neu14] [IBB16]. Die Bestimmung der tatsächlichen Lumineszenzmission, bei der die spektralen Anteile korrekt gewichtet sind, ist daher nicht trivial.

Dies gilt ebenso für die Bestimmung der Zeitkonstanten bei impulsförmiger und harmonischer Anregung. Hier muss zusätzlich berücksichtigt werden, dass die optoelektronischen Komponenten wellenlängenabhängige Zeitkonstanten aufweisen können [Wah14].

Empfehlungen bezüglich der Auswertung, Normierung sowie des Vergleiches von Lumineszenzspektren können den Richtlinien der *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)* mit dem Titel *Guidelines for measurement of luminescence spectra and quantum yields of inorganic and organometallic compounds in solution and solid state* aus dem Jahr 2016 entnommen werden [IBB16].

Da in dieser Arbeit, zur Verifikation der Modellvorstellung, der Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die Lumineszenzmission bei konstanter und impulsförmiger Anregung untersucht wird, werden die präsentierten Lumineszenzspektren untereinander bei unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen und variierender Temperatur verglichen. Die durch den Messaufbau eingebrachten Einflüsse werden nicht korrigiert, aber möglichst konstant gehalten.

Gleiches gilt für die Lumineszenzmessungen bei impulsförmiger Anregung, bei denen die abklingende Lumineszenz direkt ausgewertet wird. Eine inverse Faltung des emittierten Lumineszenzsignals mit dem zeitlichen Verlauf des Anregungsimpulses zur Bestimmung der Systemfunktion des Luminophors wird nicht vorgenommen (vgl. Kapitel 3.2.1). Als Zeitkonstante wird die Zeit betrachtet, in der die Intensität auf ein Niveau von $\frac{1}{e}$ der Startintensität abfällt. So kann die Zeitkonstante unabhängig von der Charakteristik der abklingenden Lumineszenz verglichen werden. Eine Annäherung mittels Ausgleichsverfahren wird nicht vorgenommen, da diese eine Vielzahl von Variablen liefern, die nicht zwingend einzelne physikalische Übergänge repräsentieren.

5 Ergebnisse und Diskussion

In den Kapiteln 5.1 und 5.2 werden die Ergebnisse der Lumineszenzmessungen am Zinkoxid und am mangandotierten Zinksulfid vorgestellt. Die Ergebnisse sollen genutzt werden, um den Einfluss von Sauerstoff auf die elektronischen Übergänge und die Rekombinationsdynamik zu erläutern. In den jeweiligen Kapiteln werden dazu zunächst die Ergebnisse bei konstanter und impulsförmiger Anregung vorgestellt. Anschließend wird für jede der untersuchten Verbindungen ein modellhaftes Energieschema entwickelt, das die elektronischen Übergänge in An- und Abwesenheit von Sauerstoff quantitativ darstellt.

Hinweis zur Notation

Bisher wurde im Fall der monomolekularen Rekombination die mittlere Abklingzeitkonstante τ betrachtet. Diese entspricht der Zeit, in der die Lumineszenzintensität auf ein Verhältnis von $\frac{1}{e}$ der Startintensität abklingt. Die Einheit wird entsprechend in s angegeben. Im bimolekularen Fall wurde der Rekombinationskoeffizient β mit der Einheit $\frac{\text{cm}^3}{\text{s}}$ betrachtet. Streng genommen handelt es sich somit nicht um eine Zeitkonstante gemäß des sonst üblichen Verständnisses. Um die verschiedenen Rekombinationsmechanismen dennoch untereinander vergleichen zu können, wird im Folgenden stets die Zeit betrachtet, in der die Lumineszenzintensität auf ein Verhältnis von $\frac{1}{e}$ abklingt. Für eine eindeutige Notation werden im Folgenden die ermittelten Abklingzeiten, wenn von einem bimolekularen Rekombinationsverhalten ausgegangen wird, mit β_{Bi} bezeichnet und die Werte in s angegeben. Wird ein monomolekulares Verhalten erwartet, werden die ermittelten Abklingzeiten mit τ_{Mo} bezeichnet.

5.1 Zinkoxid

Die folgenden Abschnitte behandeln die Ergebnisse am Zinkoxid. Die physikalischen und chemischen Eigenschaften sowie die Probenpräparation wurden in den Kapiteln 3.3.1 und 4.1.1 beschrieben. Ein Foto der präparierten Probe wird im Anhang in Abbildung A.17.1 gezeigt.

5.1.1 Lumineszenzmessung bei konstanter Anregung

Um den Einfluss der anregenden Wellenlänge auf die Emissionscharakteristik des Zinkoxids bei konstanter Anregung zu untersuchen, wurden Messungen mit dem in Kapitel 4.3 beschriebenen Lumineszenzspektrometer vom Typ *Jasco FP-8300* durchgeführt. Abbildung 5.1 zeigt das Lumineszenzspektrum von Zinkoxid, gemessen bei Raumtemperatur und -atmosphäre mit ca. 21 Vol.-% O₂.

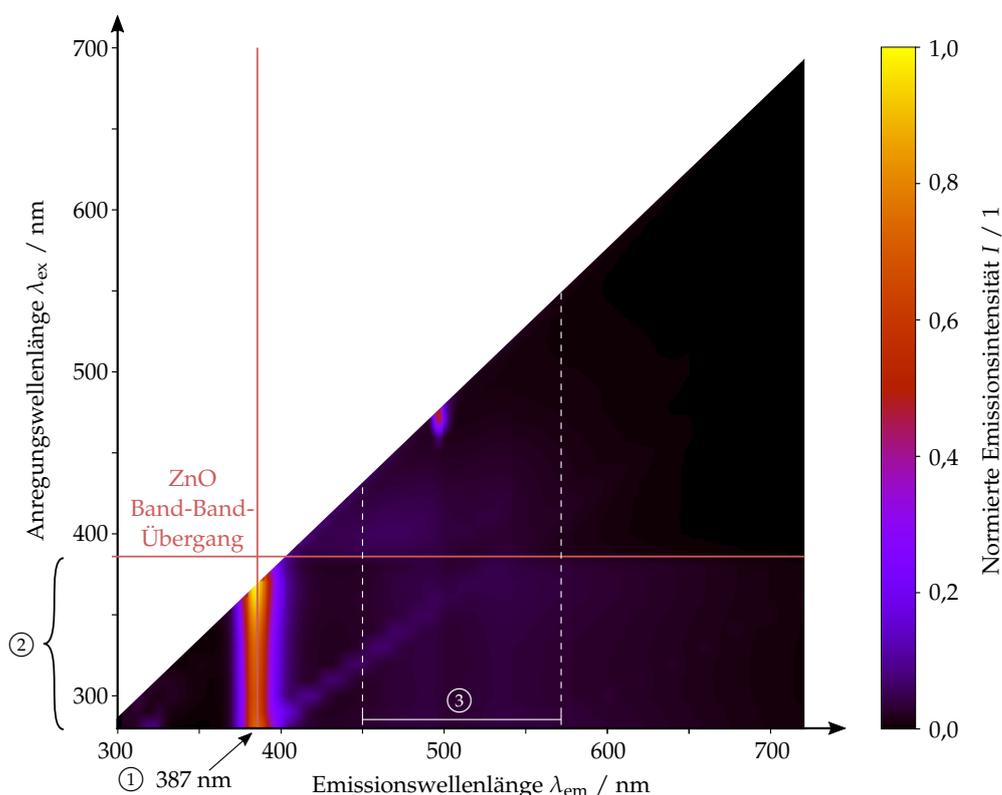


Abbildung 5.1: Emissionscharakteristik von Zinkoxid. Die Messung wurde bei Raumtemperatur und -atmosphäre (ca. 21 Vol.-% O₂) aufgezeichnet.

Auf der Abszisse ist die Emissionswellenlänge in einem Bereich von 300 bis 720 nm dargestellt. Auf der Ordinate ist die Wellenlänge der Anregung in einem Bereich von 280 bis 700 nm aufgetragen. Die Intensitäten sind auf die maximale Emissionsintensität normiert. Das Maximum der Lumineszenzemission tritt bei einer Emissionswellenlänge von 387 nm auf, siehe Abbildung 5.1 - ①. Die Energie dieser Wellenlänge entspricht der Energie des Band-Band-Übergangs von Zinkoxid mit 3,2 eV. In den hier gezeigten Messungen findet die Emission über den Band-Band-Übergang über den gesamten Anregungswellenlängenbereich von 280 bis 370 nm, das heißt bei einer Anregung über das Leitungsbandniveau, statt (vgl. Abbildung 5.1 - ②). Neben der dominanten Band-Band-Lumineszenz ist zudem noch eine breite, jedoch äußerst

schwache Lumineszenzemission im Bereich von ca. 450 bis 570 nm zu erkennen, welche vermutlich auf defektbedingte Niveaus innerhalb der Bandlücke zurückzuführen ist (vgl. Abbildung 5.1 - ③). Der überwiegende Anteil der angeregten Elektronen rekombiniert jedoch über den Band-Band-Übergang.

Einfluss der Anregungswellenlänge auf die Band-Band-Lumineszenz

Abbildung 5.2 zeigt ein Anregungsspektrum von Zinkoxid, welches den Einfluss der anregenden Wellenlänge auf die Lumineszenzemission 387 nm über den Band-Band-Übergang in An- und Abwesenheit von Sauerstoff darstellt.

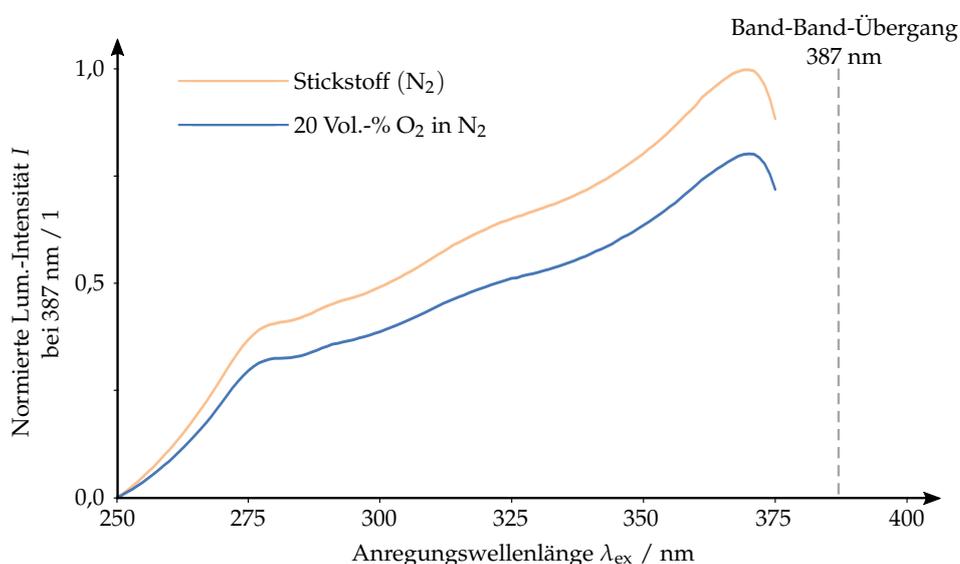


Abbildung 5.2: Anregungsspektrum von Zinkoxid. Dargestellt ist der Einfluss der Anregungswellenlänge und der Sauerstoffkonzentration auf die Lumineszenzintensität bei einer Emissionswellenlänge λ_{em} von 387 nm. Die Messung wurde bei Raumtemperatur aufgezeichnet.

Auf der Abszisse ist die Anregungswellenlänge in einem Bereich von 250 bis 375 nm aufgetragen. Die Anregung erfolgt somit mit einer Wellenlänge, deren Energie größer ist als die der Bandlücke. Die Ordinate zeigt die normierte Intensität der Lumineszenzemission bei 387 nm. Die Messung zeigt, dass eine Anregung über die Bandkante, in einem Bereich von 250 bis 375 nm zur Lumineszenzemission führt. Bei einer Anregung mit einer Wellenlänge kleiner 250 nm bleibt die Lumineszenz aus. Die Messung zeigt darüber hinaus, dass die Lumineszenzemission über den Band-Band-Übergang durch die Sauerstoffkonzentration beeinflusst wird. So geht die Intensität der Lumineszenz in einer Sauerstoffatmosphäre zurück. Sauerstoff quencht somit die Lumineszenz bei konstanter Anregung. Die Empfindlichkeit variiert dabei mit der anregenden Wellenlänge. Die maximale Empfindlichkeit liegt bei einer Wellenlänge von ca. 375 nm und somit nahe der Bandkante vor.

Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die Lumineszenzemission

Nachfolgend wird der Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf das Emissionsspektrum in einem Bereich von 350 bis 700 nm betrachtet. Die Messung wurde mit dem in Kapitel 4.2.2.1 vorgestellten Aufbau und der in Tabelle 4.1 unter ① dargestellten Konfiguration durchgeführt. Die Anregung erfolgte bei einer Wellenlänge von 280 nm.

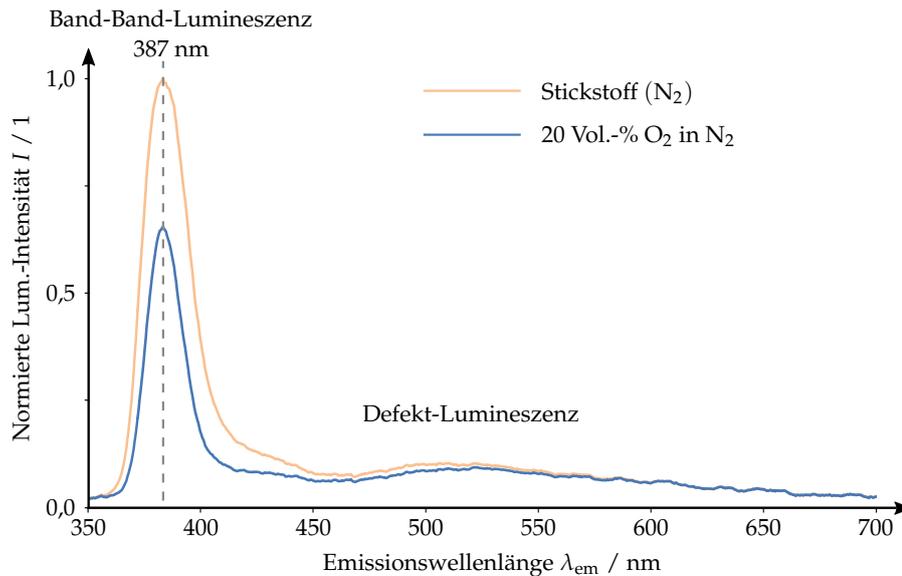


Abbildung 5.3: Einfluss von Sauerstoff auf die Lumineszenzemission von Zinkoxid. Die Anregungswellenlänge λ_{ex} beträgt 280 nm. Die optische Anregungsleistung an der Position der Probe beträgt ca. 800 μW . Die Messung wurde bei Raumtemperatur aufgenommen.

Die Intensität ist auf das Emissionsmaximum bei 387 nm in der Stickstoffatmosphäre normiert. Die Lumineszenz über den Band-Band-Übergang dominiert, während nur eine geringe Defekt-Lumineszenz zu beobachten ist. In Anwesenheit von 20 Vol.-% O_2 ist eine deutliche Verringerung der Band-Band-Lumineszenz zu beobachten, der Rückgang beträgt ca. 35 %. Wie bereits im Anregungsspektrum in Abbildung 5.2 gezeigt, quenchen Sauerstoffmoleküle auf der Oberfläche die Intensität der Band-Band-Lumineszenz. Die Defekt-Lumineszenz zeigt keine signifikante Änderung.

Das Quenching der Lumineszenz entspricht dem in Kapitel 3.1.2.2 beschriebenen Verhalten, bei dem eine zunehmende Quencherkonzentration die Lumineszenzintensität bei konstanter Anregung quencht (vgl. Gleichung 3.24).

Korrespondenz von Lumineszenz und Leitwert

Ergänzend zu den bisher präsentierten Lumineszenzmessungen wurden simultane Messungen von Lumineszenz und Leitwert über die Zeit aufgenommen. Diese Messungen wurden vorgenommen, um zu prüfen, inwieweit die durch Photoabsorption

angeregten Elektronen zur Leitfähigkeit beitragen und ob diese ebenfalls mit der Gaskonzentration korreliert.

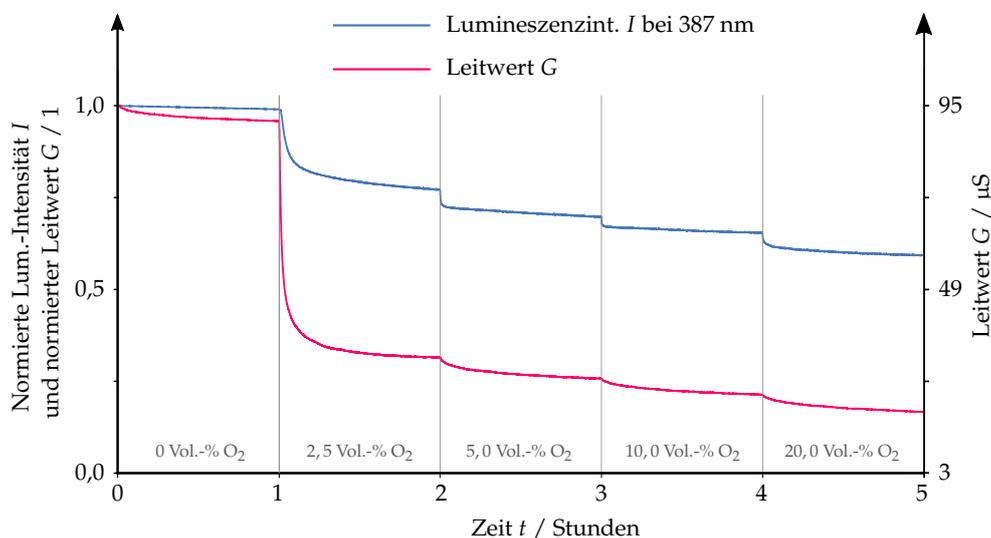


Abbildung 5.4: Simultane Messung von Lumineszenzintensität und Leitwert bei variierender Sauerstoffkonzentration. Die Anregungswellenlänge λ_{ex} beträgt 280 nm. An der Position der Probe liegt eine optische Anregungsleistung von ca. 800 μW vor. Die Messung wurde bei Raumtemperatur aufgezeichnet. Eine thermische Anregung wurde nicht vorgenommen.

In Abbildung 5.4 sind die Lumineszenzintensität bei 387 nm und der Leitwert über die Zeit aufgetragen. Auf der linken Ordinate sind die Werte auf ihr jeweiliges Maximum zum Zeitpunkt t_0 normiert dargestellt. Auf der rechten Ordinate ist der Leitwert zusätzlich in μS aufgetragen. Die Sauerstoffkonzentration wurde über einen Zeitraum von fünf Stunden im Stundenintervall erhöht. Die Messung erfolgte bei Raumtemperatur und zeigt, dass sowohl die Lumineszenzintensität als auch der Leitwert mit steigender Sauerstoffkonzentration abnehmen. Ohne die optische Anregung geht der Leitwert auf wenige nS zurück. Die Leitfähigkeit wird somit, wie die Lumineszenz, optisch aktiviert. Die Messungen zeigen, dass die im Leitungsband vorliegenden, delokalisierten Elektronen an der Reaktion mit dem Gas teilnehmen. Es besteht daher die Vermutung, dass es die gleichen, delokalisierten Elektronen sind, die sowohl zur Leitfähigkeit als auch zur Lumineszenz beitragen. Die Lumineszenzintensität zeigt dabei ein schnelleres Ansprechen auf die Änderung der Gaskonzentration, aber eine im Vergleich zum Leitwert geringere Empfindlichkeit. Dies kann damit begründet werden, dass die Lumineszenzintensität die Adsorption des Sauerstoffs an den oberen Partikelschichten abbildet, während der Leitwert auch die Gasreaktion von Partikeln abbildet, die fern der oberen Partikelschichten sind und nicht zur Lumineszenz beitragen können.

5.1.2 Lumineszenzmessung bei impulsförmiger Anregung

Der Einfluss des oberflächenadsorbierten Sauerstoffs auf die Rekombinationsdynamik wurde mit dem in Kapitel 4.2.3 vorgestellten Aufbau untersucht. Die Anregung erfolgte mit einem UV-Laser mit einer Wellenlänge von 266 nm und einer mittleren Impulsbreite von 76 ps. Der Laser wurde mit einer Frequenz von 5 MHz gepulst und die detektierten Ereignisse über eine Zeit von 10 Minuten integriert.

Abklingende Lumineszenzemission

Abbildung 5.5 zeigt das Abklingen der Lumineszenzemission in An- und Abwesenheit von Sauerstoff.

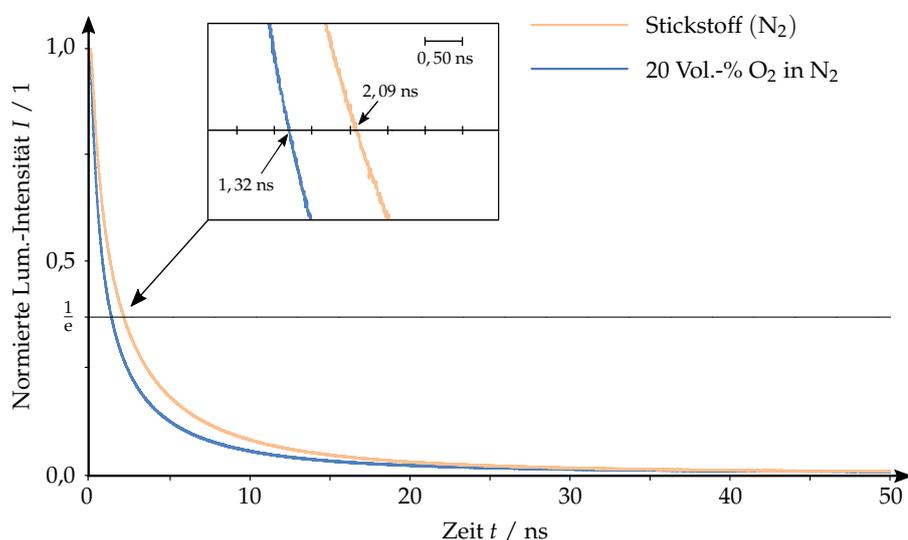


Abbildung 5.5: Abklingen der Lumineszenzemission bei einer Wellenlänge λ_{ex} von 387 nm und variierender Sauerstoffkonzentration. Die Messungen wurden bei 26,5 °C vorgenommen und stellen jeweils den arithmetischen Mittelwert aus acht abfallenden Flanken dar. Die Anregungsleistung betrug ca. 265 μW .

Beide Abklingkurven wurden auf die jeweilige, maximale Intensität zum Zeitpunkt t_0 normiert. Die Kurven stellen die Mittelwerte aus jeweils acht Einzelmessungen dar. Das Abklingen zeigt ein bimolekulares Verhalten, bestehend aus einer Überlagerung von mindestens zwei Exponentialfunktionen. In einer Stickstoffatmosphäre klingt die Lumineszenz innerhalb von 2,09 ns auf ein Verhältnis von $\frac{1}{e}$ ab, während die Abklingzeit in Anwesenheit von 20 Vol.-% O_2 auf einen Wert von 1,32 ns zurückgeht. Der Sauerstoff quencht somit nicht nur die Intensität bei konstanter Anregung, sondern zudem die Abklingzeit bei impulsförmiger Anregung. Dieser Prozess wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmals nachgewiesen und ist vollständig reversibel. Das Verhalten entspricht dem in Kapitel 3.1.2.2 beschriebenen Mechanismus, bei dem eine steigende Quencherkonzentration zu einer Abnahme der Abklingzeitkonstanten

führt (vgl. Gleichung 3.21). Die Messung zeigt, dass durch den Sauerstoff auf der Oberfläche mehr Elektronen den quenchersensitiven Rekombinationspfad wählen, was im Ergebnis zu einer insgesamt kürzeren Abklingzeit führt. Gleichung 5.1 zeigt den in Kapitel 3.1.2.2 beschriebenen Zusammenhang zwischen der Quencherkonzentration und der Abklingzeit.

$$\beta_{\text{Bi}} = t_{\frac{1}{e}} = \frac{\sqrt{e} - 1}{\sqrt{\frac{I_{t_0}}{\beta_r} \cdot \beta([Q])}} \quad (5.1)$$

Einfluss der Sauerstoffkonzentration und der Temperatur auf die Abklingzeit

Die zuvor präsentierten Messungen bei impulsförmiger Anregung wurden ferner bei unterschiedlichen Sauerstoffkonzentration und Substrattemperaturen vorgenommen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.6 dargestellt.

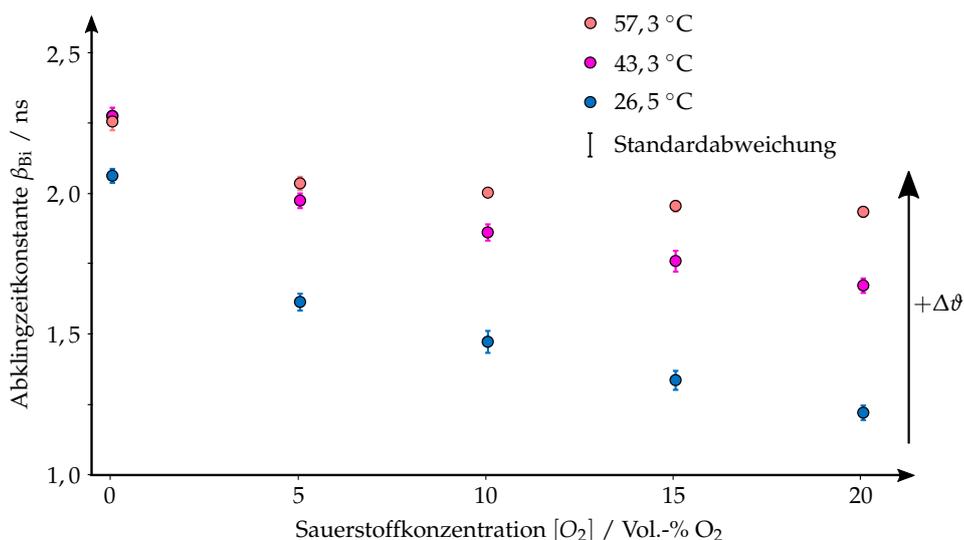


Abbildung 5.6: Einfluss der Sauerstoffkonzentration und der Temperatur auf die Abklingzeitkonstante. Die dargestellten Messpunkte stellen den Mittelwert und die Standardabweichung von jeweils acht Einzelmessungen dar. Die Anregungsleistung betrug ca. 265 μW .

Auf der Abszisse ist die Sauerstoffkonzentration von 0 bis 20 Vol.-% O₂ dargestellt. Die Ordinate bildet die Abklingzeitkonstante β_{Bi} in ns ab. Die Ergebnisse stellen einen klaren Trend dar, bei dem steigende Sauerstoffkonzentrationen zu abnehmenden Abklingzeitkonstanten führen. Bemerkenswert ist dabei die geringe Standardabweichung der einzelnen Messpunkte. Die Ergebnisse zeigen erstmals, dass es grundsätzlich möglich ist, von der Abklingzeit der Band-Band-Lumineszenz auf die Sauerstoffkonzentration zu schließen und die Abklingzeit der Lumineszenz somit als sauerstoffsensitive Messgröße geeignet ist. Bemerkenswert ist dabei die geringe

Standardabweichung, welche hier und im Folgenden auf die Stichproben bezogen ist.

Die Variation der Temperatur zeigt, dass die Abklingzeit mit zunehmender Temperatur steigt. Entsprechend der Modellvorstellung würde hier ein gegenläufiges Verhalten erwartet, bei dem steigende Temperaturen die Abklingzeitkonstante zunehmend quenchen. Die Ergebnisse decken sich jedoch mit dem von *Van Dijken et al.* und *He et al.* aufgezeigten Trend, der in Kapitel 3.3.1.2 diskutiert wurde und bei dem die Abklingzeit mit zunehmender Temperatur steigt [DMV00] [HYL08].

Stern-Volmer-Betrachtung

Die zuvor präsentierten Messergebnisse können in einem Stern-Volmer-Diagramm dargestellt werden (vgl. Abbildung 5.7).

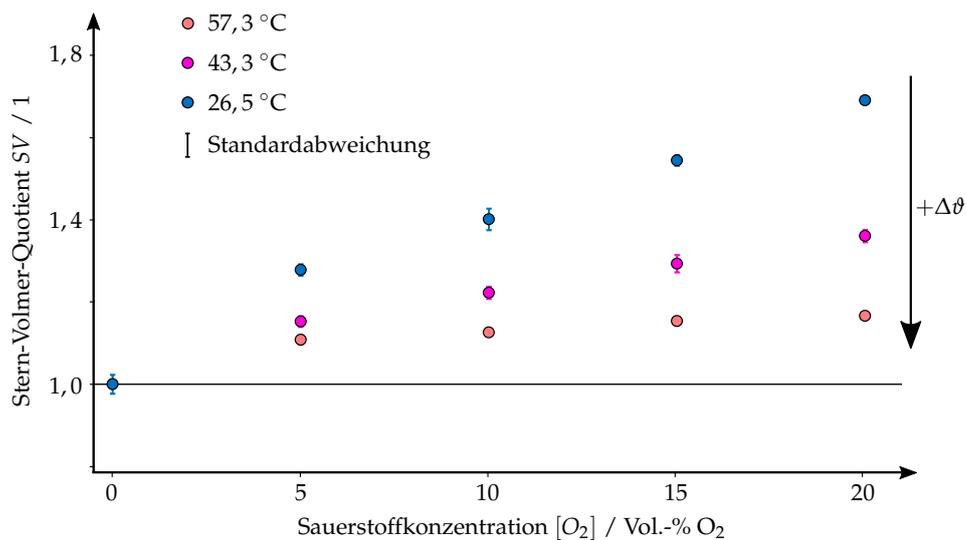


Abbildung 5.7: Stern-Volmer-Diagramm zum Zinkoxid. Die dargestellten Messpunkte stellen den Mittelwert und die Standardabweichung von jeweils sechs Einzelmessungen dar. Die Anregungsleistung betrug ca. 265 μ W.

Auf der Abszisse ist die Sauerstoffkonzentration in einem Bereich von 0 bis 20 Vol.-% O₂ aufgetragen. Die Ordinate zeigt den Stern-Volmer-Quotienten SV . Dieser Quotient setzt die Abklingzeitkonstante in Abwesenheit von Sauerstoff $\beta_{Bi_{[0]}}$ ins Verhältnis zur Abklingzeitkonstanten $\beta_{Bi}([O_2])$ bei Anwesenheit von Sauerstoff (vgl. Gleichung 5.2). Es handelt sich somit um die gleichen Messwerte wie in Abbildung 5.6, jedoch normiert dargestellt.

$$SV([O_2]) = \frac{\beta_{Bi_{[0]}}}{\beta_{Bi}([O_2])} \quad (5.2)$$

Hier zeigt sich, dass die Steigungen der jeweiligen Messreihen mit zunehmender Temperatur abnehmen. Die Empfindlichkeit, also der Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die Abklingzeit, nimmt somit mit zunehmender Temperatur ab. Wenn von einem dynamischen Quenching ausgegangen wird, würde ein gegenläufiges Verhalten erwartet, bei dem die Steigung mit steigender Temperatur zunimmt. Gegen ein statisches Quenching spricht hingegen, dass die Abklingzeit grundsätzlich durch den Sauerstoff beeinflusst wird (vgl. Kapitel 3.1.4.1). Die Ursache für dieses gegenläufige Verhalten konnte im Rahmen dieser Untersuchungen nicht geklärt werden.

Eine mögliche Begründung für dieses Verhalten liegt in dem grundsätzlich gegenläufigen thermischen Quenching, das zuvor in Abbildung 5.6 beschrieben wurde. Darüber hinaus muss hinterfragt werden, inwieweit die Stern-Volmer-Theorie auf die in dieser Arbeit untersuchten Feststoffproben anwendbar ist, da die Stern-Volmer-Theorie als Voraussetzung nennt, dass alle lumineszierenden Moleküle im gleichen Maße für den Quencher zugänglich sind. Weitergehend muss geklärt werden, ob die Stern-Volmer-Theorie auf halbleitende Verbindungen mit delokalisiert vorliegenden Elektronen angewendet werden kann. Hier besteht Potenzial für weitergehende Untersuchungen.

Einfluss der Anregungsleistung auf die Abklingzeit

Ergänzend wurden Messungen bei variierender Anregungsleistung vorgenommen. Diese sollten zeigen, inwieweit die anregende Leistung Einfluss auf das Rekombinationsverhalten hat und ggf. zu dem in Kapitel 3.1.2.2 geschilderten bimolekularen Charakter führt. Abbildung 5.8 zeigt die Ergebnisse.

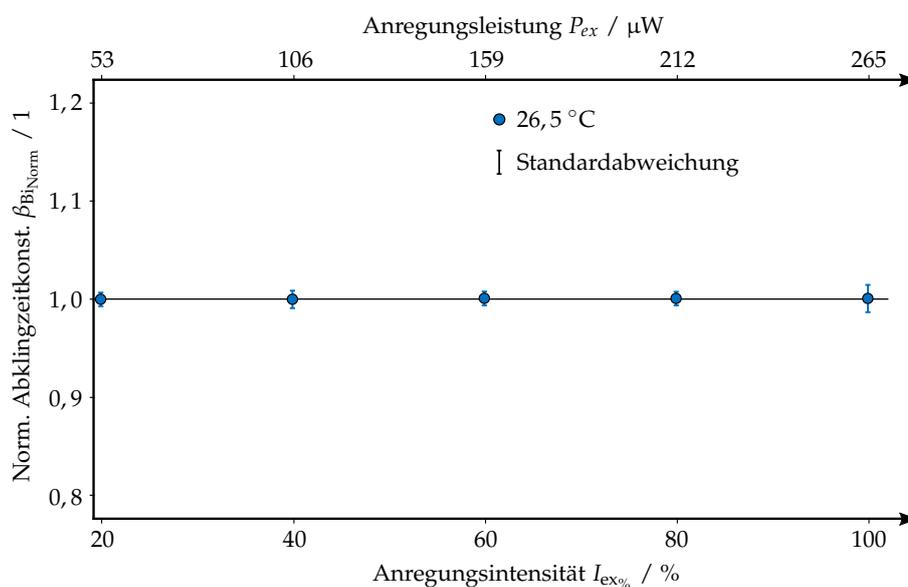


Abbildung 5.8: Einfluss der anregenden Leistung auf die Abklingzeitkonstante des Zinkoxids

Auf der unteren Abszisse ist die anregende Intensität in Prozent dargestellt. Die obere Abszisse zeigt die entsprechend an der Position der Probe gemessene optische Leistung in μW . Auf der Ordinate ist die normierte Abklingzeitkonstante β_{BiNorm} dargestellt (vgl. Gleichung 5.3).

$$\beta_{\text{BiNorm}}(I_{\text{ex}\%}) = \frac{\beta_{\text{Bi}}(I_{\text{ex}\%})}{\beta_{\text{Bi}, I_{\text{ex}20\%}}} \quad (5.3)$$

Diese normierte Abklingzeitkonstante setzt die Abklingzeitkonstante β_{Bi} bei einer bestimmten Intensität ins Verhältnis zur Abklingzeit $\beta_{\text{Bi}, I_{\text{ex}20\%}}$ bei einer Intensität von 20 % der maximalen Intensität. Diese normierte Darstellung wurde gewählt, um die Ergebnisse einfacher mit den im weiteren Verlauf dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen am mangandotierten Zinksulfid vergleichen zu können.

Die Messungen zeigen, dass eine Variation der Intensität bzw. der anregenden Leistung, in einem Bereich von 53 bis 256 μW , keinen messbaren Einfluss auf die Zeitkonstante hat. Aufgrund des in Kapitel 3.1.2.2 beschriebenen Modells würde erwartet, dass eine zunehmende Anregungsintensität zu kürzeren Abklingzeitkonstanten führt. Hier wird vermutet, dass der geringe Bereich, in dem die Leistung variiert werden konnte, nicht ausreicht, um den bimolekularen Verlauf nachzuweisen und dass höhere Anregungsleistungen erforderlich wären.

5.1.3 Elektronische Übergänge und Quenchingmechanismen

Die zuvor präsentierten Ergebnisse können genutzt werden, um ein modellhaftes Bänderdiagramm zu erstellen, das die elektronischen Übergänge im Zinkoxid darstellt. Das Modell baut auf dem in Kapitel 3.4 beschriebenen Ionosorptionsmodell auf.

Elektronische Übergänge in Abwesenheit von Sauerstoff

Anhand von Abbildung 5.9 soll zunächst die Anregung und Rekombination von Elektronen in einer Stickstoffatmosphäre und somit in Abwesenheit eines Quenchers beschrieben werden.

Die Messungen haben gezeigt, dass die Band-Band-Lumineszenz bei dem hier untersuchten Zinkoxid überwiegt (vgl. Abbildung 5.1 und 5.3). Die Elektronen, die durch Photoabsorption optisch aus dem Valenz- in das Leitungsband angeregt werden, rekombinieren strahlend über den Übergang β_r , was zu einer Lumineszenzemission mit einer Wellenlänge von 387 nm führt. Die Energie dieser emittierten Photonen

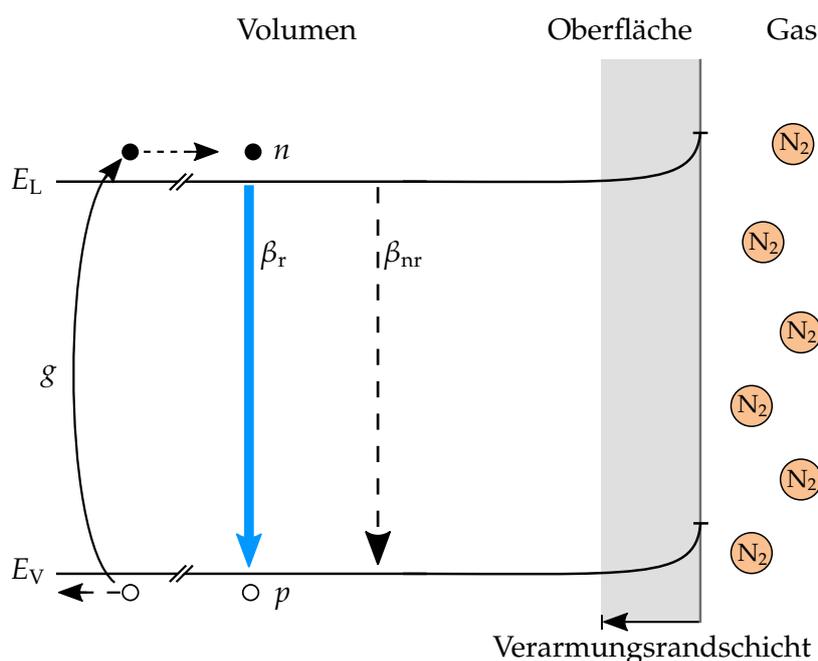


Abbildung 5.9: Elektronische Übergänge in Zinkoxid in einer Stickstoffatmosphäre

entspricht der Energie der elektronischen Bandlücke von Zinkoxid mit 3,2 eV. Eine ausgeprägte Defektlumineszenz ist nicht zu beobachten. Die Abklingzeit β_{Bi} , welche die Zeit beschreibt, in der die Lumineszenzemission auf ein Verhältnis von $\frac{1}{e}$ abklingt, wird durch das Verhältnis der Zeitkonstanten der strahlenden Übergänge β_r und nicht strahlenden Übergänge β_{nr} bestimmt. In Abwesenheit von Sauerstoff und gemessen bei Raumtemperatur wurde eine mittlere Abklingzeit von 2,09 ns ermittelt.

Elektronische Übergänge in Anwesenheit von Sauerstoff

Messungen bei variierender Sauerstoffkonzentration haben gezeigt, dass sowohl die Lumineszenzemission bei konstanter und impulsförmiger Anregung, als auch der Leitwert durch oberflächenadsorbierte Sauerstoffmoleküle beeinflusst wird. Diese Ergebnisse werden im Folgenden genutzt, um die Modellvorstellung wie in Abbildung 5.10 dargestellt zu erweitern.

Gemäß der Modellvorstellung entstehen durch die oberflächenadsorbierten Sauerstoffmoleküle zusätzliche Akzeptorniveaus E_{A, O_2} innerhalb der elektronischen Bandlücke. Diese Akzeptorniveaus werden von delokalisierten Elektronen aus dem Leitungsband besetzt. Dies führt zu einer Zunahme der Verarmungsrandschicht und zur Ausbildung von zusätzlichen, nicht strahlenden Übergängen β_Q .

Diese zusätzlichen, nicht strahlenden Übergänge wirken sich auf die Lumineszenzemission bei konstanter Anregung aus, da mehr Elektronen nicht strahlend rekomb-

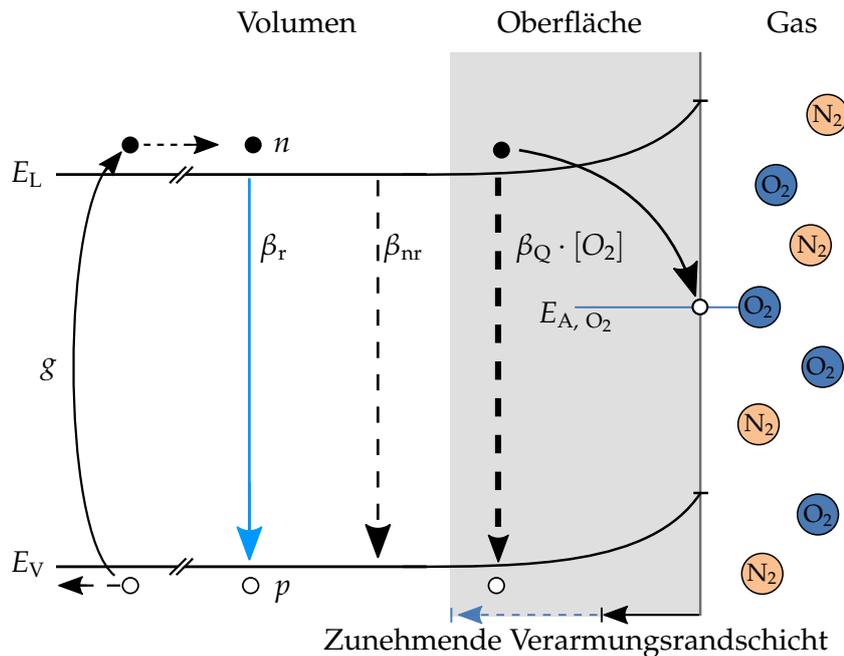


Abbildung 5.10: Einfluss von Sauerstoff auf die elektronischen Übergänge in Zinkoxid in einer Sauerstoffatmosphäre

binieren und der Anteil an strahlend rekombinierenden Elektronen abnimmt (vgl. Abbildung 5.3). Dies zeigt sich auch im abnehmenden Leitwert, welcher ebenfalls darauf zurückzuführen ist, dass durch Rekombination über den quenchersensitiven Übergang die Konzentration an angeregten Elektronen abnimmt und weniger Elektronen zur Leitfähigkeit beitragen können (vgl. Abbildung 5.4).

Die Messungen der Abklingzeit bei impulsförmiger Anregung bestätigt diese Modellvorstellung zusätzlich. So nimmt die detektierte Abklingzeit β_{Bi} , wie in Abbildung 5.5 dargestellt, mit zunehmender Sauerstoffkonzentration ab. Dieses Verhalten entspricht dem in Kapitel 3.1.2.2 beschriebenen Verhalten, bei dem steigende Quencherkonzentrationen zu einer Abnahme der Zeitkonstanten führen (vgl. Gleichung 5.1). Dies ist darauf zurückzuführen, dass ein reziproker Zusammenhang zwischen der resultierenden Abklingzeit und der Quencherkonzentration besteht.

Basierend auf diesen Ergebnissen kann der quenchersensitive Übergang β_Q zwischen dem Valenz- und dem Leitungsband lokalisiert werden. Die Ergebnisse zeigen erstmals den Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die Abklingzeit von halbleitendem Zinkoxid und dass die Abklingzeit grundsätzlich zur Sensorik genutzt werden kann.

5.2 Zinksulfid

Die folgenden Messergebnisse an mangandotiertem Zinksulfid sollen zeigen, inwieweit lokalisierte und delokalisierte Elektronen mit oberflächenadsorbierten Sauerstoffmolekülen wechselwirken können. Dazu wird der Einfluss der anregenden Wellenlänge und der Sauerstoffkonzentration auf die Lumineszenzemission bei konstanter und impulsförmiger Anregung untersucht.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften sowie die Synthese und die Probenpräparation wurden in den Kapiteln 3.3.2 und 4.1.2 beschrieben. Ein Foto der präparierten Proben wird im Anhang A.17 in Abbildung A.17.2 gezeigt.

5.2.1 Lumineszenzmessung bei konstanter Anregung

Der Einfluss der anregenden Wellenlänge wurde durch Messungen mit einem *Jasco FP-8300* Lumineszenzspektrometer untersucht (vgl. Abbildung 5.11).

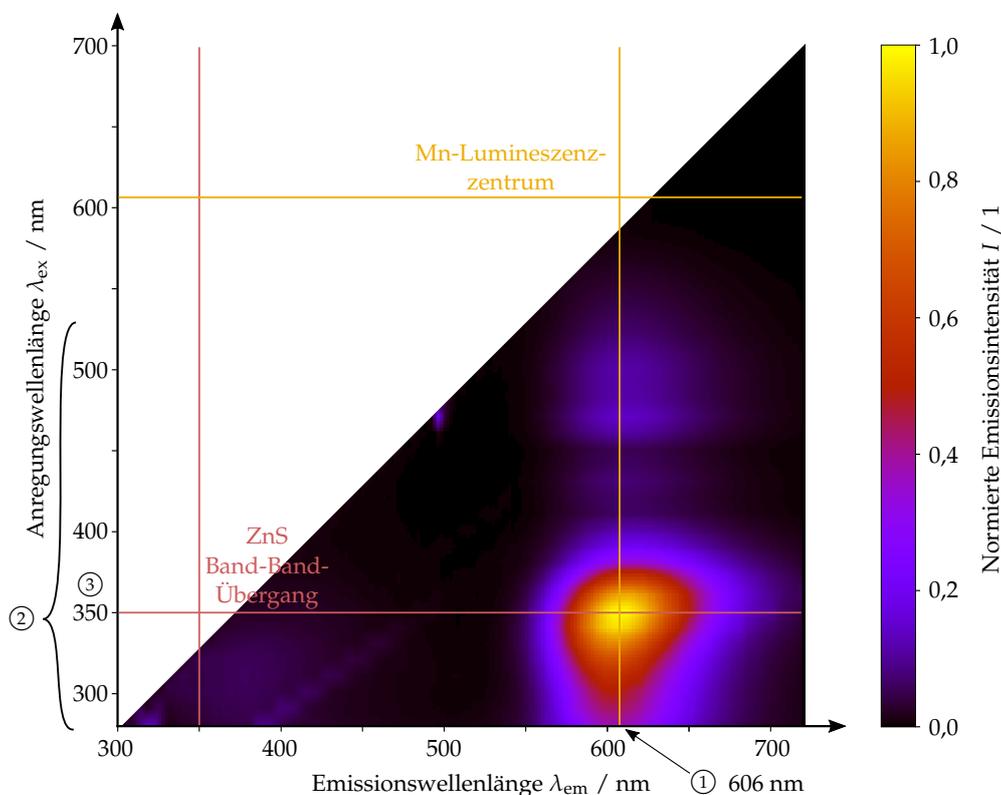


Abbildung 5.11: Emissionscharakteristik von mangandotiertem Zinksulfid (2,5 mol.-%). Die Messung wurde bei Raumtemperatur und -atmosphäre (ca. 21 Vol.-% O₂) aufgezeichnet.

Die Messung zeigt exemplarisch das Emissionsspektrum einer Zinksulfidprobe mit einem Mangananteil von 2,5 mol.-% bei unterschiedlichen Anregungswellenlängen. Auf der Abszisse ist die Emissionswellenlänge in einem Bereich von 300 bis 720 nm dargestellt. Die Ordinate bildet die Anregungswellenlänge in einem Bereich von 280 bis 700 nm ab. Die Intensitäten sind auf die maximale Emissionsintensität normiert. Die maximale Lumineszenzstrahlung wird bei einer Wellenlänge von 606 nm emittiert (vgl. Abbildung 5.11 - ①). Diese Emission tritt über einen weiten Anregungswellenlängenbereich von 280 nm bis 530 nm unterschiedlich intensiv auf (vgl. Abbildung 5.11 - ②). Wie in Kapitel 3.3.2.1 beschrieben, ist die Emission auf einen strahlenden Übergang zurückzuführen, der durch die Mangandotierung eingebracht wird. Reines Zinksulfid zeigte keine Lumineszenzemission. Das Maximum der Lumineszenzintensität tritt bei einer Anregungswellenlänge von 350 nm auf (vgl. Abbildung 5.11 - ③). Diese Wellenlänge entspricht einer Energie von 3,54 eV und somit der Bandlückenenergie von reinem Zinksulfid in der Sphalerit-Struktur.

Einfluss der Mangankonzentration auf die Lumineszenzemission

Die geschilderte Lumineszenzcharakteristik konnte bei allen Proben mit einer Mangankonzentration in einem Bereich von 1 bis 5 mol.-% beobachtet werden. Abbildung 5.12 zeigt die Emissionsspektren der untersuchten Proben bei einer Anregungswellenlänge von 280 nm.

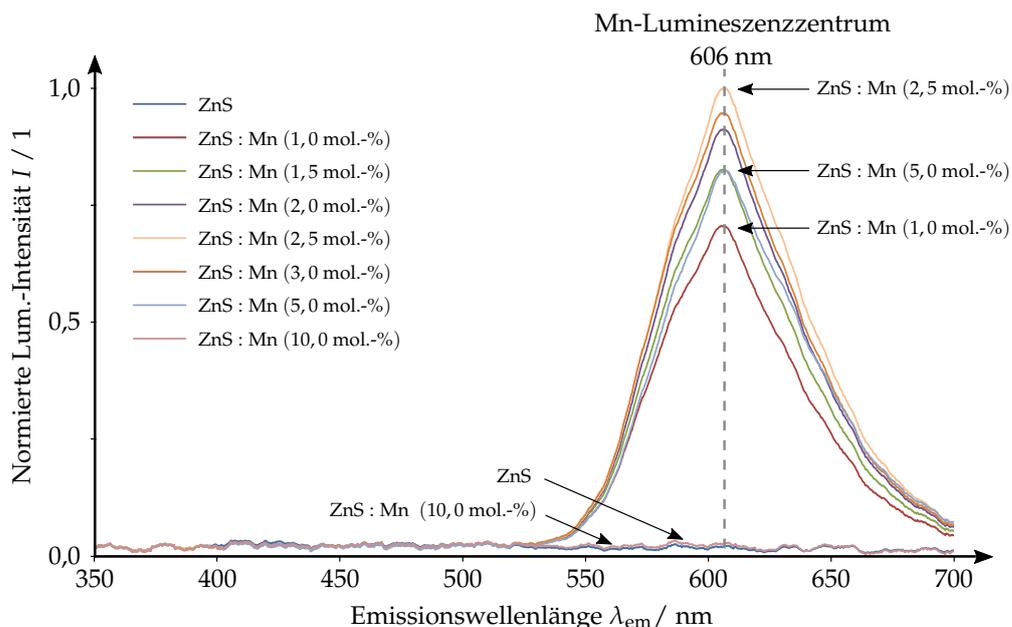


Abbildung 5.12: Einfluss der Mangankonzentration auf die Lumineszenzemission von dotiertem Zinksulfid. Die Anregungswellenlänge λ_{ex} beträgt 280 nm. Die Messung wurde bei Raumtemperatur und unter einer Stickstoffatmosphäre aufgezeichnet.

Die Messungen wurden mit dem in Kapitel 4.2.2.1 beschriebenen Aufbau und in einer Stickstoffatmosphäre aufgenommen. Die Konfiguration des Aufbaus wird in Tabelle 4.1 unter ② gezeigt. Auf der Abszisse ist die Emissionswellenlänge in einem Bereich von 350 bis 700 nm dargestellt. Die Ordinate bildet die normierte Lumineszenzintensität ab. Die Messungen zeigen, dass die Lumineszenzintensität in einem Bereich von 1,0 bis 2,5 mol.-% ansteigt, während höhere Mangankonzentrationen zu einer Abnahme der Lumineszenzintensität führen. Es wird vermutet, dass eine steigende Mangankonzentration zunächst zu einem Anstieg von lokalisierten Lumineszenzzentren führt, die jedoch ab einer kritischen Konzentration untereinander wechselwirken. Diese Wechselwirkung führt zur Ausbildung zusätzlicher nicht strahlender Übergänge und somit zu einer Abnahme der Elektronen, die strahlend rekombinieren. Die nicht dotierte Probe sowie die Probe mit einer Mangankonzentration von 10 mol.-% zeigen keine Lumineszenzemission.

Einfluss der Anregungswellenlänge auf die Band-Band-Lumineszenz

Nachfolgend wird der Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die Lumineszenzemission dargestellt. In Abbildung 5.13 wird das Anregungsspektrum von mangan-dotiertem Zinksulfid mit einer Mangankonzentration von 2,5 mol.-% in An- und Abwesenheit von Sauerstoff gezeigt.

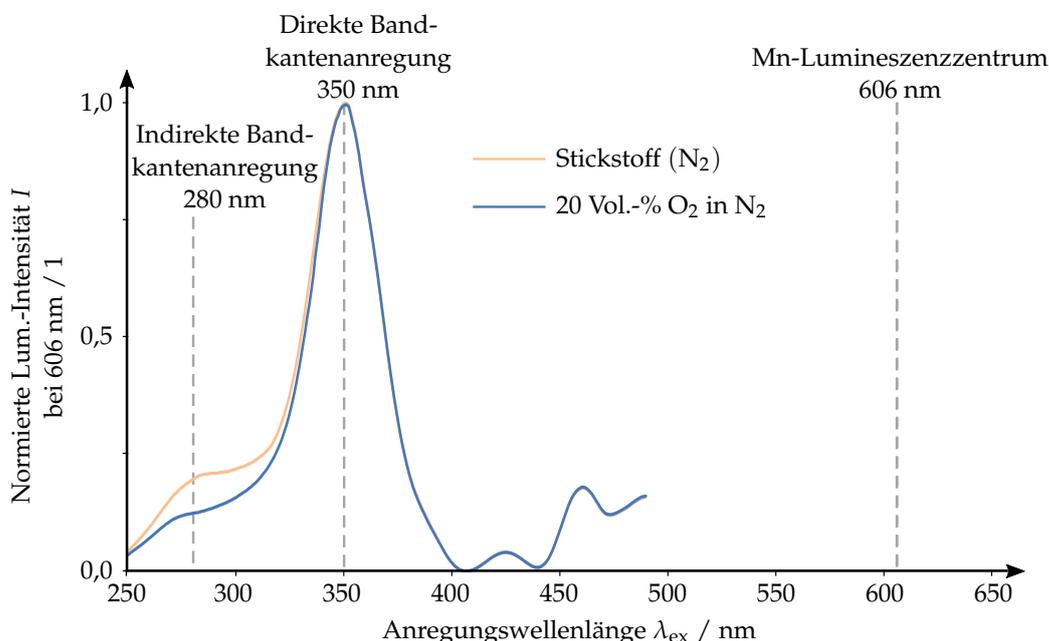


Abbildung 5.13: Anregungsspektrum von mangan-dotiertem Zinksulfid (2,5 mol.-%). Dargestellt ist der Einfluss der Anregungswellenlänge und der Sauerstoffkonzentration auf die Lumineszenzintensität bei einer Emissionswellenlänge λ_{em} von 606 nm. Die Messung wurde bei Raumtemperatur aufgezeichnet.

Die Ordinate bildet die normierte Lumineszenzintensität bei 606 nm ab. Auf der Abszisse ist die Anregungswellenlänge in einem Bereich von 250 bis 490 nm aufge-

tragen. Die Messung zeigt, dass die Lumineszenzemission bei 606 nm über einen weiten Anregungswellenlängenbereich angeregt werden kann. Die maximale Lumineszenzintensität tritt bei einer Anregungswellenlänge von 350 nm auf. Unterhalb von 250 nm bleibt die Lumineszenzemission aus. Darüber hinaus zeigt die Abbildung, dass die Lumineszenzemission nur in einem bestimmten Anregungswellenlängenbereich von 250 bis ca. 330 nm ein sauerstoffabhängiges Verhalten zeigt (vgl. Abbildung 5.13).

Hinweis zur Notation

Im weiteren Verlauf werden die Messungen bei zwei unterschiedlichen Wellenlängen durchgeführt. Für eine eindeutige Notation wird eine Anregung mit einer Wellenlänge von 355 nm als direkte Bandkantenanregung bezeichnet, während die Anregung oberhalb der Bandkante mit einer Wellenlänge von 280 nm als indirekte Bandkantenanregung bezeichnet wird.

Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die Lumineszenzemission

Abbildung 5.14 zeigt den Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf das Emissionsspektrum. Die Messung wurde mit dem in Kapitel 4.2.2 vorgestellten Aufbau und der in Tabelle 4.1 unter ② gezeigten Konfiguration vorgenommen.

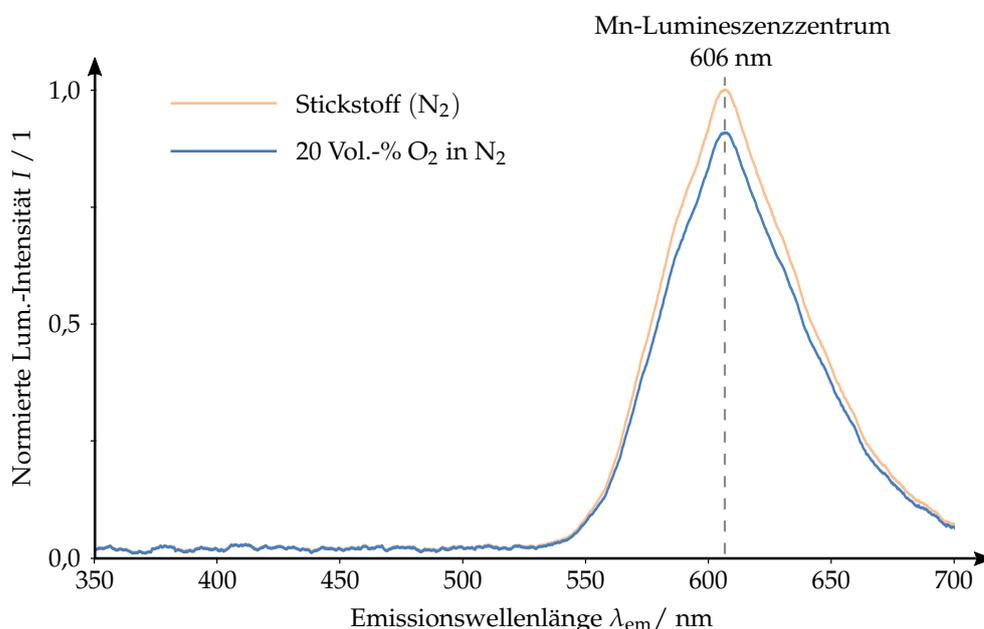


Abbildung 5.14: Einfluss von Sauerstoff auf die Lumineszenzemission von manganotiertem Zinksulfid (2,5 mol.-%). Die Anregungswellenlänge λ_{ex} beträgt 280 nm. Die Messung wurde bei Raumtemperatur aufgezeichnet.

Die Probe wurde mit einer Wellenlänge von 280 nm und somit indirekt, oberhalb der Bandkantenenergie und im sauerstoffsensitiven Anregungswellenlängenbereich,

angeregt (vgl. Abbildung 5.13). In Anwesenheit von 20 Vol.-% O_2 geht das Maximum der Lumineszenzemission bei 606 nm um ca. 9,1 % zurück. Sauerstoff quencht somit die Lumineszenzemission bei konstanter Anregung. Dieses Verhalten entspricht den in Kapitel 3.1.2.2 beschriebenen Mechanismen und konnte an allen lumineszierenden Proben nachgewiesen werden.

5.2.2 Lumineszenzmessung bei impulsförmiger Anregung

Die Messungen bei impulsförmiger Anregung wurden zum einen bei indirekter Anregung mit einer Wellenlänge von 280 nm und zum anderen bei direkter Anregung mit einer Wellenlänge von 355 nm vorgenommen (vgl. Abbildung 5.13). Die Filterkonfigurationen des Messaufbaus sind in Tabelle 4.1 unter ② und ③ beschrieben.

Abklingende Lumineszenzemission

Abbildung 5.15 zeigt beispielhaft das Abklingen der Lumineszenz nach dem Abschalten der Anregung in An- und Abwesenheit von Sauerstoff. Die Anregung erfolgt indirekt mit einer Wellenlänge von 280 nm und somit im sauerstoffsensitiven Anregungswellenlängenbereich (vgl. Abbildung 5.13).

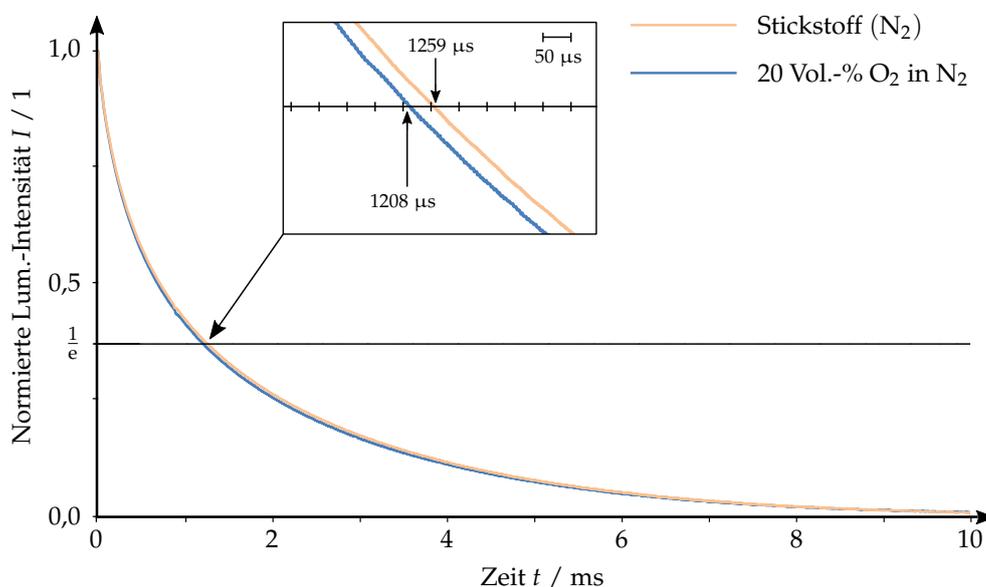


Abbildung 5.15: Abklingen der Lumineszenz von mangan-dotiertem Zinksulfid (1 mol.-%) bei variierender Sauerstoffkonzentration. Die Anregung erfolgt indirekt bei einer Wellenlänge λ_{ex} von 280 nm. Die Messung wurde bei Raumtemperatur aufgezeichnet.

Auf der Abszisse ist die Zeit in einem Bereich von 0 bis 10 ms aufgetragen. Die beiden Kurven sind auf ihr jeweiliges Maximum zum Zeitpunkt t_0 normiert. Die

Kurven wurden aus 50 abfallenden Flanken einer Sekunde gemittelt (Anregungsfrequenz: 50 Hz). In einer Stickstoffatmosphäre klingt die Lumineszenzintensität innerhalb von $1259 \mu\text{s}$ auf ein Verhältnis von $\frac{1}{e}$ ab. In Anwesenheit von 20 Vol.-% O_2 geht die Abklingzeit auf $1208 \mu\text{s}$ zurück. Der oberflächenadsorbierte Sauerstoff quencht somit die Abklingzeit, was darauf zurückzuführen ist, dass mehr Elektronen über den quenchersensitiven Übergang β_Q rekombinieren. Das Verhalten entspricht dem in Kapitel 3.1.2.2 geschildertem Mechanismus.

Die Abklingzeitkonstante wurde bei allen lumineszierenden Proben in An- und Abwesenheit von Sauerstoff bestimmt. Abbildung 5.16 fasst die Ergebnisse dieser Messungen zusammen.

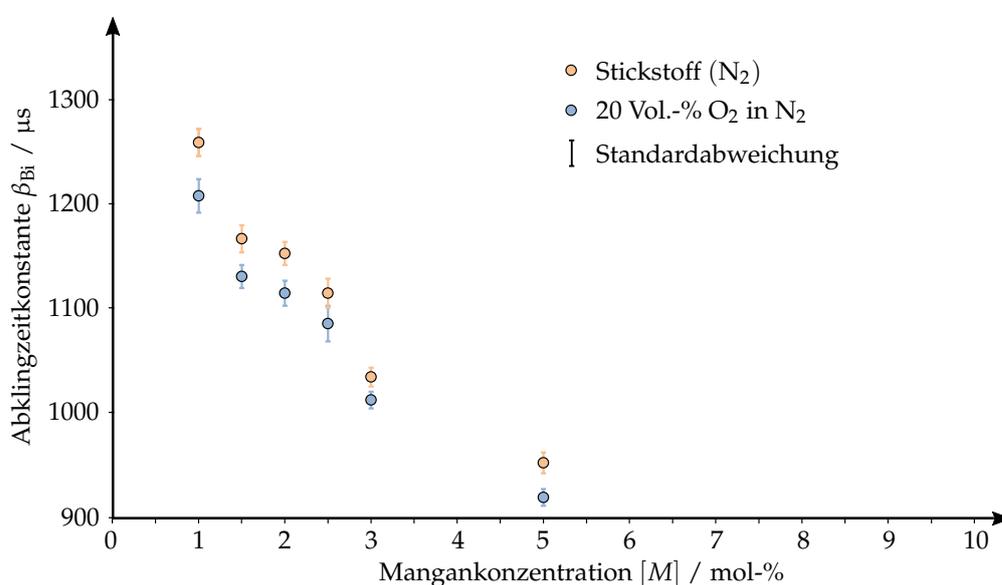


Abbildung 5.16: Einfluss der Mangankonzentration auf die Abklingzeit in An- und Abwesenheit von Sauerstoff. Die Anregungswellenlänge λ_{ex} beträgt 280 nm. Die optische Anreizungsleistung beträgt ca. $795 \mu\text{W}$. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur aufgezeichnet.

Auf der Abszisse ist die Mangankonzentration in mol.-% aufgetragen. Die Ordinate zeigt die Abklingzeit in μs bei einer Anregungswellenlänge von 280 nm. Die maximale Abklingzeit zeigt die Probe mit einer Mangankonzentration von 1 mol.-%. Die Abklingzeit nimmt mit zunehmender Mangankonzentration ab. Auch hier wird vermutet, dass die lokalisierten Lumineszenzzentren mit steigender Mangankonzentration untereinander wechselwirken und sich zunehmend nicht strahlende Übergänge ausbilden, die mit den strahlenden Übergängen konkurrieren und zu einer Abnahme der resultierenden Zeitkonstanten führen.

Darüber hinaus zeigen die Messungen, dass alle lumineszierenden Proben, bei einer indirekten Anregung mit einer Wellenlänge von 280 nm, ein sauerstoffsensitives

Verhalten aufweisen und die Abklingzeit in Anwesenheit von Sauerstoff zurückgeht. Dies entspricht dem in Kapitel 3.1.2.2 geschilderten Verhalten.

Messungen bei einer direkten Anregung der Bandkante mit einer Anregungswellenlänge von 355 nm zeigten keinen Unterschied zwischen der Abklingzeit in An- und Abwesenheit von Sauerstoff. Der Sauerstoff wirkt sich somit, wie auch bei den Messungen bei konstanter Anregung, nur bei einer Anregung oberhalb der Bandlücke aus. Dies entspricht dem in Abbildung 5.13 dargestellten Verhalten.

5.2.3 Direkte und indirekte Anregung

Um weitere Informationen über den Rekombinationsmechanismus zu erhalten, wurden Messungen mit variierender Intensität bei indirekter und direkter Anregung vorgenommen. Auf diese Weise soll überprüft werden, inwieweit die Anregungswellenlänge Einfluss auf die Abklingzeit hat und wann ein mono- bzw. bimolekularer Rekombinationsmechanismus vorliegt.

Indirekte Anregung über die Bandkante

Abbildung 5.18 zeigt die normierten Abklingzeiten von drei mangandotierten Zinksulfidproben bei unterschiedlicher Anregungsintensität.

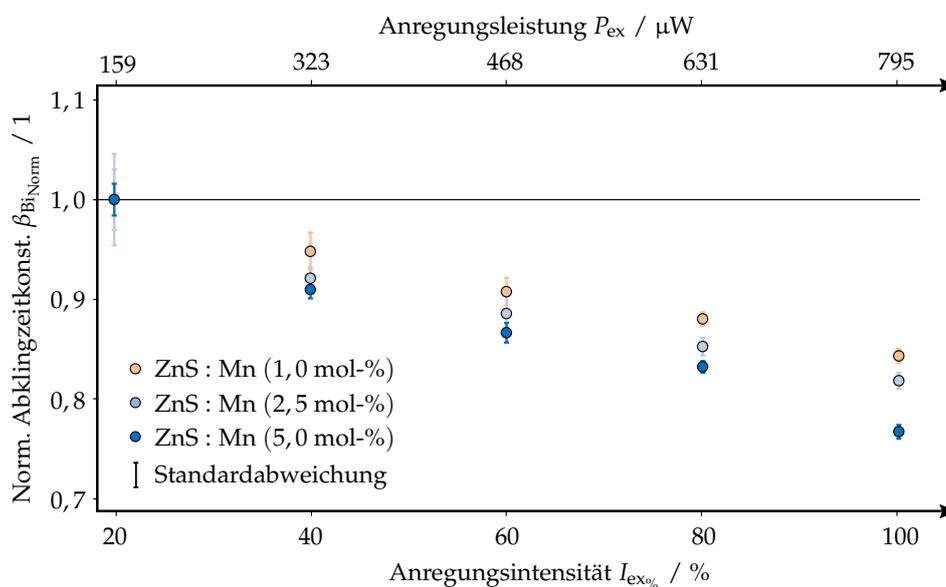


Abbildung 5.17: Einfluss der Anregungsintensität bei indirekter Anregung des mangandotierten Zinksulfids. Die Anregungswellenlänge λ_{ex} beträgt 280 nm. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur aufgezeichnet.

Die anregende Wellenlänge beträgt 280 nm, was zu einer indirekten Anregung über die Bandkante führt und im sauerstoffsensitiven Anregungswellenlängenbereich

liegt. Auf der unteren Abszisse ist die Intensität der Anregung in Prozent dargestellt. Die obere Abszisse zeigt die optische Leistung, die an der Position der Probe ermittelt wurde. Die Ordinate bildet die normierte Abklingzeit β_{BiNorm} ab.

$$\beta_{\text{BiNorm}}(I_{\text{ex}\%}) = \frac{\beta_{\text{Bi}}(I_{\text{ex}\%})}{\beta_{\text{Bi}, I_{\text{ex}20\%}}} \quad (5.4)$$

Diese setzt die Abklingzeit β_{Bi} bei einer gewissen Anregungsintensität ins Verhältnis zur Abklingzeit $\beta_{\text{Bi}, I_{\text{ex}20\%}}$ bei einer Anregungsintensität von 20 % der maximalen Intensität. Im Rahmen der Messung variierte die Leistung in einem Bereich von 159 bis 795 μW . Die Abklingzeit der Proben nimmt in allen drei Fällen mit steigender Anregungsintensität ab. Dieses Verhalten zeigten alle lumineszierenden Proben. Der Einfluss der zunehmenden Intensität wirkt sich dabei umso stärker aus, je höher die Mangankonzentration der Probe ist. Das Verhalten lässt auf das Vorliegen von delokalisierten Elektronen schließen und entspricht dem in Kapitel 3.1.2.2 dargestellten bimolekularen Rekombinationsmechanismus, bei dem steigende Emissionsdichten $I_{\text{t}0}$ zu einer kürzeren Abklingzeitkonstanten führen (vgl. Gleichung 5.5).

$$\beta_{\text{Bi}} = t_{\frac{1}{e}} = \frac{\sqrt{e} - 1}{\sqrt{\frac{I_{\text{t}0}}{\beta_{\text{r}}}} \cdot \beta([Q])} \quad (5.5)$$

Direkte Anregung der Bandkante

Nachfolgend werden die Messungen bei direkter Anregung der elektronischen Bandkante mit einer Anregungswellenlänge von 355 nm vorgestellt (vgl. Abbildung 5.18). Auch hier ist die Abklingzeit, wie in Gleichung 5.6 gezeigt, normiert dargestellt.

$$\tau_{\text{MoNorm}}(I_{\text{ex}\%}) = \frac{\tau_{\text{Mo}}(I_{\text{ex}\%})}{\tau_{\text{Mo}, I_{\text{ex}20\%}}} \quad (5.6)$$

Die Anregungsleistung wurde in einem Bereich von 171 bis 833 μW variiert und liegt somit im gleichen Leistungsbereich wie die zuvor bei 280 nm durchgeführten Messungen. Die Variation der Intensität zeigt keinen Einfluss auf die Abklingzeitkonstante, was für lokalisiert vorliegende Elektronen und einen monomolekularen Rekombinationsmechanismus spricht. Wie in Kapitel 3.1.2.1 geschildert, ist die Abklingzeitkonstante somit unabhängig von der Intensität der Anregung und entspricht

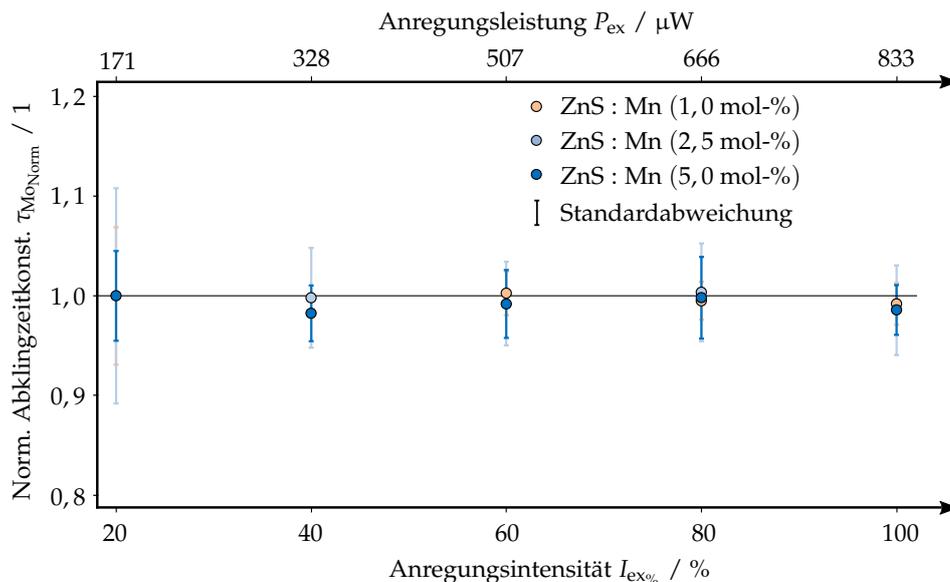


Abbildung 5.18: Einfluss der Anregungsintensität bei direkter Anregung des mangandotierten Zinksulfids. Die Anregungswellenlänge λ_{ex} beträgt 355 nm. Die Messungen wurden bei Raumtemperatur aufgezeichnet.

der Zeit $t_{\frac{1}{e}}$, in der die Lumineszenzemission auf ein Niveau von $\frac{1}{e}$ der Startintensität abklingt (vgl. Gleichung 5.7).

$$\tau_{Mo} = t_{\frac{1}{e}} \quad (5.7)$$

5.2.4 Elektronische Übergänge und Quenchingmechanismen

Die zuvor präsentierten Ergebnisse werden im Folgenden genutzt, um ein quantitatives Bänderdiagramm zu skizzieren, das die elektronischen Übergänge und den Quenchingmechanismus an mangandotiertem Zinksulfid darstellt. Zunächst wird der Zusammenhang zwischen der Anregungswellenlänge und der Rekombinationsdynamik beschrieben. Anschließend wird der Einfluss von Sauerstoff auf die elektronischen Übergänge diskutiert und das Modell entsprechend erweitert.

Direkte und indirekte Anregung

Die Abbildung 5.19 zeigt zwei Bänderdiagramme, welche die direkte und indirekte Anregung der Bandkante zeigen.

Die Modellvorstellung sieht vor, dass eine direkte Anregung, mit einer Wellenlänge von 355 nm, die Elektronen direkt auf die Leitungsbandkante hebt. Auf diesem Niveau liegen die Elektronen noch lokalisiert vor. Dieses Verhalten konnte durch die Messungen bei variierender Anregungsleistung nachgewiesen werden. Von diesem

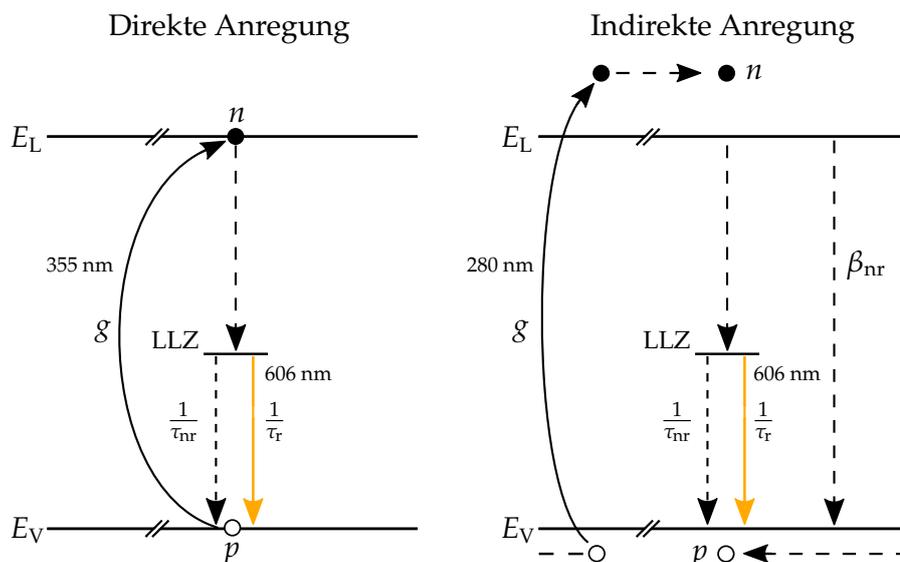


Abbildung 5.19: Direkte und indirekte Anregung von mangandotiertem Zinksulfid

Niveau aus rekombinieren die Elektronen über das lokalisierte Lumineszenzzentrum und unter Aussendung von Photonen mit einer Energie, die einer Wellenlänge von 606 nm entspricht.

Eine indirekte Anregung mit einer Wellenlänge von 280 nm führt hingegen zu einer Anregung weit über die Bandkante. Die Elektronen liegen in diesem Fall delokalisiert im Leitungsband vor und zeigen, wie die Untersuchungen nachgewiesen haben, ein bimolekulares Rekombinationsverhalten.

Elektronische Übergänge in Anwesenheit von Sauerstoff

Nachfolgend wird der Einfluss von Sauerstoff auf die Lumineszenzemission beschrieben. Wie beim Zinkoxid wird davon ausgegangen, dass durch die oberflächenadsorbierten Sauerstoffmoleküle zusätzliche Akzeptorniveaus innerhalb der elektronischen Bandlücke entstehen, welche von delokalisierten Elektronen aus dem Leitungsband besetzt werden. Diese zusätzlichen Akzeptorniveaus führen zu einer zunehmenden Verarmungsrandschicht und zu weiteren nicht strahlenden Übergängen β_Q . Diese nicht strahlenden Übergänge konkurrieren mit der strahlenden Rekombination über das Lumineszenzzentrum und führen zur Abnahme der Lumineszenzintensität und der Abklingzeit. Abbildung 5.20 zeigt die elektronischen Übergänge und den Einfluss des Sauerstoffs.

Da der Einfluss von Sauerstoff nur bei einer indirekten Anregung mit einer Wellenlänge von 280 nm beobachtet werden konnte, kann davon ausgegangen werden,

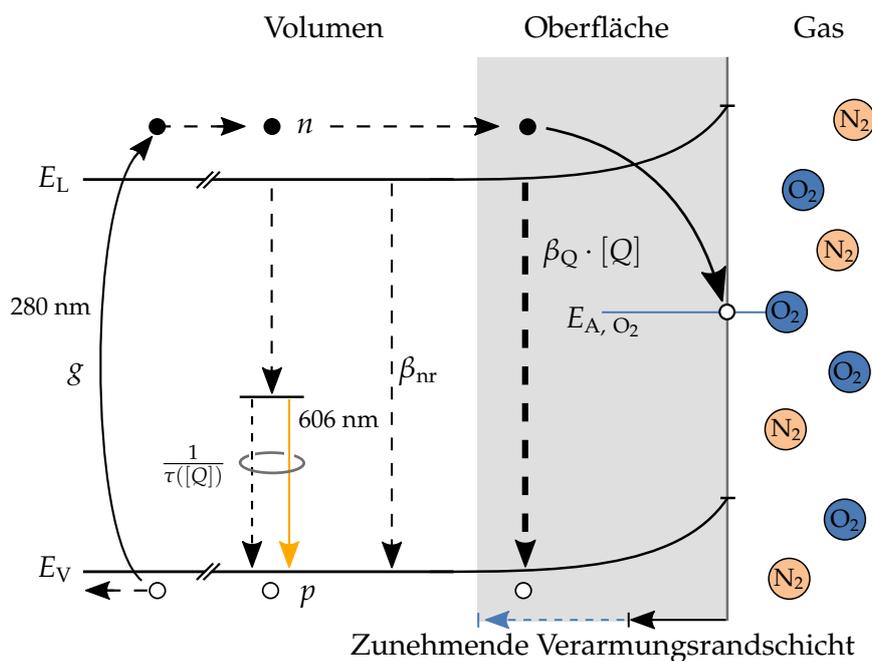


Abbildung 5.20: Einfluss von Sauerstoff auf die elektronischen Übergänge in mangandotiertem Zinksulfid. Die Anregung erfolgt indirekt mit einer Wellenlänge λ_{ex} von 280 nm.

dass nur delokalisierte Elektronen mit den oberflächenadsorbierten Sauerstoffmolekülen wechselwirken können. Der quenchersensitive Übergang β_Q ist in diesem Fall, wie beim Zinkoxid, zwischen dem Leitungs- und dem Valenzband lokalisiert.

Für eine lumineszenzbasierte Sauerstoffsensorik ist somit eine Anregung über das Leitungsband und das Vorliegen von delokalisierten Elektronen erforderlich.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel werden die Erkenntnisse, die im Rahmen dieser Arbeit erzielt wurden, zusammengefasst. Zudem wird ein Ausblick auf weitere Untersuchungen präsentiert.

6.1 Zusammenfassung

Aktuelle lumineszenzbasierte Sensoren verwenden als gassensitive Luminophore üblicherweise metallorganische Komplexe (vgl. Kapitel 1.1 und 2.1). Diese werden optisch mittels Strahlung im ultravioletten bzw. blauen Wellenlängenbereich zur Lumineszenz angeregt. Als sauerstoffsensitive Messgröße wird in der Regel die Zeitkonstante des Abklingens nach impulsförmiger Anregung ausgewertet, da diese weitestgehend unabhängig vom Alterungszustand des Luminophors ist. Ein Nachteil der verwendeten metallorganischen Komplexe ist das Photobleaching, welches die Degradation einzelner lumineszierender Moleküle aufgrund der intensiven, anregenden Strahlung beschreibt. Aufgrund dieser Alterung und der dadurch endlichen Betriebsdauer können diese Luminophore üblicherweise nur für temporäre, diskontinuierliche Messaufgaben eingesetzt werden.

Als photostabile Alternative werden seit ca. 20 Jahren verstärkt Metalloxide untersucht, deren gassensitive Eigenschaften seit den 70er Jahren bekannt sind und die seitdem in leitwertbasierten Sensoren verwendet werden. Der aktuelle Stand der Literatur präsentiert jedoch kein umfassendes Bild des Quenchingmechanismus (vgl. Kapitel 2.2). So zeigen viele Untersuchungen eher symptomatisch den Einfluss von oxidierenden und reduzierenden Gasen auf die Lumineszenzemission, verknüpfen diesen jedoch nicht mit einer entsprechenden Modellvorstellung. Zudem wird häufig nur der Einfluss auf die Lumineszenzemission bei konstanter Anregung betrachtet und die Rekombinationsdynamik außer Acht gelassen. Im Fall von Zinkoxid wurden zwar bereits Messungen bei konstanter und impulsförmiger Anregung präsentiert, welche jedoch an stark defektbelasteten Proben und zudem unter ungeeigneten experimentellen Bedingungen durchgeführt wurden (vgl. Kapitel 2.3).

Das Ziel dieser Arbeit war es, ein Modell zu entwickeln, das den Einfluss von oberflächenadsorbierten Sauerstoffmolekülen auf die Lumineszenzemission und die Rekombinationsdynamik von Elektronen im Zinkoxid beschreibt und zudem erläutert, inwieweit lokalisierte und delokalisierte Elektronen mit den oberflächenadsorbierten Sauerstoffmolekülen wechselwirken können.

Zur Erläuterung dieser Mechanismen wird in Kapitel 3.1.2 ein einfaches Modell, basierend auf einem Zwei-Niveau-System, vorgestellt. Das Modell behandelt die Rekombinationsdynamik von Elektronen im Halbleiter und ermöglicht eine einfache Diskussion des Einflusses von lokalisiert und delokalisiert vorliegenden Elektronen auf die Lumineszenzemission bei konstanter und impulsförmiger Anregung.

Das Modell zeigt, dass lokalisiert vorliegende Elektronen zu einem monomolekularen Rekombinationsverhalten führen, bei dem die Abklingzeitkonstante der Lumineszenz unabhängig von der Dichte der angeregten Zustände zum Zeitpunkt t_0 ist. Die Intensität der anregenden Strahlung wirkt sich somit nicht auf das Abklingverhalten aus. Der bimolekulare Rekombinationsfall ist hingegen komplexer. Hier wird gezeigt, dass die Abklingzeit mit der Dichte der angeregten, delokalisierten Zustände zum Zeitpunkt t_0 variiert und umso schneller abklingt, je höher die Startdichte ist.

Weiterhin konnte anhand des in Kapitel 3.1.2 skizzierten Modells gezeigt werden, dass sich eine steigende Quencherkonzentration sowohl im mono- als auch im bimolekularen Rekombinationsfall auf die Lumineszenzemission bei konstanter und impulsförmiger Anregung auswirkt. Gemäß des Modells kann somit sowohl die Lumineszenzintensität als auch die Abklingzeitkonstante zur Sensorik genutzt werden. Ein monomolekulares Abklingverhalten weist dabei den Vorteil auf, dass dieses unabhängig von der Startdichte der angeregten Zustände und somit von der Intensität der anregenden Strahlung ist. Alterungs- und Temperatureinflüsse, die auf die anregende Strahlungsquelle oder den Detektor wirken, müssen somit nicht kompensiert werden.

Um das Modell durch Messungen zu verifizieren, wurden mehrere eigene Messaufbauten entwickelt, welche in Kapitel 4.2.2 und 4.2.3 beschrieben sind. Diese sind speziell auf die Lumineszenzcharakteristik des Zinkoxids und des mangandotierten Zinksulfids angepasst und ermöglichen es, die Emission bei unterschiedlichen Gasatmosphären und Substrattemperaturen zu untersuchen. Die Detektion der Lumineszenzsignale erfolgt dabei zeitaufgelöst bzw. mittels der zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung.

Für die Untersuchungen am Zinkoxid wurden kommerziell verfügbare Partikel verwendet, welche flampyrolitisch hergestellt wurden. Zudem wurden mangan-dotierte Zinksulfidpartikel eigens nasschemisch dargestellt.

Um den Einfluss von oberflächenadsorbierten Sauerstoffmolekülen auf die Lumineszenzemission zu ermitteln, wurden unterschiedliche Messreihen bei konstanter und impulsförmiger Anregung sowie simultane Messungen von Lumineszenz und Leitwert durchgeführt (vgl. Kapitel 5.1.1).

Das hier untersuchte Zinkoxid zeigt eine ausgeprägte Band-Band-Lumineszenz mit einer Wellenlänge von 387 nm, welche das Spektrum dominiert und auf die defektarme Kristallstruktur zurückzuführen ist. Die Messungen bei variierender Anregungswellenlänge zeigen, dass die Lumineszenz über einem weiten Wellenlängenbereich von 250 bis 375 nm angeregt werden kann und dass diese Lumineszenz durch Sauerstoff gequenchet wird. Simultane Leitwertmessungen zeigen zudem, dass sich eine Variation der Sauerstoffkonzentration auch auf die optisch aktivierte Leitfähigkeit auswirkt. Der Sauerstoff auf der Oberfläche wechselwirkt somit mit den im Leitungsband delokalisiert vorliegenden Elektronen.

Messungen mittels zeitkorrelierter Einzelphotonenzählung konnten weiterhin zeigen, dass sich eine steigende Sauerstoffkonzentration auch auf die Abklingzeitkonstante der Lumineszenz auswirkt. Sauerstoff auf der Oberfläche des Zinkoxids führt somit zu einer zunehmenden Rekombination über die nicht strahlenden Übergänge. Dies spiegelt sich in der Lumineszenzintensität, dem optisch aktivierten Leitwert und der Abklingzeit wider. Der quenchersensitive Übergang ist somit zwischen dem Leitungs- und dem Valenzband lokalisiert und erfordert für eine lumineszenzbasierte Gassensorik eine Anregung über die Leitungsbandkante. Dieser Einfluss wurde im Rahmen dieser Dissertation erstmalig nachgewiesen.

Die Untersuchungen zeigen somit, dass die Abklingzeit der Band-Band-Lumineszenz zur Bestimmung der Sauerstoffkonzentration in einer Gasatmosphäre geeignet ist und zur Sensorik verwendet werden kann. Die kleine Abklingzeitkonstante im Bereich weniger Nanosekunden und die im Vergleich zu anderen Luminophoren schwache Lumineszenzintensität stellen jedoch äußerst hohe Anforderungen an die verwendeten optischen und optoelektronischen Komponenten.

Ergänzend zu den Untersuchungen am Zinkoxid wurden Messungen an mangan-dotiertem Zinksulfid vorgenommen, welches zwar nicht photostabil ist, sich jedoch aufgrund seiner intensiven Lumineszenz und großen Abklingzeitkonstanten im Millisekundenbereich hervorragend für grundsätzliche Untersuchungen eignet. Die Messungen zeigen, dass eine direkte Anregung der erwarteten Zinksulfid-Bandkante

zu einem monomolekularen Rekombinationsverhalten führt. Dieses Rekombinationsverhalten spricht für das Vorliegen von lokalisierten Elektronen, welche jedoch nicht mit dem oberflächenadsorbierten Sauerstoffmolekülen wechselwirken. Erst eine Anregung mit einer Energie, die weit über der Bandkante liegt, führt zu delokalisierten Elektronen und einem sauerstoffabhängigen Lumineszenzverhalten. Die Messungen unterstreichen somit die Modellvorstellung und die zuvor diskutierten Ergebnisse am Zinkoxid.

6.2 Ausblick

Die zuvor präsentierten Untersuchungen haben gezeigt, dass oberflächenadsorbierter Sauerstoff einen Einfluss auf die Rekombinationsdynamik der angeregten Elektronen im Zinkoxid hat und dass dieser Effekt zur Sensorik genutzt werden kann.

Die simultanen Messungen von Lumineszenz und Leitwert zeigen zudem, dass eine Korrespondenz zwischen diesen beiden Größen besteht. Die Messungen lassen daher vermuten, dass die Mechanismen und Modelle der leitwertbasierten Gassensorik auf die lumineszenzbasierte Sensorik übertragen werden können. In diesem Zusammenhang könnte in späteren Untersuchungen der Einfluss von reduzierenden Gasen auf die Lumineszenzemission untersucht werden. Hier wird erwartet, dass reduzierende Gasmoleküle, wie beispielsweise Kohlenstoffmonoxid, mit bereits oberflächenadsorbierten Sauerstoffmolekülen reagieren und zu einer Zunahme der Lumineszenzintensität, des Leitwerts und der Abklingzeit führen. Es wird daher davon ausgegangen, dass beim Zinkoxid keine ausgeprägte Selektivität allein gegenüber Sauerstoff besteht, sondern auch weitere oxidierende und reduzierende Gase einen Einfluss auf die Lumineszenzemission haben. Hier sind weitere Untersuchungen erforderlich.

Darüber hinaus ist zu untersuchen, inwieweit weitere halbleitende, lumineszierende Verbindungen mit größeren Abklingzeitkonstanten zur Sensorik genutzt werden können, da die äußerst kurzlebige Abklingzeit des Zinkoxids, wie bereits beschrieben, sehr hohe Anforderungen an die Sensorik stellt.

A Anhang

A.1 Betreute studentische Arbeiten

Im Verlauf dieser Arbeit wurden mehrere studentische Arbeiten betreut, deren Ergebnisse zu Teilen in die hier vorgestellte Dissertation eingeflossen sind. Im Folgenden soll ein Überblick über diese Arbeiten gegeben werden.

A.1.1 Dimensionierung und Aufbau eines elektrooptischen Messsystems zur Klassifizierung gassensitiver Luminophore

Raphael Stümpel

Studienprojekt im Bachelorstudiengang Elektrotechnik im Juni 2016 - [Stu16S]

Prof. Dr.-Ing. Alexander Puhala

Fachgebiet *Elektrische Messtechnik* der *Hochschule Ostwestfalen-Lippe*

In dem Studienprojekt sollte ein Aufbau entwickelt werden, mit dem das Abklingen von Luminophoren bei variierender Sauerstoffkonzentration erfasst werden kann. Dieser Aufbau sollte in der anschließenden Bachelorarbeit genutzt werden, um kommerziell verfügbare Luminophore zu charakterisieren. Zu Beginn der Arbeit wurde das Messprinzip lumineszenzbasierter Sensoren vorgestellt, bei dem die Anregung rechteckförmig erfolgt und das Nachleuchten ausgewertet wird. Die Anforderungen an die Schaltung wurden durch zwei kommerziell verfügbare Luminophore vorgegeben, deren Abklingzeitkonstanten im Bereich weniger Mikrosekunden liegen. Hierauf aufbauend wurde ein erster Entwurf einer Schaltung zur Anregung und Detektion entworfen. Die zeitliche Ansteuerung der Leuchtdiode sowie die Auswertung des detektierten Lumineszenzsignals erfolgten mit einem Mikrocontroller. Der Schaltungsentwurf wurde in ein Hardwarelayout überführt und ein erstes Versuchsmuster wurde aufgebaut. Um die elektrischen und optoelektronischen Komponenten zum Luminophor auszurichten, wurde eine Messzelle entworfen. Diese nimmt die

Anregungs- und Detektoreinheit, die optischen Filter sowie das Luminophor auf. Um die optischen Signale spektral zu trennen, wurden auf der Anregungsseite ein Kurzpassfilter und auf der Detektorseite ein Langpassfilter verwendet. Über einen dichroitischen Spiegel, der zwischen der Anregungs- und Detektoreinheit angebracht war, wurde die anregende Strahlung auf das Luminophor und die emittierte Strahlung auf die Photodiode gelenkt. Mit diesem Versuchsaufbau konnten erste Messungen an Prüfgasen vorgenommen werden.

Die Ergebnisse wurden am 15.06.2016 in einer Präsentation am Fachgebiet *Elektrische Messtechnik* der *Hochschule Ostwestfalen-Lippe* vorgestellt.

A.1.2 Entwurf eines elektrooptischen Sauerstoffsensors auf Basis einer Potenzialanalyse gassensitiver Luminophore

Raphael Stümpel

Bachelorarbeit im Studiengang Elektrotechnik im August 2016 - [Stu16B]

Prof. Dr.-Ing. Alexander Puhala

Fachgebiet *Elektrische Messtechnik* der *Hochschule Ostwestfalen-Lippe*

Die Bachelorarbeit baut auf das zuvor beschriebene Studienprojekt auf. Im Rahmen der Bachelorarbeit wurde die mikrocontrollergesteuerte Hardware in mehreren Zyklen optimiert, mit dem Ziel, eine möglichst hohe Dynamik zu ermöglichen. In mehreren Messreihen wurde anschließend der Einfluss von Sauerstoff auf die Lumineszenzintensität und die Abklingzeit von kommerziell verfügbaren, metallorganischen Luminophoren untersucht. Die Messreihen der Intensitätsmessungen zeigten einen nahezu affin-linearen Verlauf des Stern-Volmer-Quotienten, aufgetragen über die Sauerstoffkonzentration. Der Stern-Volmer-Quotient der Abklingzeiten zeigte einen abweichenden Verlauf. Die Messreihen wurden bei 5 °C, 23 °C und 40 °C durchgeführt. Sowohl die Lumineszenzintensität als auch die Abklingzeit nahmen mit zunehmender Temperatur ab. Aus den Messwerten wurde ein Kennlinienfeld erstellt, welches den Einfluss der Temperatur kompensiert und im Mikrocontroller hinterlegt wurde. Basierend auf den Ergebnissen konnte ein erstes, einfaches Konzept für einen elektrooptischen Sauerstoffsensor skizziert werden.

Das Kolloquium zur Bachelorarbeit fand am 25.08.2016 am Fachgebiet *Elektrische Messtechnik* der *Hochschule Ostwestfalen-Lippe* statt.

A.1.3 Untersuchung kolorimetrischer Gassensoren für Kohlenmonoxid im Abgas von Kleinfeuerungsanlagen

Tobias Brockschmidt und Lukas Wohlrab

Projektarbeit im Masterstudiengang Elektrotechnik im November 2016 - [BrWo16P]

Prof. Dr.-Ing. Bernd Henning

Fachgebiet Elektrische Messtechnik der Universität Paderborn

In der Projektarbeit wurde ein kolorimetrisches Messverfahren zur Detektion von Kohlenstoffmonoxid untersucht. Zu Beginn der Projektarbeit wurde im Rahmen einer Literaturrecherche eine Übersicht über die Anwendungsgebiete kolorimetrischer Gassensoren sowie die verwendeten chemischen Verbindungen erstellt. Die Recherche zeigte, dass vielfach Palladium(II)-chlorid verwendet wird, dessen Farbe bei Kontakt mit Kohlenstoffmonoxid von beige zu schwarz umschlägt. Der Grad der Verfärbung skaliert dabei mit der aufgenommenen Kohlenstoffmonoxidkonzentration. Der Farbumschlag ist nicht reversibel. Für Untersuchungen wurden zunächst kommerziell verfügbare Indikatortabletten vom Typ *CO-Pro* des Herstellers *Lawrence Factor Inc.* verwendet [Law16]. Um den Farbumschlag zu detektieren, wurde eine Messzelle konstruiert, die zwei Tabletten aufnimmt. Die Indikatortabletten befanden sich hinter transparenten Abdeckungen. Eine dieser Abdeckungen enthielt eine kleine Bohrung, durch die Gas an eine der Tabletten strömen konnte, welche zur Sensorik genutzt wird. Die zweite Tablette diente als Referenz und nahm nicht an der Reaktion mit dem Gas teil. Als Messgröße diente die veränderte Reflektivität bei ca. 610 nm. Die Messzelle wurde so konzipiert, dass beide Indikatortabletten mit der gleichen Leuchtdiode bestrahlt wurden. Die von den jeweiligen Tabletten reflektierte Strahlung wurde mit Photodioden detektiert und mit einem Mikrocontroller ausgewertet. Die Daten wurden über eine USB-Schnittstelle ausgegeben. Die Auswertung der Daten erfolgte mit der Software *Matlab* des Herstellers *The MathWorks, Inc.*. In mehreren Messreihen wurde der Einfluss von Kohlenstoffmonoxid auf die Verfärbung der Indikatortabletten untersucht. Die Messungen zeigten, dass die Verfärbung nicht endgültig ist und sich nach der eigentlichen Messung eine gewisse Regeneration einstellt. Durch Messungen bei variierender Temperatur und Luftfeuchte konnte festgestellt werden, dass die Regeneration stark von der Luftfeuchte beeinflusst wird. Je höher die Luftfeuchte ist, desto geringer ist die beobachtete Regeneration. Weitergehend wurden Sprungantworten aufgenommen, bei denen für einen kurzen Zeitraum eine bekannte Kohlenstoffmonoxidkonzentration auf die Tablette gegeben und anschließend die nachlassende Reflektivität erfasst wurde. Das Abklingverhal-

ten zeigte einen exponentiellen Verlauf. Basierend auf diesen Messungen wurde ein elektrisches Ersatzschaltbild entwickelt, welches elektrische Größen nutzt, um die Stoffmenge an Kohlenstoffmonoxid, die Volumenkonzentration und die umgesetzte Stoffmenge am Indikator abzubilden. Mit diesem Ersatzschaltbild war es ferner möglich, die Volumenkonzentration an Kohlenstoffmonoxid aus der abklingenden Reflektivität mittels eines Regressionverfahrens zu schätzen. Abschließend wurden Vergleichsmessungen an einem selbst hergestellten Indikator vorgenommen. Zur Herstellung wurde Palladium(II)-chlorid (PdCl_2) in Wasser gelöst und auf ein Filterpapier aufgetropft. Der selbst hergestellte Indikator zeigte ein ähnliches Verhalten bei Kontakt mit Kohlenstoffmonoxid wie die kommerziell beschafften Indikatortabletten. Es wird daher vermutet, dass die Indikatortabletten ebenfalls auf einer Palladium(II)-chlorid Verbindung basieren.

Die Ergebnisse der Projektarbeit wurden am 02.11.2016 am *Fachgebiet Elektrische Messtechnik* der *Universität Paderborn* vorgestellt. Eine weitere Präsentation fand am 10.11.2016 im Rahmen des *3. Fachgesprächs* des *Paderborner Netzwerks für innovative Gassensorik* an der *Universität Paderborn* statt.

A.1.4 Untersuchung von Messverfahren zur Bestimmung des dynamischen Lumineszenzverhaltens sauerstoffsensitiver Luminophore

Raphael Stümpel

Studienprojekt im Masterstudiengang Elektrotechnik im Juni 2018 - [Stu18S]

Prof. Dr.-Ing. Oliver Stübbe

Fachgebiet Optical Engineering der Hochschule Ostwestfalen-Lippe

Im Rahmen des Studienprojektes sollten Messverfahren zur Bestimmung der Zeitkonstanten von sauerstoffsensitiven Luminophoren untersucht werden. Das Ziel der Arbeit war es, die Korrespondenz zwischen der Lumineszenzemission bei impulsförmiger und harmonischer Anregung aufzuzeigen und an realen Luminophoren zu überprüfen (vgl. Kapitel 3.2.3). Zu Beginn der Arbeit wurden zunächst die elektronischen Übergänge im Luminophor und der Einfluss eines Quenchers auf die resultierende Zeitkonstante beschrieben. Anschließend wurde die Auswertung der abklingenden Lumineszenz bei impulsförmiger und harmonischer Anregung erläutert. Die Untersuchungen in diesem Studienprojekt sollten an zwei kommerziell verfügbaren Luminophoren des Herstellers *Ocean Optics B.V.* vorgenommen werden.

Die Abklingzeitkonstante des Luminophors *FOSPOR Oxygen Sensing Patch* wird im Datenblatt des Herstellers mit $26,7 \mu\text{s}$ bei 0 Vol.-% O_2 und $11,2 \mu\text{s}$ bei 21 Vol.-% O_2 angegeben. Die Abklingzeitkonstante des Luminophors *HIOXY Oxygen Sensing Patch* beträgt $2,2 \mu\text{s}$ bei 0 Vol.-% O_2 und $0,6 \mu\text{s}$ bei 21 Vol.-% O_2 . Gemäß der Angaben konnten für beide Luminophore der frequenzabhängige Phasen- und Modulationsgang in An- und Abwesenheit von Sauerstoff ermittelt werden. Aus dem jeweiligen Phasen- und Modulationsgang konnte dann die Frequenz ermittelt werden, bei der die Phasenverschiebung und der Modulationsgrad die größtmögliche Änderung auf eine Variation der Sauerstoffkonzentration zeigt. Für das Luminophor *HIOXY Oxygen Sensing Patch* beträgt die optimale Anregungsfrequenz 140 kHz. Die Anregung des *FOSPOR Oxygen Sensing Patch* sollte mit 9 kHz erfolgen. Auf diesen Berechnungen basierend wurde eine eigene Elektronik zur Anregung des Luminophors und zur Detektion des Lumineszenzsignals entwickelt. Die sauerstoffsensitiven Patches wurden auf Quarzglassubstrate geklebt und in der in Kapitel 4.2.1 beschriebenen Gasmesszelle montiert. Die Ausrichtung der Anregungs- und Detektoreinheit erfolgte mit dem in Kapitel 4.2.2 vorgestellten Messaufbau. Mit diesem Messaufbau wurden an beiden Luminophoren Messungen bei variierender Anregungsfrequenz und Sauerstoffkonzentration vorgenommen. Die ermittelten Phasenverschiebungen wurden in einem Diagramm über die Frequenz aufgetragen und es wurde überprüft, inwieweit die realen Messungen den berechneten Phasengang abbilden. Im Falle des *FOSPOR Oxygen Sensing Patch* stimmte der ermittelte Phasengang über einen weiten Frequenzbereich mit den Berechnungen überein. Die Messungen spiegelten auch den erwarteten Einfluss von Sauerstoff wider. Erst bei Anregungsfrequenzen über 150 kHz konnten Abweichungen festgestellt werden. Untersuchungen zeigten, dass aufgrund der verwendeten Filter dem Lumineszenzsignal stets ein geringer Anteil des Anregungssignals überlagert war. Bei geringen Anregungsfrequenzen wirkte sich diese Überlagerung nicht merklich aus. Erst bei höheren Frequenzen, bei der die Lumineszenzintensität aufgrund des Modulationsgrades zurückgeht, wirkte sich diese Überlagerung nachweislich auf das detektierte Signal aus. Die Untersuchungen am *HIOXY Oxygen Sensing Patch* konnten den berechneten Phasengang nicht nachbilden. Aufgrund der wesentlich geringeren Lumineszenzintensität wurde vermutet, dass die überlagerte anregende Strahlung das detektierte Signal dominiert.

Die Ergebnisse des Studienprojekts wurden am 20.07.2018 am Fachgebiet *Optical Engineering* der *Hochschule Ostwestfalen-Lippe* in einer Präsentation vorgestellt und diskutiert.

A.1.5 Entwicklung eines Messaufbaus zur Anregung und Detektion dynamischer Lumineszenzmechanismen gassensitiver Luminophore

Raphael Stümpel

Masterarbeit im Studiengang Elektrotechnik im Dezember 2018 - [Stu18M]

Prof. Dr.-Ing. Oliver Stübbe

Fachgebiet Optical Engineering der Hochschule Ostwestfalen-Lippe

In dieser Masterarbeit sollte ein Konzept für einen Messaufbau zur Anregung und Detektion der dynamischen Lumineszenzemission von Luminophoren mit Abklingzeiten im Bereich weniger Nanosekunden entwickelt werden. Diese äußerst kurzlebigen Lumineszenzemissionen gehen in der Regel mit einer geringen Lumineszenzintensität einher und stellen hohe Anforderungen an das Messverfahren und die verwendeten elektronischen und optoelektronischen Komponenten. Im analytischen Bereich werden solche kurzlebigen Lumineszenzen üblicherweise mittels zeitkorrelierter Einzelphotonenzählung erfasst (vgl. Kapitel 3.2.2.1). Im Rahmen dieser Masterarbeit wurde untersucht, inwieweit die Anregung mit einer Leuchtdiode erfolgen kann, deren Intensität sinusförmig und mit einer Frequenz von bis zu 30 MHz moduliert wird. Der zeitliche Verlauf der Lumineszenzemission sollte mit einer Photodiode erfasst werden und die Auswertung der Phasenverschiebung zwischen dem anregenden Signal und dem Lumineszenzsignal mittels einer analogen Elektronik erfolgen. Die Arbeit baut auf das zuvor beschriebene Studienprojekt auf. Im Grundlagenteil wurde auf die kurzlebige Lumineszenzemission von Metalloxiden eingegangen. Aufbauend auf den Erfahrungen des Studienprojektes wurde eine Elektronik zur Anregung entwickelt. Die Erzeugung des Sinussignals erfolgte mittels der direct digital synthesis. Dabei wird ein hochfrequentes quantisiertes Signal erzeugt, das anschließend mittels eines Tiefpassfilters siebter Ordnung geglättet wird. Dieses Sinussignal dient als Referenzsignal für eine Konstantstromquelle, die den Strom durch die anregende Leuchtdiode regelt. Auf der Detektorseite wurden zum einen die Lumineszenzemission und zum anderen das anregende Signal der Leuchtdiode mit pin-Photodioden detektiert. Der Strom durch diese Dioden wurde in mehreren Filterstufen verstärkt und aufbereitet. Die hochfrequenten Sinussignale wurden anschließend analog 1-Bit gewandelt und die Phasenverschiebung der Nulldurchgänge mit einem Time-to-Digital-Converter ermittelt. Die Steuerung der Anregungs- und Detektoreinheit erfolgte mit einem Mikrocontroller. Über eine USB-Verbindung konnte die Frequenz zur Anregung eingestellt und die ermittelte Phasenverschiebung ausgelesen wer-

den. Um das Übertragungsverhalten der Schaltungen zu überprüfen, wurde auf der Anregungsseite eine Leuchtdiode mit einem Emissionsmaximum von 390 nm eingesetzt, welches der Wellenlänge der Band-Band-Lumineszenz von Zinkoxid entspricht. Anregungs- und Detektoreinheit wurden anschließend ohne eingesetzte Proben in einer 180°-Anordnung betrieben und das Übertragungsverhalten in einem Bereich von 100 Hz bis 30 MHz aufgezeichnet. Die Messungen wurden mit den Ergebnissen einer SPICE-Simulationen verglichen. Das Übertragungsverhalten der Schaltung stimmte in einem weiten Frequenzbereich von 2 kHz bis 6 MHz mit den Ergebnissen der Simulation überein. Oberhalb von 6 MHz nahm der Verstärkungsfaktor der Schaltung jedoch deutlich ab. Dieses Verhalten erschwerte die Messung an einer realen Zinkoxidprobe und wird auf die verwendeten pin-Photodioden zurückgeführt. Für Messungen oberhalb von 6 MHz sind daher weitere Optimierungen der Detektoreinheit erforderlich. Weiterhin zeigten Messungen bei konstanter Anregung, dass auch dem emittierten Lumineszenzsignal ein geringer Anteil der anregenden Strahlung überlagert ist, was vermutlich auf das Transmissionsverhalten der verwendeten Filter auf der Anregungs- und Detektorseite zurückzuführen ist.

Die Ergebnisse wurden am 29.01.2019 im Rahmen einer Präsentation am Fachgebiet *Optical Engineering* der *Hochschule Ostwestfalen-Lippe* vorgestellt. Eine weitere Präsentation fand beim 6. *Fachgespräch* des *Paderborner Netzwerks für innovative Gassensorik* an der *Universität Paderborn* am 08.03.2019 statt.

A.1.6 Gasdetektion durch Analyse dynamischer Lumineszenzmechanismen an halbleitenden Zinkverbindungen

Marc Wengenroth und Lukas Geppert

Projektarbeit im Masterstudiengang Elektrotechnik im November 2019 - [WeGe19P]

Prof. Dr.-Ing. Bernd Henning

Fachgebiet *Elektrische Messtechnik* der *Universität Paderborn*

Im Rahmen dieser Projektarbeit wurde ein bereits bestehender Messaufbau zur Detektion hochfrequenter, harmonischer Lumineszenzemissionen hinsichtlich seines Übertragungsverhaltens analysiert und optimiert. Voruntersuchungen an diesem Aufbau hatten gezeigt, dass die pin-Photodioden, die zur Detektion der Lumineszenzemission verwendet wurden, nur begrenzt geeignet sind um hochfrequente (> 10 MHz) und zugleich schwache Lumineszenzemissionen zu detektieren. Bei

den zuvor verwendeten pin-Photodioden geht eine hohe Empfindlichkeit mit einer großen sensitiven Fläche einher, welche zu einer Zunahme der parasitären Kapazitäten führt, die die Dynamik entsprechend begrenzen. Weitergehend zeigten die Voruntersuchungen an diesem Messaufbau, dass die verwendeten optischen Filter auch im Sperrbereich noch geringste Emissionen transmittieren, die das eigentliche Nutzsignal überlagern und das Messergebnis dominieren. Im Rahmen dieser Projektarbeit wurde daher zum einen der Einsatz einer Avalanche-Photodiode zur Detektion hochfrequenter, harmonischer Lumineszenzemissionen untersucht und zum anderen überprüft, inwieweit ein eigener Monochromatoraufbau geeignet ist, um optische Signale auf einen definierten Spektralbereich von wenigen Nanometern zu begrenzen. In einem ersten Schritt wurden geeignete elektronische und optoelektronische Komponenten für die Detektoreinheit ausgewählt. Basierend auf einer Spice-Simulation wurde eine eigene Schaltung entwickelt, die eine Avalanche-Photodiode nutzt und den Photostrom in mehreren Filter- und Verstärkerstufen verstärkt. Die Schaltung wurde anschließend in ein Hardwarelayout überführt und in Betrieb genommen. Messungen an einem Referenzsignal zeigten, dass die Schaltung geeignet ist um hochfrequente harmonische Signale in einem Bereich von 100 Hz bis 100 MHz zu detektieren. Das Übertragungsverhalten der Schaltung entsprach dem simulierten Verhalten. Im weiteren Verlauf des Projektes wurde überprüft, inwieweit das Emissionsspektrum einer Leuchtdiode mit einem Monochromator spektral bandbegrenzt werden kann. Zunächst wurde eine Literaturrecherche zu den theoretischen Grundlagen, der Funktionsweise und den Ausführungen von Monochromatoren durchgeführt. Auf einer optischen Bank wurde anschließend ein Monochromator in einer Czerny-Turner-Anordnung aufgebaut. Die Auswahl der verwendeten Spalten, der Parabolspiegelausschnitte sowie des optischen Gitters basierte auf eigenen Berechnungen, welche mit der Software *Excel* der *Microsoft Corporation* erstellt wurde. In anschließenden Messungen, bei denen eine Weißlicht-Leuchtdiode als Lichtquelle diente, wurde das optische Übertragungsverhalten des Monochromators überprüft. Die Messungen zeigten, dass der Aufbau geeignet ist, um ein breitbandiges Spektrum auf einen schmalen Wellenlängenbereich mit einer Halbwertsbreite von ca. 10 nm sicher zu begrenzen. Außerhalb des bandbegrenzten Bereichs konnten keine Emissionen festgestellt werden. Die Messungen zeigten jedoch auch, dass die Intensität des Nutzsignals stark gedämpft wird. Messungen, bei denen eine Leuchtdiode mit einem Emissionsmaximum von 280 nm verwendet wurde, zeigten, dass der Anteil der transmittierten Leistung, in Abhängigkeit von der verwendeten Spaltbreite, in einem Bereich von ca. 0,5 bis 5 % liegt. Diese geringe Transmission ist auf das Übertragungsverhalten der Parabolspiegelausschnitte und des optischen Gitters zurückzuführen, welche nicht für den ultravioletten Spektralbereich optimiert sind.

Für abschließende Untersuchungen wurde eine Leuchtdiode mit einem Emissionsmaximum von 280 nm mit einer Frequenz von 100 MHz sinusförmig angeregt. Das Emissionsspektrum wurde mit dem eigens aufgebauten Monochromator auf einen Emissionspeak mit einer Halbwertsbreite von ca. 20 nm begrenzt. Mit diesem Anregungssignal wurde ein Spiegel bestrahlt und das reflektierte Signal mit der eigens entwickelten Detektoreinheit erfasst. Die Messungen zeigten, dass die entwickelte Hardware geeignet ist, um hochfrequente, harmonische Signale zu detektieren. Dynamische Messungen an realen Zinkoxidproben konnten nicht vorgenommen werden, da Messungen bei konstanter Anregung gezeigt haben, dass die Lumineszenzemission des Zinkoxids zu gering war. Dies konnte auf die geringe Anregungsleistung, bedingt durch die hohen optischen Verluste am Monochromator, zurückgeführt werden.

Erste Ergebnisse dieses Projektes wurden am 10.09.2019 beim 7. *Fachgespräch des Paderborner Netzwerks für innovative Gassensorik* bei der *Wöhler Technik GmbH* präsentiert. Eine abschließende Präsentation fand am 07.11.2019 am *Fachgebiet Elektrische Messtechnik der Universität Paderborn* statt.

A.2 Betreute praktische Übungen zur Vorlesung Umweltmesstechnik

An der *Universität Paderborn* wird am Fachgebiet *Elektrische Messtechnik* von *Prof. Dr. Bernd Henning* die Lehrveranstaltung *Umweltmesstechnik* angeboten. Ein Teil dieser Veranstaltung ist die *Umweltmesstechnik an Feuerungsanlagen*, die in einer Gastvorlesung durch *Dr. Stephan Ester* gehalten wird. Ergänzend zu der Lehrveranstaltung arbeiten die Studenten an entsprechenden praktischen Übungen, die das Fachgebiet *Elektrische Messtechnik* und die Firma *Wöhler Technik GmbH* anbieten. Im Folgenden wird eine kurze Übersicht über die betreuten Übungen gegeben, die dieser Arbeit thematisch zugeordnet werden können.

A.2.1 Lumineszenzbasierte Konzentrationsmessungen mit einem UV-Spektrometer

Im Wintersemester 2016/2017 wurde in der praktischen Übung zur Vorlesung *Umweltmesstechnik* mittels Lumineszenzspektroskopie und unter Anwendung des Standardadditionsverfahrens die Konzentration von Chinin ($C_{20}H_{24}N_2O_2$) in Tonic Water ermittelt. Im theoretischen Teil wurden zunächst die Mechanismen der Fluoreszenz und Phosphoreszenz am Jablonski-Diagramm erläutert und der Einfluss eines Quenchers auf die Lumineszenzemissionen dargestellt. Weitergehend wurden das Messverfahren, die Beugung am optischen Gitter sowie mitbestimmende Größen, die die Messung beeinflussen können, diskutiert. Im praktischen Teil stellten die Studenten eine Standardlösung mit einer bekannten Chininkonzentration her. Anschließend wurden vier Proben hergestellt. Alle Proben enthielten die gleiche Konzentration des Analyten, jedoch unterschiedliche, aber bekannte Konzentrationen der Standardlösung. Diese Proben wurden mit dem in Kapitel 4.2.2.1 vorgestellten Messaufbau untersucht. Zur Anregung wurde eine Leuchtdiode mit einer Wellenlänge von 355 nm in Kombination mit entsprechenden optischen Filtern verwendet. Das Lumineszenzspektrum wurde mit einem Faserspektrometer erfasst. Aus den Lumineszenzspektren konnten anschließend die Lumineszenzintensitäten des Emissionsmaximums bei 450 nm ermittelt werden. Diese Messwerte wurden in einem Diagramm über die Konzentration der zugegebenen Standardlösung aufgetragen. Die Messwerte wurden anschließend mittels eines Regressionverfahrens linear angenähert und die Konzentration des Analyten bestimmt. Auf diese Weise konnte die in der Literatur angegebene Chininkonzentration nachgewiesen werden.

Die Übung umfasste vier Präsenzveranstaltungen bei der *Wöhler Technik GmbH*. Die Ergebnisse wurden am 10.02.2017 am Fachgebiet *Elektrische Messtechnik* vorgestellt.

A.2.2 Impedanz- und Lumineszenzspektroskopie einer Zinkoxid-Halbleiterschicht bei optischer Anregung

Im Wintersemester 2018/2019 wurden im Rahmen der praktischen Übung zur Vorlesung *Umweltmesstechnik* simultane Messungen von Lumineszenz und elektrischer Impedanz an Zinkoxid vorgenommen. In einem theoretischen Teil wurde zunächst eine kurze Einführung in die Halbleitersensorik gegeben und die Oberflächenmechanismen am Ionosorptionsmodell erläutert. Weitergehend wurde auf die Korrespondenz von Lumineszenz und Leitwert sowie auf die optische Aktivierung von halbleitenden Metalloxiden eingegangen. Im praktischen Teil haben die Studenten eigene Zinkoxidpartikel nasschemisch hergestellt. Als Edukte dienten Zinkacetat-Dihydrat sowie eine Komplexlösung aus Diethanolamin. Die Umsetzung erfolgte im Veraschungs-ofen. Die eigens hergestellten Partikel sowie kommerziell verfügbares Zinkoxid wurden dispergiert und auf Substraten mit Interdigitalstrukturen aufgebracht. Anschließend wurden simultane Messungen von Lumineszenz und komplexer Impedanz bei variierender Sauerstoffkonzentration vorgenommen. Für die Messungen wurde der in Kapitel 4.2.2.1 vorgestellte Messaufbau verwendet. Die elektrische Impedanz wurde mit einem *Anritsu MS3630B* Netzwerkanalysator in Abhängigkeit von der Frequenz erfasst. Aus den Ergebnissen wurden ein elektrisches Ersatzschaltbild abgeleitet und die sauerstoffabhängigen Größen bestimmt.

Die Übung fand an vier Präsenzterminen bei der *Wöhler Technik GmbH* statt. Die Ergebnisse wurden am 31.01.2019 am Fachgebiet *Elektrische Messtechnik* präsentiert.

A.2.3 Charakterisierung eines mangandotierten Halbleitersensors mittels Lumineszenzspektroskopie

Die praktische Übung zur Vorlesung *Umweltmesstechnik* im Wintersemester 2019/2020 behandelte die Charakterisierung eines mangandotierten Halbleitersensors. In einer Einführung wurden zunächst Grundlagen zur Funktion von Halbleitersensoren und den Mechanismen von lumineszenzbasierten Sensoren vorgestellt. Im praktischen Teil wurden nasschemisch Zinksulfidproben mit unterschiedlichen Mangankonzentrationen hergestellt. Die Synthese folgte der in Kapitel 4.1.2 geschilderten Route. Die Proben wurden auf Quarzglassubstraten abgeschieden. In Messungen

wurde anschließend die Lumineszenz bei konstanter und impulsförmiger Anregung und variierender Sauerstoffkonzentration untersucht. Für die Messungen wurden die in Kapitel 4.2.2.1 und 4.2.2.2 vorgestellten Messaufbauten verwendet. Anhand der Messergebnisse wurde der Einfluss der Mangankonzentration auf die Intensität, die Abklingzeit und die Sensitivität hinsichtlich variierender Sauerstoffkonzentrationen diskutiert.

Die praktische Übung fand an drei Präsenzterminen bei der *Wöhler Technik GmbH* statt. Die Ergebnisse wurden am 28.01.2020 in einer Präsentation am Fachgebiet *Elektrische Messtechnik* vorgestellt.

A.3 Hinweise zum Rekombinationsmodell

Das in dieser Arbeit verwendete Modell ermöglicht eine einfache Diskussion der Rekombinationsdynamik von lokalisierten und delokalisierten Elektronen und wird auch in der entsprechenden Literatur verwendet [Rie41] [RFG71] [BGH05] [PeVa12].

Das Modell ist jedoch vereinfacht und bildet nicht die Kontinuität des Valenz- und Leitungsbands in halbleitenden Verbindungen ab. So findet die Anregung und Rekombination von Elektronen zwischen zwei diskreten Energieniveaus, dem Grundzustand und dem angeregten Zustand, statt (vgl. Abbildung A.3.1).

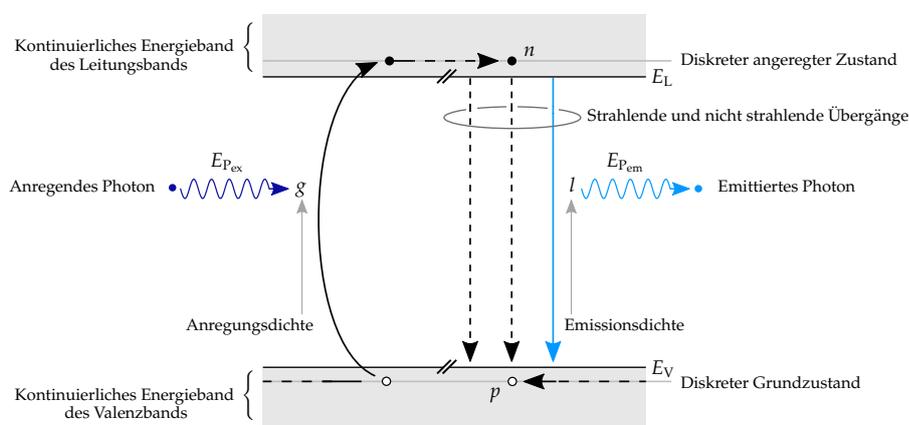


Abbildung A.3.1: Diskrete Energieniveaus im Bändermodell

Damit ein Elektron aus dem Grundzustand in den angeregten Zustand wechseln kann, muss die Energie des absorbierten Photons $E_{P_{ex}}$ größer oder gleich dem elektronischen Bandabstand E_G sein (vgl. Gleichung A.3.1)[PeVa12].

$$E_{P_{ex}} \geq E_G \quad \text{mit} \quad E_G = E_L - E_V \quad (\text{A.3.1})$$

Das Modell ermöglicht somit keine Unterscheidung, ob die Energie des anregenden Photons genau dem Bandabstand entspricht oder ggf. größer ist und das Elektron in ein höheres Energieniveau des Leitungsbands anregen könnte [PeVa12].

Aufgrund dieser diskreten Betrachtung eignet sich das Modell nicht, um die Energie der angeregten Elektronen über einen kontinuierlichen Bereich abzubilden. Die Beschreibung von Energien wird daher im Modell vermieden. Stattdessen wird die Anzahl an Elektronen, die sich in einem diskreten Zustand befinden, bzw. die Rate, mit denen diese Elektronen zwischen den Energieniveaus wechseln betrachtet.

Diese Betrachtung spiegelt sich in den Einheiten der physikalischen Größen wider. So werden die Anregungsdichte g und Emissionsdichte l in $\frac{1}{\text{cm}^3 \cdot \text{s}}$ angegeben. Diese

Die Intensität der Anregung wird mit J bezeichnet und beschreibt eine Flächenleistungsdichte. Diese ist über den Absorptionskoeffizienten des Materials α mit der volumenbezogenen Intensität der Anregung j verknüpft, bei welcher es sich dementsprechend um eine Volumenleistungsdichte handelt (vgl. Gleichung A.3.2).

$$j = J \cdot \alpha \quad (\text{A.3.2})$$

Über die Energie der anregenden Photonen E_{Pex} kann von der volumenbezogenen Flächenleistungsdichte j auf die Anregungsdichte g geschlossen werden (vgl. Gleichung A.3.3).

$$g = \frac{j}{E_{\text{Pex}}} \wedge E_{\text{Pex}} \geq E_{\text{G}} \quad (\text{A.3.3})$$

$$g = \frac{J \cdot \alpha}{E_{\text{Pex}}} \wedge E_{\text{Pex}} \geq E_{\text{G}} \quad (\text{A.3.4})$$

Die Anregungsdichte g ist somit direkt proportional zur Intensität der anregenden Strahlung J . Als Voraussetzung gilt, dass die Energie der anregenden Photonen größer oder gleich der Bandlückenenergie ist.

Auf der Emissionsseite gilt eine analoge Beschreibung. So kann von der Emissionsdichte l über die Energie der emittierten Photonen E_{Pem} auf die Lumineszenzintensität i geschlossen werden, welche eine Volumenleistungsdichte beschreibt (vgl. Gleichung A.3.5).

$$i = l \cdot E_{\text{Pem}} \quad (\text{A.3.5})$$

Wie auf der Anregungsseite kann weiterhin über den Absorptionskoeffizienten α auf die flächenbezogene Lumineszenzintensität I geschlossen werden (vgl. Gleichung A.3.6 und A.3.7).

$$I = \frac{i}{\alpha} \quad (\text{A.3.6})$$

$$I = l \cdot \frac{E_{\text{Pem}}}{\alpha} \quad (\text{A.3.7})$$

Die Intensität der emittierten Lumineszenz I ist somit direkt proportional zur Emissionsdichte l .

A.4 Abklingen der Dichte der angeregten Zustände bei monomolekularer Rekombination

Die Lösung der in Gleichung A.4.1 dargestellten Differentialgleichung beschreibt das Abklingen der Dichte der angeregten Elektronen n nach dem Abschalten der Anregung zum Zeitpunkt t_0 ($t = 0$). Die Lösung gilt somit für den Zeitraum $t \geq 0$.

$$\begin{aligned}
 \frac{dn}{dt} &= -\frac{n}{\tau([Q])} & \left| \quad k = \frac{1}{\tau([Q])} \right. & \quad (A.4.1) \\
 \Leftrightarrow \frac{dn}{dt} &= -k \cdot n \\
 \Leftrightarrow \frac{1}{n} \cdot dn &= -k \cdot dt \\
 \Leftrightarrow \int_{n_{t_0}}^{n(t)} \frac{1}{n} \cdot dn &= \int_{t_0}^t -k \cdot dt \\
 \Leftrightarrow \int_{n_{t_0}}^{n(t)} \frac{1}{n} \cdot dn &= -k \int_0^t dt \\
 \Leftrightarrow \ln(n(t)) - \ln(n_{t_0}) &= -k \cdot (t - 0) \\
 \Leftrightarrow \ln(n(t)) - \ln(n_{t_0}) &= -k \cdot t \\
 \Leftrightarrow \ln\left(\frac{n(t)}{n_{t_0}}\right) &= -k \cdot t \\
 \Leftrightarrow \frac{n(t)}{n_{t_0}} &= e^{-k \cdot t} \\
 \Leftrightarrow n(t) &= n_{t_0} \cdot e^{-k \cdot t} \\
 \Leftrightarrow n(t) &= n_{t_0} \cdot e^{-\frac{t}{\tau([Q])}}, \quad t \geq 0 & \quad (A.4.2)
 \end{aligned}$$

Das in Gleichung A.4.2 beschriebene Abklingen erfolgt einfach exponentiell mit der Zeitkonstante $\tau([Q])$, welche mit der Quencherkonzentration $[Q]$ variiert. Aufgrund des reziproken Zusammenhangs zwischen der Zeitkonstanten und der Quencherkonzentration nimmt die Zeitkonstante des Abklingens mit einer steigenden Quencherkonzentration ab (vgl. Gleichung A.4.3).

$$\tau([Q]) = \frac{1}{[Q] \cdot \frac{1}{\tau_Q} + \frac{1}{\tau_{nr}} + \frac{1}{\tau}} \quad (A.4.3)$$

Das Abklingen erfolgt somit umso schneller, je höher die Quencherkonzentration ist.

A.5 Lumineszenzintensität bei konstanter Anregung und monomolekularer Rekombination

Zur Beschreibung der Lumineszenzemission l_{t_0} bei konstanter Anregung wird nachfolgend Gleichung A.5.1 betrachtet und durch Umformungen weiter vereinfacht. In dieser Gleichung steht dem Anregungsterm g die Rekombination über die nicht strahlenden Übergänge τ_Q und τ_{nr} entgegen.

$$l_{t_0} = g - [Q] \cdot \frac{n_{t_0}}{\tau_Q} - \frac{n_{t_0}}{\tau_{nr}} \quad (\text{A.5.1})$$

In diese Gleichung kann der folgende Ausdruck für n_{t_0} eingesetzt werden.

$$n_{t_0} = l_{t_0} \cdot \tau_r$$

Dadurch geht Gleichung A.5.1 in die folgende Form über.

$$\begin{aligned} l_{t_0} &= g - l_{t_0} \cdot [Q] \cdot \frac{\tau_r}{\tau_Q} - l_{t_0} \cdot \frac{\tau_r}{\tau_{nr}} \\ \Leftrightarrow l_{t_0} + l_{t_0} \cdot [Q] \cdot \frac{\tau_r}{\tau_Q} + l_{t_0} \cdot \frac{\tau_r}{\tau_{nr}} &= g \\ \Leftrightarrow l_{t_0} \cdot \left(1 + [Q] \cdot \frac{\tau_r}{\tau_Q} + \frac{\tau_r}{\tau_{nr}} \right) &= g \\ \Leftrightarrow l_{t_0} &= g \cdot \frac{1}{[Q] \cdot \frac{\tau_r}{\tau_Q} + \frac{\tau_r}{\tau_{nr}} + 1} \\ \Leftrightarrow l_{t_0} &= g \cdot \frac{\frac{1}{\tau_r}}{[Q] \cdot \frac{1}{\tau_Q} + \frac{1}{\tau_{nr}} + \frac{1}{\tau_r}} \end{aligned} \quad (\text{A.5.2})$$

Gleichung A.5.2 wird weiter vereinfacht, indem der Bruch, welcher der Quanteneffizienz $\eta([Q])$ entspricht (vgl. Gleichung 3.11), ersetzt wird.

$$\begin{aligned} \eta([Q]) &= \frac{\frac{1}{\tau_r}}{[Q] \cdot \frac{1}{\tau_Q} + \frac{1}{\tau_{nr}} + \frac{1}{\tau_r}} \\ l_{t_0} &= g \cdot \eta([Q]) \end{aligned} \quad (\text{A.5.3})$$

Gleichung A.5.3 zeigt den direkt proportionalen Zusammenhang zwischen der Emissionsdichte l_{t_0} und der Anregungsdichte g bei konstanter Anregung. Ferner wird die Emissionsdichte durch die Quanteneffizienz $\eta([Q])$ beeinflusst. Aufgrund des in Gleichung A.5.2 geschilderten, reziproken Zusammenhangs nimmt die Emissionsdichte mit einer steigenden Quencherkonzentration $[Q]$ ab.

A.6 Abklingen der Dichte der angeregten Zustände bei bimolekularer Rekombination

Die Lösung von Gleichung A.6.1 beschreibt das Abklingen der Dichte der angeregten Elektronen n nach dem Abschalten der anregenden Strahlung zum Zeitpunkt t_0 ($t = 0$) im bimolekularen Rekombinationsfall. Die Lösung gilt somit für den Zeitraum $t \geq 0$.

$$\begin{aligned}
 \frac{dn}{dt} &= -n^2 \cdot \beta([Q]) & (A.6.1) \\
 \Leftrightarrow \frac{1}{n^2} \cdot dn &= -\beta([Q]) \cdot dt \\
 \Leftrightarrow \int_{n_{t_0}}^{n(t)} \frac{1}{n^2} \cdot dn &= \int_{t_0}^t -\beta([Q]) \cdot dt \\
 \Leftrightarrow \int_{n_{t_0}}^{n(t)} \frac{1}{n^2} \cdot dn &= -\beta([Q]) \int_0^t dt \\
 \Leftrightarrow \left[-\frac{1}{n} \right]_{n_{t_0}}^{n(t)} &= -\beta([Q]) \cdot (t - 0) \\
 \Leftrightarrow -\frac{1}{n(t)} + \frac{1}{n_{t_0}} &= -\beta([Q]) \cdot t \\
 \Leftrightarrow -1 + \frac{n(t)}{n_{t_0}} &= -n(t) \cdot \beta([Q]) \cdot t \\
 \Leftrightarrow -1 &= -\frac{n(t)}{n_{t_0}} - n(t) \cdot \beta([Q]) \cdot t \\
 \Leftrightarrow 1 &= \frac{n(t)}{n_{t_0}} + n(t) \cdot \beta([Q]) \cdot t \\
 \Leftrightarrow 1 &= n(t) \cdot \left(\frac{1}{n_{t_0}} + \beta([Q]) \cdot t \right) \\
 \Leftrightarrow n(t) &= \frac{1}{\frac{1}{n_{t_0}} + \beta([Q]) \cdot t} \\
 \Leftrightarrow n(t) &= \frac{n_{t_0}}{1 + n_{t_0} \cdot \beta([Q]) \cdot t}, \quad t \geq 0 & (A.6.2)
 \end{aligned}$$

Gleichung A.6.2 beschreibt ein Abklingen, das nicht exponentiell verläuft und mit der Quenchkonzentration $[Q]$ variiert. Anders als im monomolekularen Fall variiert das Abklingverhalten zudem mit der Dichte der angeregten Elektronen n_{t_0} zum Zeitpunkt t_0 .

A.7 Abklingen der Lumineszenzintensität bei bimolekularer Rekombination

Im bimolekularen Rekombinationsfall folgt das Abklingen der Emissionsdichte $l(t)$ dem zeitlichen Verlauf der Dichte der angeregten Zustände $n(t)$. Die bimolekulare Rekombinationsrate β_r bestimmt den Anteil der Elektronen, die strahlend und unter Aussendung eines Photons rekombinieren. Gleichung A.7.1 zeigt diesen Zusammenhang.

$$l(t) = \beta_r \cdot n^2(t) \quad (\text{A.7.1})$$

In die zuvor beschriebene Gleichung kann der folgende Ausdruck für den zeitlichen Verlauf der Dichte der angeregten Zustände $n(t)$ eingesetzt werden.

$$n(t) = \frac{n_{t_0}}{1 + n_{t_0} \cdot \beta([Q]) \cdot t}$$

$$l(t) = \beta_r \cdot \frac{n_{t_0}^2}{(1 + n_{t_0} \cdot \beta([Q]) \cdot t)^2} \quad (\text{A.7.2})$$

Gleichung A.7.2 zeigt den zeitlichen Verlauf der Emissionsdichte. Um den Einfluss der Startemission darzustellen, wird Gleichung A.7.2, unter Zuhilfenahme von Gleichung 3.20, weiter vereinfacht.

$$l_{t_0} = \beta_r \cdot n_{t_0}^2$$

$$l(t) = \frac{l_{t_0}}{(1 + n_{t_0} \cdot \beta([Q]) \cdot t)^2} \quad (\text{A.7.3})$$

In dieser Gleichung kann die Anregungsdichte n_0 zum Zeitpunkt t_0 durch den folgenden Ausdruck ersetzt werden.

$$n_{t_0} = \sqrt{\frac{l_{t_0}}{\beta_r}}$$

$$l(t) = \frac{l_{t_0}}{\left(1 + \sqrt{\frac{l_{t_0}}{\beta_r}} \cdot \beta([Q]) \cdot t\right)^2} \quad (\text{A.7.4})$$

Gleichung A.7.4 zeigt das Abklingen der Emissionsdichte im bimolekularen Rekombinationsfall. Anders als im monomolekularen Fall ist das Abklingverhalten von der Startemission l_{t_0} abhängig und klingt umso schneller ab, je höher die Startemission ist.

A.8 Ermittlung der Abklingzeit bei bimolekularer Rekombination

Um das Abklingverhalten der Lumineszenz im bimolekularen Rekombinationsfall mit dem Abklingen im monomolekularen Fall vergleichen zu können, wird die Zeit betrachtet, welche die Emissionsdichte benötigt um auf ein Verhältnis von $\frac{1}{e}$ abzuklingen. Ausgehend von Gleichung A.8.1 wird ein entsprechender Ausdruck geformt.

$$\begin{aligned} \frac{1}{e} \cdot l_{t_0} &= \frac{l_{t_0}}{\left(1 + \sqrt{\frac{l_{t_0}}{\beta_r}} \cdot \beta([Q]) \cdot t_{\frac{1}{e}}}\right)^2} & (A.8.1) \\ \Leftrightarrow \frac{1}{e} &= \frac{1}{\left(1 + \sqrt{\frac{l_{t_0}}{\beta_r}} \cdot \beta([Q]) \cdot t_{\frac{1}{e}}}\right)^2} \\ \Leftrightarrow \left(1 + \sqrt{\frac{l_{t_0}}{\beta_r}} \cdot \beta([Q]) \cdot t_{\frac{1}{e}}}\right)^2 &= e \\ \Leftrightarrow 1 + \sqrt{\frac{l_{t_0}}{\beta_r}} \cdot \beta([Q]) \cdot t_{\frac{1}{e}} &= \sqrt{e} \\ \Leftrightarrow \sqrt{\frac{l_{t_0}}{\beta_r}} \cdot \beta([Q]) \cdot t_{\frac{1}{e}} &= \sqrt{e} - 1 \\ \Leftrightarrow t_{\frac{1}{e}} &= \frac{\sqrt{e} - 1}{\sqrt{\frac{l_{t_0}}{\beta_r}} \cdot \beta([Q])} & (A.8.2) \end{aligned}$$

Gleichung A.8.2 beschreibt die Zeit $t_{\frac{1}{e}}$, in der die Emissionsdichte im bimolekularen Fall auf ein Niveau von $\frac{1}{e}$ der Startdichte abklingt. Anders als im monomolekularen Fall ist die Abklingzeit abhängig von der Startemission l_{t_0} und klingt umso schneller ab, je höher die Startemission ist.

A.9 Lumineszenzintensität bei konstanter Anregung und bimolekularer Rekombination

Im Folgenden wird eine Gleichung geformt die im bimolekularen Fall die Emissionsdichte bei konstanter Anregung beschreibt. Als Ausgangspunkt dient Gleichung A.9.1. In dieser Gleichung steht dem Anregungsterm g die Rekombination über die nicht strahlenden Übergänge β_Q und β_{nr} , sowie über den strahlenden Übergang β_r entgegen.

$$0 = g - [Q] \cdot \beta_Q \cdot n_{t_0}^2 - \beta_{nr} \cdot n_{t_0}^2 - \beta_r \cdot n_{t_0}^2 \quad (\text{A.9.1})$$

In Gleichung A.9.1 kann der strahlend rekombinierende Anteil als l_{t_0} ausgedrückt werden.

$$\begin{aligned} \beta_r \cdot n_{t_0}^2 &= l_{t_0} \\ 0 &= g - [Q] \cdot \beta_Q \cdot n_{t_0}^2 - \beta_{nr} \cdot n_{t_0}^2 - l_{t_0} \end{aligned} \quad (\text{A.9.2})$$

Das Quadrat der Anregungsdichte $n_{t_0}^2$ zum Zeitpunkt t_0 kann als Quotient aus der Startemission l_{t_0} und dem Rekombinationskoeffizienten des strahlenden Übergangs β_r dargestellt werden (vgl. Gleichung A.9.2).

$$\begin{aligned} n_{t_0}^2 &= \frac{l_{t_0}}{\beta_r} \\ 0 &= g - [Q] \cdot \beta_Q \cdot \frac{l_{t_0}}{\beta_r} - \beta_{nr} \cdot \frac{l_{t_0}}{\beta_r} - l_{t_0} \\ \Leftrightarrow 0 &= g - l_{t_0} \cdot \left([Q] \cdot \frac{\beta_Q}{\beta_r} + \frac{\beta_{nr}}{\beta_r} + 1 \right) \\ \Leftrightarrow l_{t_0} &= g \cdot \frac{1}{[Q] \cdot \frac{\beta_Q}{\beta_r} + \frac{\beta_{nr}}{\beta_r} + 1} \\ \Leftrightarrow l_{t_0} &= g \cdot \frac{\beta_r}{[Q] \cdot \beta_Q + \beta_{nr} + \beta_r} \end{aligned} \quad (\text{A.9.3})$$

Der Bruch in Gleichung A.9.3 entspricht der bimolekularen Quanteneffizienz $\gamma([Q])$ (vgl. Gleichung A.9.4) und führt in Gleichung A.9.3 eingesetzt zu Gleichung A.9.5.

$$\gamma([Q]) = \frac{\beta_r}{[Q] \cdot \beta_Q + \beta_{nr} + \beta_r} \quad (\text{A.9.4})$$

$$l_{t_0} = g \cdot \gamma([Q]) \quad (\text{A.9.5})$$

Gleichung A.9.5 zeigt im bimolekularen Fall den direkt proportionalen Zusammenhang zwischen der Emissionsdichte I_{t_0} und der Anregungsintensität g . Darüber hinaus wird die Emissionsdichte durch die Quanteneffizienz $\gamma([Q])$ beeinflusst. Aufgrund des in Gleichung A.9.4 geschilderten reziproken Zusammenhangs nimmt die Emissionsdichte mit steigender Quencherkonzentration $[Q]$ ab.

A.10 Zusammenhang zwischen der dynamischen Stern-Volmer-Konstanten und der Quanteneffizienz

Im Folgenden soll der Zusammenhang zwischen der dynamischen Stern-Volmer-Konstanten K_D und dem Quotienten der Quanteneffizienzen dargestellt werden. Ausgegangen wird von den Gleichungen zur Beschreibung der Quanteneffizienz, die in Abwesenheit eines Quenchers als $\eta_{[0]}$ und in Anwesenheit eines Quenchers als $\eta([Q])$ bezeichnet ist.

$$\eta_{[0]} = \frac{\frac{1}{\tau_r}}{\frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}}} \qquad \eta([Q]) = \frac{\frac{1}{\tau_r}}{\frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} + \frac{1}{\tau_Q} \cdot [Q]}$$

Gleichung A.10.1 bildet den Quotienten aus den zuvor dargestellten Gleichungen.

$$\begin{aligned} \frac{\eta_{[0]}}{\eta([Q])} &= \frac{\frac{\frac{1}{\tau_r}}{\frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}}}}{\frac{\frac{1}{\tau_r}}{\frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} + \frac{1}{\tau_Q} \cdot [Q]}} & (A.10.1) \\ \Leftrightarrow \frac{\eta_{[0]}}{\eta([Q])} &= \frac{\frac{1}{\tau_r} \cdot \left(\frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} + \frac{1}{\tau_Q} \cdot [Q] \right)}{\left(\frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} \right) \cdot \frac{1}{\tau_r}} \\ \Leftrightarrow \frac{\eta_{[0]}}{\eta([Q])} &= \frac{\frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} + \frac{1}{\tau_Q} \cdot [Q]}{\frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}}} \\ \Leftrightarrow \frac{\eta_{[0]}}{\eta([Q])} &= \frac{\frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}}}{\frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}}} + \frac{\frac{1}{\tau_Q} \cdot [Q]}{\frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}}} \\ \Leftrightarrow \frac{\eta_{[0]}}{\eta([Q])} &= 1 + \frac{\frac{1}{\tau_Q} \cdot [Q]}{\frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}}} & (A.10.2) \end{aligned}$$

Der Bruch in Gleichung A.10.2 entspricht der Stern-Volmer-Konstanten K_D , welche die Rekombinationsrate des quenchersensitiven Übergangs τ_Q ins Verhältnis zu den Rekombinationsraten des strahlenden τ_r und nicht strahlenden Übergangs τ_{nr} setzt.

$$\begin{aligned} K_D &= \frac{\frac{1}{\tau_Q}}{\frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}}} \\ \frac{\eta_{[0]}}{\eta([Q])} &= 1 + K_D \cdot [Q] & (A.10.3) \end{aligned}$$

Gleichung A.10.3 zeigt den affin-linearen Zusammenhang zwischen dem Quotienten der Quanteneffizienzen und der Quencherkonzentration $[Q]$, verknüpft durch die Stern-Volmer-Konstante.

A.11 Zusammenhang zwischen der dynamischen Stern-Volmer-Konstanten und der Emissionsdichte

Im Weiteren wird der Zusammenhang zwischen der dynamischen Stern-Volmer-Konstanten K_D und dem Stern-Volmer-Quotienten der Emissionsdichte dargestellt. Ausgegangen wird von der Gleichung zur Beschreibung der Emissionsdichte in Ab- $I_{[0]}$ und in Anwesenheit $I([Q])$ einer Quencherkonzentration $[Q]$.

$$I_{[0]} = g \cdot \eta_{[0]} \qquad I([Q]) = g \cdot \eta([Q])$$

In der Stern-Volmer-Gleichung wird der Quotient aus den beiden zuvor dargestellten Gleichungen gebildet (vgl. Gleichung A.11.1).

$$\frac{I_{[0]}}{I([Q])} = \frac{g \cdot \eta_{[0]}}{g \cdot \eta([Q])} \qquad (\text{A.11.1})$$

$$\Leftrightarrow \frac{I_{[0]}}{I([Q])} = \frac{\eta_{[0]}}{\eta([Q])} \qquad (\text{A.11.2})$$

Gleichung A.11.2 zeigt, das der Quotient aus den Emissionsdichten dem der Quanteneffizienzen entspricht.

$$\frac{\eta_{[0]}}{\eta([Q])} = 1 + K_D \cdot [Q] \qquad (\text{A.11.3})$$

$$\frac{I_{[0]}}{I([Q])} = 1 + K_D \cdot [Q] \qquad (\text{A.11.4})$$

Gleichung A.11.4 zeigt dementsprechend den gleichen affin-linearen Zusammenhang wie der in Gleichung A.11.3 und in Anhang A.10 dargestellten Quotienten der Quanteneffizienzen.

A.12 Zusammenhang zwischen der dynamischen Stern-Volmer-Konstanten und der Abklingzeit

Nachfolgend wird der Zusammenhang zwischen der dynamischen Stern-Volmer-Konstanten K_D und dem Quotienten der Abklingzeitkonstanten dargestellt. Ausgegangen wird von den Gleichungen zur Beschreibung der Abklingzeiten, einmal in Ab- $\tau_{[0]}$ und einmal in Anwesenheit $\tau([Q])$ eines Quenchers.

$$\tau_{[0]} = \frac{1}{\frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}}} \qquad \tau([Q]) = \frac{1}{\frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} + \frac{1}{\tau_Q} \cdot [Q]}$$

In der Stern-Volmer-Gleichung wird der Quotient aus den beiden zuvor dargestellten Gleichungen gebildet und weiter vereinfacht (vgl. Gleichung A.12.1).

$$\frac{\tau_{[0]}}{\tau([Q])} = \frac{\frac{1}{\frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}}}}{\frac{1}{\frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} + \frac{1}{\tau_Q} \cdot [Q]}} \quad (\text{A.12.1})$$

$$\Leftrightarrow \frac{\tau_{[0]}}{\tau([Q])} = \frac{\frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} + \frac{1}{\tau_Q} \cdot [Q]}{\frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}}}$$

$$\Leftrightarrow \frac{\tau_{[0]}}{\tau([Q])} = \frac{\frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}}}{\frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}}} + \frac{\frac{1}{\tau_Q} \cdot [Q]}{\frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}}}$$

$$\Leftrightarrow \frac{\tau_{[0]}}{\tau([Q])} = 1 + \frac{\frac{1}{\tau_Q} \cdot [Q]}{\frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}}} \quad (\text{A.12.2})$$

Der Bruch in Gleichung A.12.2 entspricht auch hier der Stern-Volmer-Konstanten K_D .

$$K_D = \frac{\frac{1}{\tau_Q}}{\frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}}}$$

$$\frac{\tau_{[0]}}{\tau([Q])} = 1 + K_D \cdot [Q] \quad (\text{A.12.3})$$

Gleichung A.12.3 zeigt, dass der Quotient der Abklingzeitkonstanten dem Quotient der Quanteneffizienzen entspricht, welcher zuvor in Anhang A.10 betrachtet wurde. Es gilt auch hier der gleiche affin-lineare Zusammenhang zwischen dem Quotienten der Abklingzeitkonstanten und der Quencherkonzentration $[Q]$.

A.13 Zusammenhang zwischen der statischen Stern-Volmer-Konstanten und der Konzentration lumineszierender Moleküle

Beim statischen Quenching wird die Dissoziationskonstante K_S betrachtet, welche die Konzentration an gebildeten Komplexen $[LQ]$ ins Verhältnis zu der Konzentration der verbleibenden lumineszierenden Moleküle $[L]$ und der Konzentration an verbleibenden Quencher-molekülen $[Q]$ setzt.

$$K_S = \frac{[LQ]}{[L] \cdot [Q]} \quad (\text{A.13.1})$$

Die Konzentration an gebildeten Komplexen $[LQ]$ ergibt sich aus der Differenz der Konzentration an lumineszierenden Molekülen vor $[L]_0$ und nach der Komplexbildung $[L]$.

$$[LQ] = [L]_0 - [L]$$

Gleichung A.13.1 geht dann in die folgende Form über.

$$\begin{aligned} K_S &= \frac{[L]_0 - [L]}{[L] \cdot [Q]} \\ \Leftrightarrow K_S &= \frac{[L]_0}{[L] \cdot [Q]} - \frac{[L]}{[L] \cdot [Q]} \\ \Leftrightarrow K_S &= \frac{[L]_0}{[L] \cdot [Q]} - \frac{1}{[Q]} \\ \Leftrightarrow K_S \cdot [Q] &= \frac{[L]_0}{[L]} - 1 \\ \Leftrightarrow \frac{[L]_0}{[L]} &= 1 + K_S \cdot [Q] \end{aligned} \quad (\text{A.13.2})$$

Gleichung A.13.2 zeigt einen affin-linearen Zusammenhang zwischen dem Quotienten der Konzentrationen der lumineszierenden Moleküle und der Quencherkonzentration $[Q]$, verknüpft durch die Stern-Volmer-Konstante für den statischen Fall K_S .

A.14 Ermittlung der Abklingzeitkonstante bei monomolekularer Rekombination

Im Falle eines einfach exponentiell abklingenden Signals kann aus zwei Intensitäten einer einzelnen abfallenden Flanke auf die Zeitkonstante $\tau([Q])$ geschlossen werden. Dieses Verfahren wird als rapid lifetime determination bezeichnet. Im Folgenden wird die entsprechende Gleichung geformt. Ausgegangen wird von den Gleichungen zur Beschreibung der Lumineszenzintensitäten I_{t_1} und I_{t_2} zu den Zeitpunkten t_1 und t_2 .

$$I_{t_1} = I_{t_0} \cdot e^{-\frac{t_1}{\tau([Q])}} \qquad I_{t_2} = I_{t_0} \cdot e^{-\frac{t_2}{\tau([Q])}}$$

Beide Gleichungen enthalten die Startintensität I_{t_0} des Zeitpunkts t_0 ($t = 0$) und können entsprechend gleichgesetzt werden.

$$\begin{aligned} I_{t_0} &= \frac{I_{t_1}}{e^{-\frac{t_1}{\tau([Q])}}} & I_{t_0} &= \frac{I_{t_2}}{e^{-\frac{t_2}{\tau([Q])}}} \\ \frac{I_{t_1}}{e^{-\frac{t_1}{\tau([Q])}}} &= \frac{I_{t_2}}{e^{-\frac{t_2}{\tau([Q])}}} \\ \Leftrightarrow \frac{I_{t_1}}{I_{t_2}} &= \frac{e^{-\frac{t_1}{\tau([Q])}}}{e^{-\frac{t_2}{\tau([Q])}}} \\ \Leftrightarrow \frac{I_{t_1}}{I_{t_2}} &= e^{\frac{-t_1 + t_2}{\tau([Q])}} \\ \Leftrightarrow \frac{I_{t_1}}{I_{t_2}} &= e^{\frac{t_2 - t_1}{\tau([Q])}} \\ \Leftrightarrow \ln\left(\frac{I_{t_1}}{I_{t_2}}\right) &= \frac{t_2 - t_1}{\tau([Q])} \\ \Leftrightarrow \tau([Q]) &= \frac{t_2 - t_1}{\ln\left(\frac{I_{t_1}}{I_{t_2}}\right)} \end{aligned} \tag{A.14.1}$$

Gemäß Gleichung A.14.1 kann die Zeitkonstante durch die Auswertung zweier Intensitäten und zugehöriger Zeiten einer einzelnen abfallenden Flanke bestimmt werden. Dieses Verfahren setzt jedoch einen streng exponentiellen, monomolekularen Verlauf voraus.

A.15 Modulationsgrad und Phasenverschiebung bei harmonischer Anregung

Gleichung 3.40 und 3.42 beschreiben den Einfluss der Zeitkonstanten τ und der Anregungsfrequenz f auf die Phasenverschiebung ϕ und den Modulationsgrad m . Zur Herleitung wird die Ratengleichung für den monomolekularen Fall betrachtet (vgl. Kapitel 3.1.2.1) [Lak11].

$$\frac{dn}{dt} = g - \frac{n}{\tau([Q])} \quad (\text{A.15.1})$$

Die sinusförmige Anregung entspricht $g(t)$, mit dem Mittelwert a , der Amplitude b und der Kreisfrequenz ω . Für die Anregungsdichte gilt entsprechend:

$$g(t) = a + b \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (\text{A.15.2})$$

Der zeitliche Verlauf der Dichte der angeregten Zustände entspricht $n(t)$, mit dem Mittelwert A und der Amplitude B . Aufgrund der Zeitkonstanten der elektronischen Übergänge eilt die Dichte der angeregten Zustände mit der Phasenverschiebung ϕ nach.

$$n(t) = A + B \cdot \sin(\omega \cdot t - \phi) \quad (\text{A.15.3})$$

Durch Einsetzen von Gleichung A.15.2 und A.15.3 in Gleichung A.15.1 ergibt sich der folgende Ausdruck:

$$\begin{aligned} \frac{d(A + B \cdot \sin(\omega \cdot t - \phi))}{dt} &= a + b \cdot \sin(\omega \cdot t) - \frac{A + B \cdot \sin(\omega \cdot t - \phi)}{\tau([Q])} \\ \Leftrightarrow \omega \cdot B \cdot \cos(\omega \cdot t - \phi) &= a + b \cdot \sin(\omega \cdot t) - \frac{A + B \cdot \sin(\omega \cdot t - \phi)}{\tau([Q])} \end{aligned} \quad (\text{A.15.4})$$

Die Gleichung A.15.4 muss für alle Zeitpunkte erfüllt sein. Damit muss der Gleichanteil der rechten Seite zu null werden.

$$0 = a - \frac{A}{\tau([Q])} \quad (\text{A.15.5})$$

Gleichung A.15.4 geht dann in die folgende Form über.

$$0 = -\omega \cdot B \cdot \cos(\omega \cdot t - \phi) - \frac{B}{\tau([Q])} \cdot \sin(\omega \cdot t - \phi) + b \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (\text{A.15.6})$$

Nachfolgend wird Gleichung A.15.6 an den Stellen $\omega \cdot t = 0$ und $\omega \cdot t = \frac{\pi}{2}$ betrachtet.

An der Stelle $\omega \cdot t = 0$ gilt:

$$\begin{aligned} 0 &= -\omega \cdot B \cdot \cos(-\phi) - \frac{B}{\tau([Q])} \cdot \sin(-\phi) \quad \Big| : (-B) \\ \Leftrightarrow 0 &= \omega \cdot \cos(-\phi) + \frac{1}{\tau([Q])} \cdot \sin(-\phi) \quad \Big| \begin{array}{l} \cos(-x) = \cos(x) \\ \sin(-x) = -\sin(x) \end{array} \\ \Leftrightarrow 0 &= \omega \cdot \cos(\phi) - \frac{1}{\tau([Q])} \cdot \sin(\phi) \quad (\text{A.15.7}) \end{aligned}$$

An der Stelle $\omega \cdot t = \frac{\pi}{2}$ gilt:

$$\begin{aligned} 0 &= -\omega \cdot B \cdot \cos\left(\frac{\pi}{2} - \phi\right) - \frac{B}{\tau([Q])} \cdot \sin\left(\frac{\pi}{2} - \phi\right) + b \cdot \sin\left(\frac{\pi}{2}\right) \quad \Big| \sin\left(\frac{\pi}{2}\right) = 1 \\ \Leftrightarrow 0 &= -\omega \cdot B \cdot \cos\left(\frac{\pi}{2} - \phi\right) - \frac{B}{\tau([Q])} \cdot \sin\left(\frac{\pi}{2} - \phi\right) + b \\ \Leftrightarrow b &= \omega \cdot B \cdot \cos\left(\frac{\pi}{2} - \phi\right) + \frac{B}{\tau([Q])} \cdot \sin\left(\frac{\pi}{2} - \phi\right) \quad \Big| : (B) \\ \Leftrightarrow \frac{b}{B} &= \omega \cdot \cos\left(\frac{\pi}{2} - \phi\right) + \frac{1}{\tau([Q])} \cdot \sin\left(\frac{\pi}{2} - \phi\right) \quad \Big| \begin{array}{l} \cos(-x) = \cos(x) \\ \sin(-x) = -\sin(x) \end{array} \\ \Leftrightarrow \frac{b}{B} &= \omega \cdot \cos\left(-\frac{\pi}{2} + \phi\right) - \frac{1}{\tau([Q])} \cdot \sin\left(-\frac{\pi}{2} + \phi\right) \quad \Big| \begin{array}{l} \cos\left(-\frac{\pi}{2} + \phi\right) = \sin(\phi) \\ -\sin\left(-\frac{\pi}{2} + \phi\right) = \cos(\phi) \end{array} \\ \Leftrightarrow \frac{b}{B} &= \omega \cdot \sin(\phi) + \frac{1}{\tau([Q])} \cdot \cos(\phi) \quad (\text{A.15.8}) \end{aligned}$$

Um die Gleichung zur Beschreibung der Phasenverschiebung (vgl. Gleichung A.15.9) zu erhalten wird Gleichung A.15.7 weiter umgeformt.

$$\begin{aligned}
 0 &= \omega \cdot \cos(\phi) - \frac{1}{\tau([Q])} \cdot \sin(\phi) \\
 \Leftrightarrow \omega \cdot \cos(\phi) &= \frac{1}{\tau([Q])} \cdot \sin(\phi) \\
 \Leftrightarrow \omega &= \frac{1}{\tau([Q])} \cdot \frac{\sin(\phi)}{\cos(\phi)} \\
 \Leftrightarrow \omega \cdot \tau([Q]) &= \tan(\phi) \\
 \Leftrightarrow \phi &= \arctan(\omega \cdot \tau([Q])) \tag{A.15.9}
 \end{aligned}$$

Die Gleichung zur Beschreibung des Modulationsgrads (vgl. Gleichung A.15.12) kann durch Quadratur und anschließender Addition der Gleichungen A.15.7 und A.15.8 gebildet werden.

Quadratur der Gleichung A.15.7:

$$\begin{aligned}
 &\left[0 = \omega \cdot \cos(\phi) - \frac{1}{\tau([Q])} \cdot \sin(\phi)\right]^2 \\
 0 &= \omega^2 \cdot \cos^2(\phi) - 2 \cdot \cos(\phi) \cdot \sin(\phi) \cdot \frac{\omega}{\tau([Q])} + \frac{1}{\tau^2([Q])} \cdot \sin^2(\phi) \tag{A.15.10}
 \end{aligned}$$

Quadratur der Gleichung A.15.8:

$$\begin{aligned}
 &\left[\frac{b}{B} = \omega \cdot \sin(\phi) + \frac{1}{\tau([Q])} \cdot \cos(\phi)\right]^2 \\
 \frac{b^2}{B^2} &= \omega^2 \cdot \sin^2(\phi) + 2 \cdot \cos(\phi) \cdot \sin(\phi) \cdot \frac{\omega}{\tau([Q])} + \frac{1}{\tau^2([Q])} \cdot \cos^2(\phi) \tag{A.15.11}
 \end{aligned}$$

Addition der Gleichungen A.15.10 und A.15.11:

$$\begin{aligned}
 \omega^2 \cdot \cos^2(\phi) + \frac{1}{\tau^2([Q])} \cdot \sin^2(\phi) + \omega^2 \cdot \sin^2(\phi) + \frac{1}{\tau^2([Q])} \cdot \cos^2(\phi) &= \frac{b^2}{B^2} \\
 \Leftrightarrow \omega^2 \cdot (\cos^2(\phi) + \sin^2(\phi)) + \frac{1}{\tau^2([Q])} \cdot (\cos^2(\phi) + \sin^2(\phi)) &= \frac{b^2}{B^2} \\
 \Leftrightarrow \left(\omega^2 + \frac{1}{\tau^2([Q])}\right) \cdot (\cos^2(\phi) + \sin^2(\phi)) &= \frac{b^2}{B^2} \\
 &\left| \cos^2(x) + \sin^2(x) = 1 \right.
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \Leftrightarrow \omega^2 + \frac{1}{\tau^2([Q])} = \frac{b^2}{B^2} \quad \left| \cdot \tau^2([Q]) \right. \\ \Leftrightarrow \omega^2 \cdot \tau^2([Q]) + \frac{1}{\tau^2([Q])} \cdot \tau^2([Q]) &= \frac{b^2}{B^2} \cdot \tau^2([Q]) \quad \left| \tau([Q]) = \frac{A}{a} \text{ vgl. Gl. A.15.5} \right. \\ & \Leftrightarrow \omega^2 \cdot \tau^2([Q]) + 1 = \frac{b^2}{B^2} \cdot \frac{A^2}{a^2} \\ \Leftrightarrow m = \frac{B \cdot a}{b \cdot A} &= \sqrt{\frac{1}{1 + \omega^2 \cdot \tau^2([Q])}} \quad (\text{A.15.12}) \end{aligned}$$

A.16 Verwendete Chemikalien

Tabelle A.16.1: Verwendete Chemikalien

Nr.	Informationen zur Chemikalie
①	Aceton, C_3H_6O CAS-Nr.: 67-64-1 <i>Carl-Roth GmbH + Co. KG</i> : 5025.3, $\geq 99,5\%$
②	Ethanol, C_2H_6O CAS-Nr.: 64-17-5 <i>Carl-Roth GmbH + Co. KG</i> : K928.6, $\geq 99,8\%$
③	Isopropanol, C_3H_8O CAS-Nr.: 67-63-0 <i>Carl-Roth GmbH + Co. KG</i> : 9866.1, $\geq 99,5\%$
④	Manganacetat, $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ CAS-Nr.: 6156-78-1 <i>Acros Organics B.V.B.A.</i> : 205 665 000, $\geq 99,0\%$
⑤	Natriumsulfid, $Na_2S \cdot 9H_2O$ CAS-Nr.: 1313-84-4 <i>Acros Organics B.V.B.A.</i> : 387 065 000, $\geq 98,0\%$
⑥	Wasser, H_2O CAS-Nr.: 7732-18-5 <i>Carl-Roth GmbH + Co. KG</i> : T172.3, p.a.
⑦	Zinkacetat, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ CAS-Nr.: 5970-45-6 <i>Acros Organics B.V.B.A.</i> : 317 215 000, $\geq 98,0\%$
⑧	Zinkoxid, ZnO CAS-Nr.: 1314-13-2 <i>abcr GmbH</i> : AB117499, $\geq 99,7\%$

A.17 Fotos zum experimentellen Teil

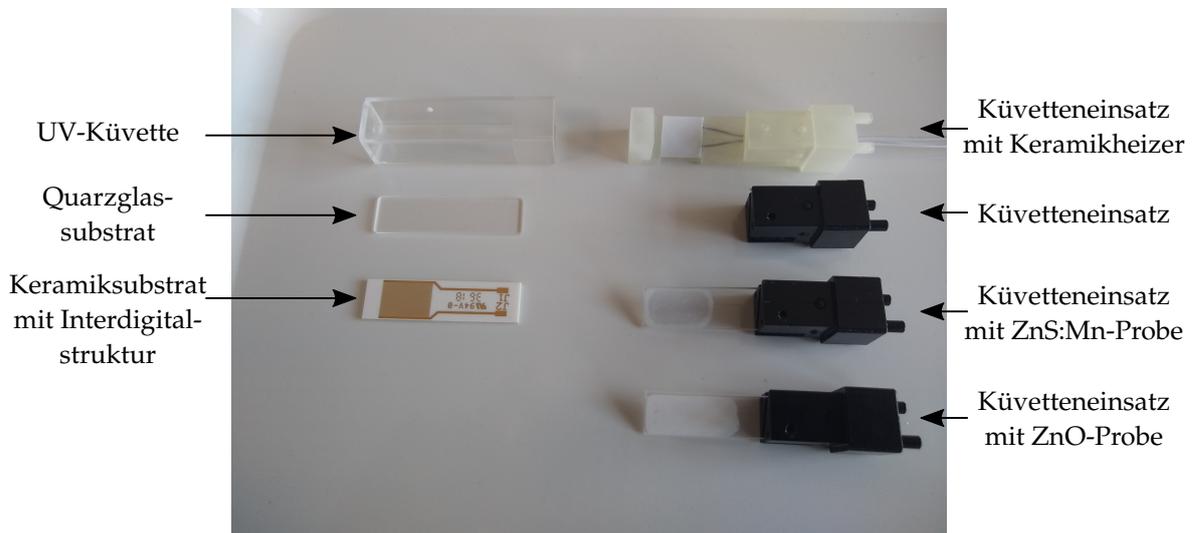


Abbildung A.17.1: Proben und Komponenten der Messzelle

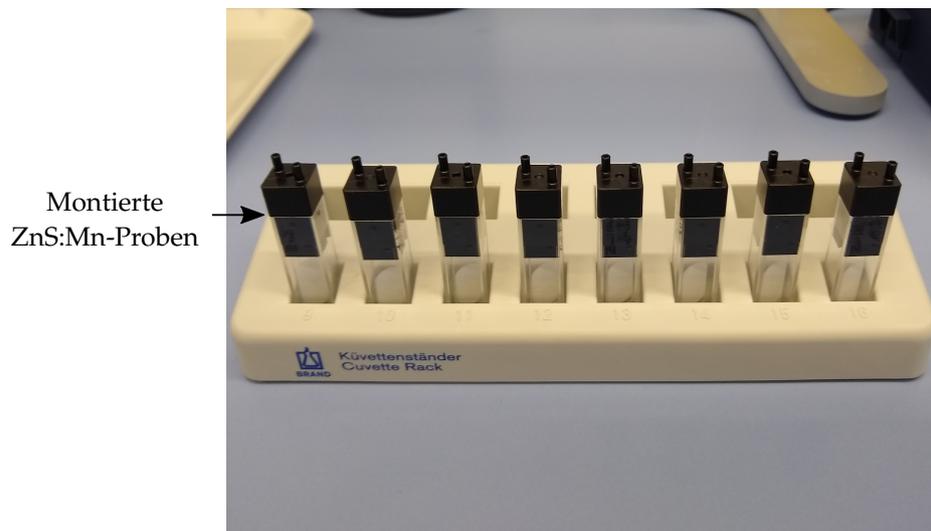


Abbildung A.17.2: ZnS:Mn-Proben mit unterschiedlichen Mangankonzentrationen (mol.-%), von links nach rechts: 0,0 %, 1,0 %, 1,5 %, 2,0 %, 2,5 %, 3,0 %, 5,0 % und 10,0 %

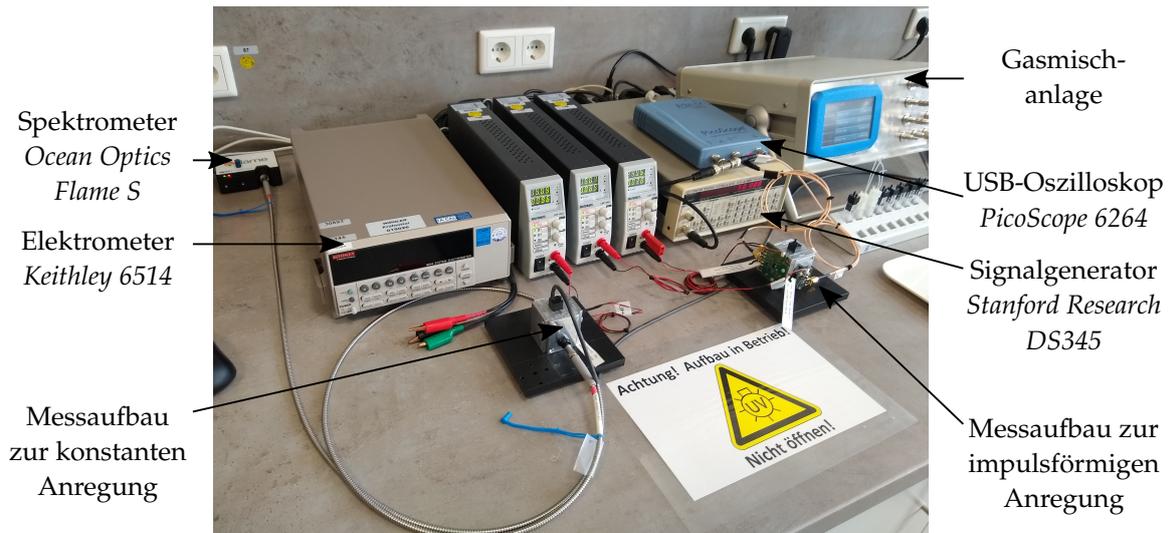


Abbildung A.17.3: Messplatz mit den Messaufbauten zur konstanten und impulsförmigen Anregung

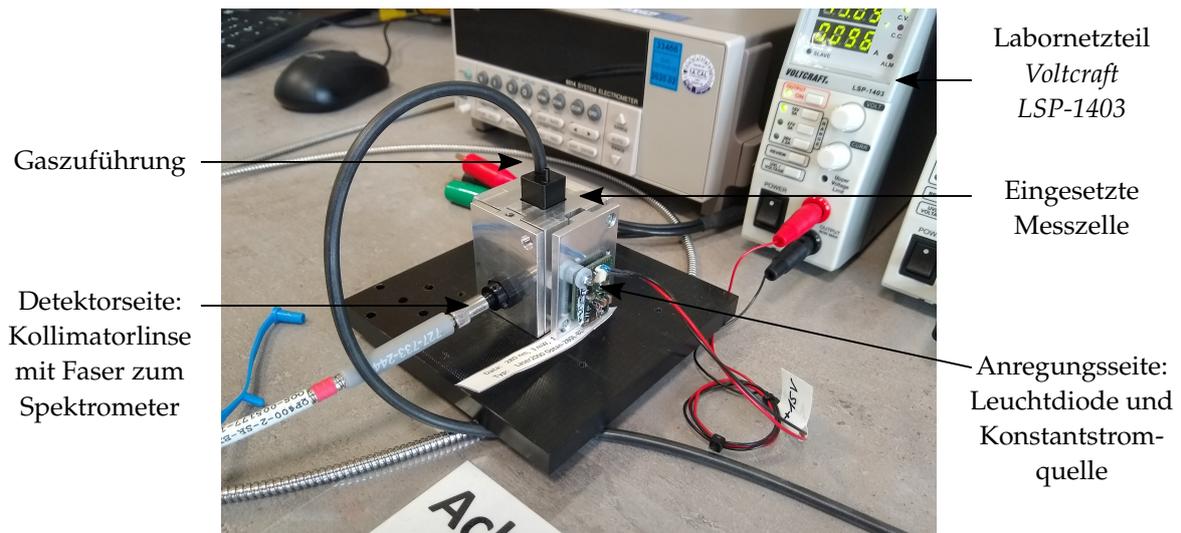


Abbildung A.17.4: Messaufbau zur Messung bei konstanter Anregung

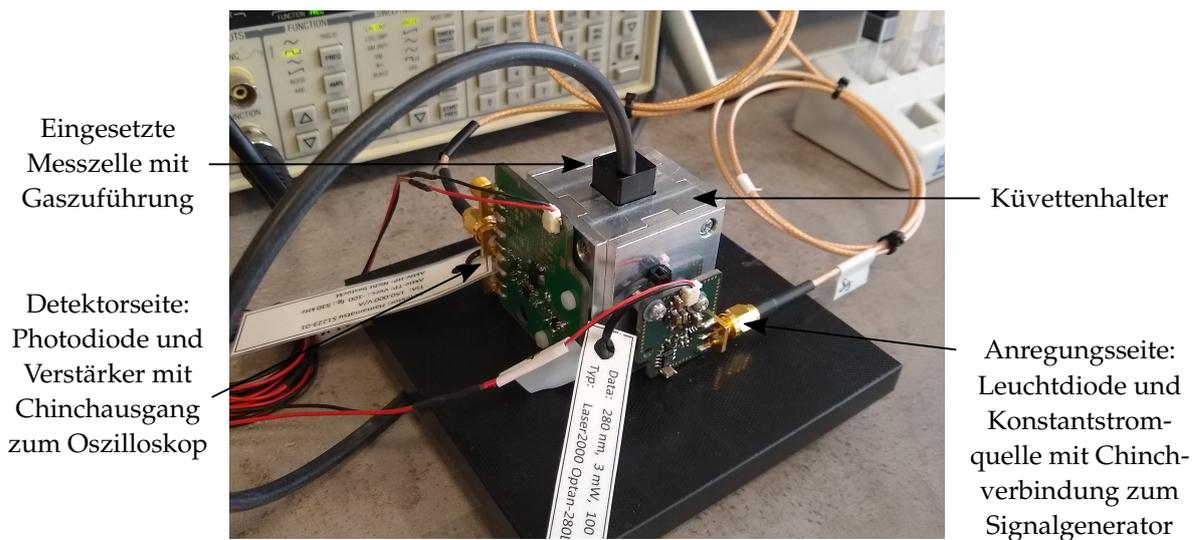


Abbildung A.17.5: Messaufbau zur Messung bei impulsförmiger Anregung



Abbildung A.17.6: Einsätze für den Küvettenhalter - Rückseite

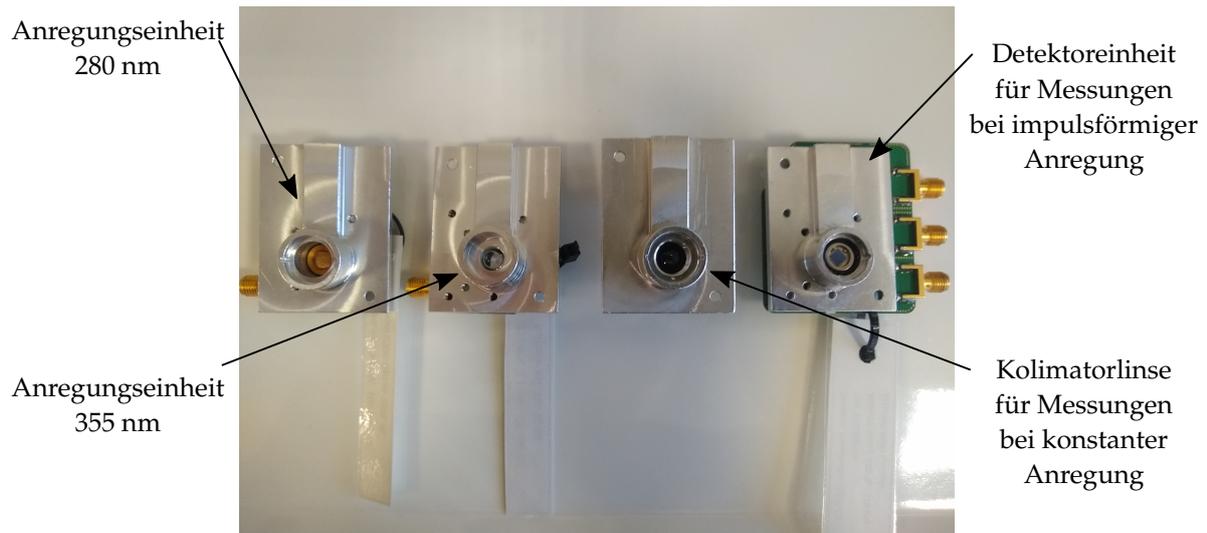


Abbildung A.17.7: Einsätze für den Küvettenhalter - Vorderseite



Abbildung A.17.8: Einsätze für den Küvettenhalter mit eingesetzten Filter



Abbildung A.17.9: Messaufbau zur zeitaufgelösten Einzelphotonenzählung - Vorderseite 1

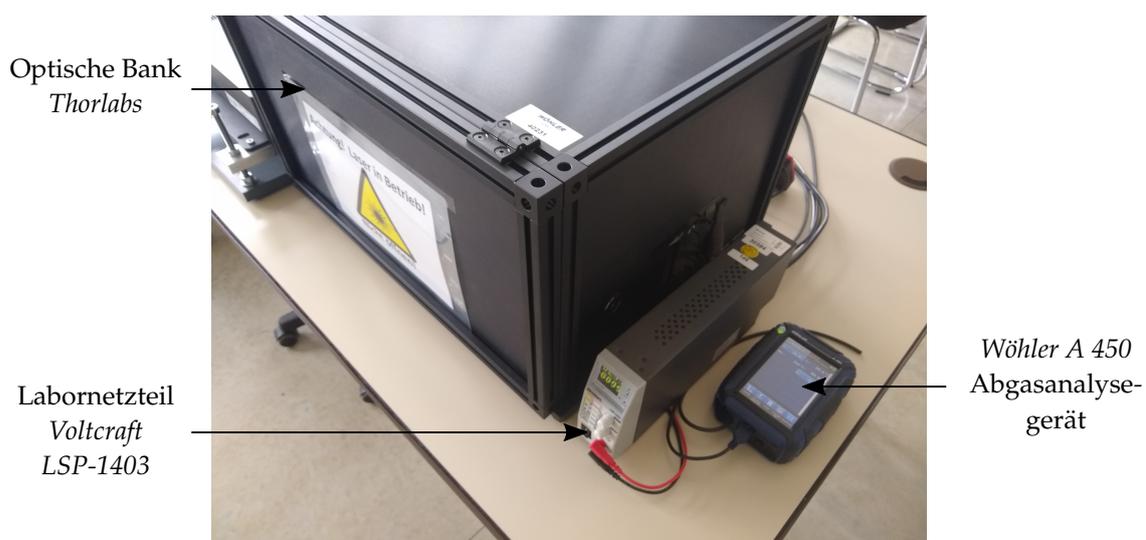


Abbildung A.17.10: Messaufbau zur zeitaufgelösten Einzelphotonenzählung - Vorderseite 2



Abbildung A.17.11: Messaufbau zur zeitaufgelösten Einzelphotonenzählung - Rückseite

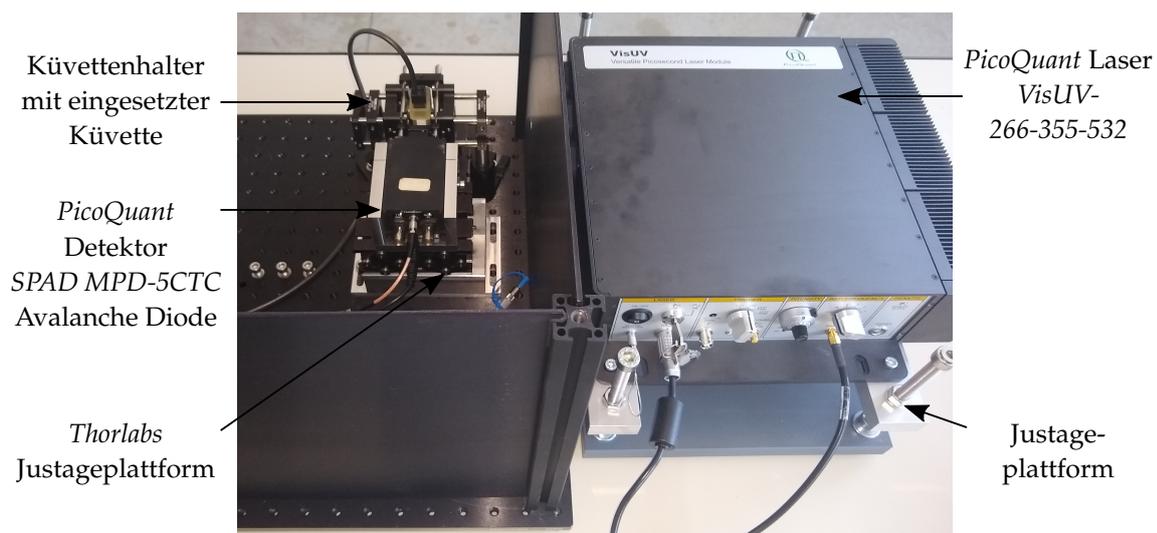


Abbildung A.17.12: Messaufbau zur zeitaufgelösten Einzelphotonenzählung - Messzelle 1

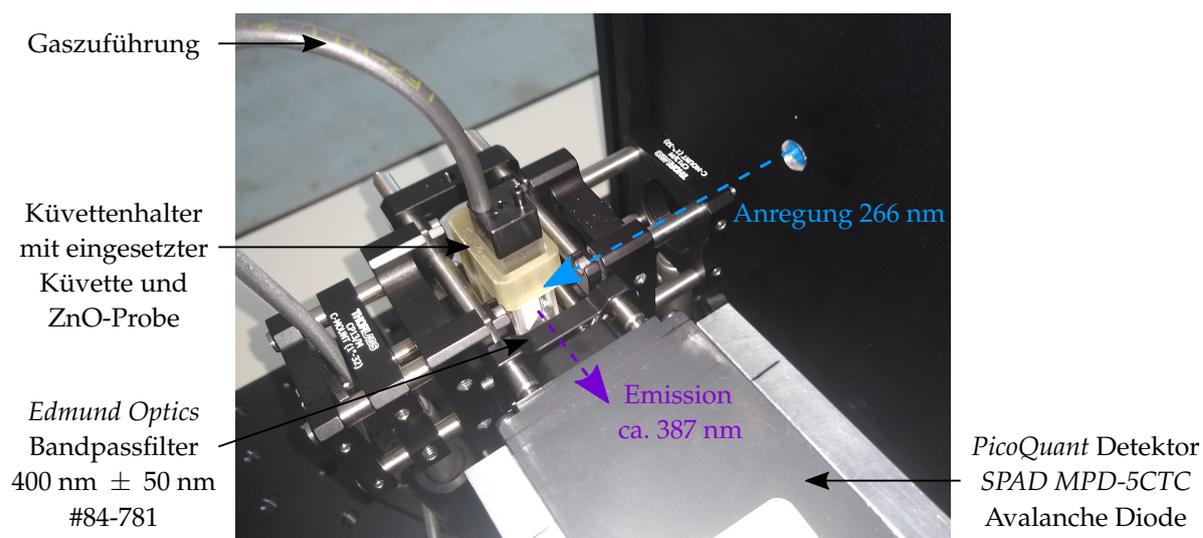


Abbildung A.17.13: Messaufbau zur zeitaufgelösten Einzelphotonenzählung - Messzelle 2

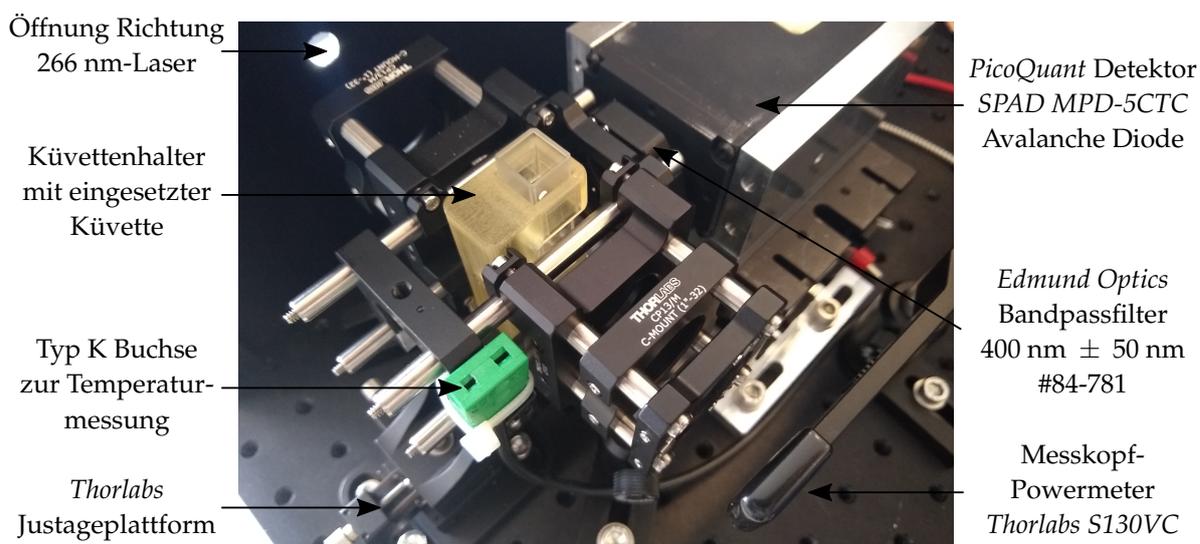


Abbildung A.17.14: Messaufbau zur zeitaufgelösten Einzelphotonenzählung - Messzelle 3

Abbildungsverzeichnis

3.1	Bändermodell	14
3.2	Monomolekulare Rekombination	18
3.3	Exponentielles Abklingen bei monomolekularer Rekombination	20
3.4	Lokalisierte Lumineszenzzentren	22
3.5	Bimolekulare Rekombination	23
3.6	Nicht exponentielles Abklingen bei bimolekularer Rekombination	25
3.7	Lokalisierte Lumineszenzzentren im Halbleiter	27
3.8	Stern-Volmer-Diagramm zum dyn. Lumineszenzquenching	30
3.9	Stern-Volmer-Diagramm zum stat. Lumineszenzquenching	32
3.10	LTI-System	33
3.11	Messprinzip der zeitkorrelierten Einzelphotonenzählung	35
3.12	Messprinzip der rapid lifetime determination	37
3.13	Sinusförmige Anregung und Lumineszenzemission	38
3.14	Phasen- und Modulationsgang	39
3.15	Zinkoxid in der Wurtzit-Struktur	40
3.16	Lumineszenzemission von Zinkoxid	41
3.17	Zinksulfid in der Sphalerit-Struktur	43
3.18	Lumineszenzemission von manganotiertem Zinksulfid	44
3.19	Ionosorptionsmodell mit einer N ₂ -Atmosphäre	46
3.20	Ionosorptionsmodell mit einer O ₂ -Atmosphäre	47
3.21	Ionosorptionsmodell und Reaktion von O ₂ und CO	48
4.1	Syntheseroute von manganotierten Zinksulfidpartikeln	51
4.2	Schematischer Aufbau der Messzelle	53
4.3	Schematischer Aufbau der beheizten Messzelle	54
4.4	Schematische Darstellung des Messaufbaus zur konst. Anregung	56
4.5	Blockschaltbild des Messaufbaus zur konst. Anregung	57
4.6	Schematische Darstellung des Messaufbaus zur imp. Anregung	58
4.7	Blockschaltbild des Messaufbaus zur imp. Anregung	59
4.8	Schematische Darst. des Aufbaus z. zeitk. Einzelphotonenzählung	62
4.9	Blockschaltbild des Messaufb. z. zeitk. Einzelphotonenzählung	63

5.1	Emissionsspektrum von Zinkoxid	68
5.2	Anregungsspektrum von Zinkoxid	69
5.3	Einfluss von Sauerstoff auf die Lumineszenzemission von Zinkoxid	70
5.4	Simultane Messung von Lumineszenz und Leitwert von Zinkoxid	71
5.5	Abklingen der ZnO-Lumineszenz bei var. Sauerstoffkonzentration	72
5.6	Einfluss der Sauerstoffkonzentration auf die Abklingzeitkonstante	73
5.7	Stern-Volmer-Diagramm zum Zinkoxid	74
5.8	Einfluss der anregenden Leistung auf die Abklingz. von ZnO . . .	75
5.9	Elektronische Übergänge in Zinkoxid in einer N ₂ -Atmosphäre . .	77
5.10	Elektronische Übergänge in Zinkoxid in einer O ₂ -Atmosphäre . .	78
5.11	Emissionsspektrum von manganotiertem Zinksulfid	79
5.12	Einfluss der Mangankonz. auf die Lumineszenzem. von ZnS:Mn .	80
5.13	Anregungsspektrum von manganotiertem Zinksulfid	81
5.14	Einfluss von Sauerstoff auf die Lumineszenzem. von ZnS:Mn . . .	82
5.15	Abklingen der ZnS:Mn-Lum. bei var. Sauerstoffkonzentration . .	83
5.16	Einfluss der Mangankonzentration auf die Abklingzeit	84
5.17	Einfluss der Leistung bei indirekter Anregung des ZnS:Mn	85
5.18	Einfluss der Leistung bei direkter Anregung des ZnS:Mn	87
5.19	Bänderdiagramm zur direkten und indirekten Anregung des ZnS:Mn	88
5.20	Elektronische Übergänge in ZnS:Mn in einer O ₂ -Atmosphäre . . .	89
A.3.1	Diskrete Energieniveaus im Bändermodell	107
A.3.2	Diskrete Energieniveaus im erweiterten Bänderdiagramm	108
A.17.1	Proben und Komponenten der Messzelle	127
A.17.2	Manganotierte Zinksulfidproben	127
A.17.3	Messplatz	128
A.17.4	Messaufbau zur Messung bei konstanter Anregung	128
A.17.5	Messaufbau zur Messung bei impulsförmiger Anregung	129
A.17.6	Einsätze für den Küvettenhalten - Rückseite	129
A.17.7	Einsätze für den Küvettenhalten - Vorderseite	130
A.17.8	Einsätze für den Küvettenhalten - Filter	130
A.17.9	Zeitaufgelöste Einzelphotonenzählung - Vorderseite 1	131
A.17.10	Zeitaufgelöste Einzelphotonenzählung - Vorderseite 2	131
A.17.11	Zeitaufgelöste Einzelphotonenzählung - Rückseite	132
A.17.12	Zeitaufgelöste Einzelphotonenzählung - Messzelle 1	132
A.17.13	Zeitaufgelöste Einzelphotonenzählung - Messzelle 2	133
A.17.14	Zeitaufgelöste Einzelphotonenzählung - Messzelle 3	133

Tabellenverzeichnis

3.1	Mittlere elektronische Zeitkonstanten anorganischer Festkörper .	16
4.1	Konfigurationen des Messaufbaus z. zeitaufgelösten Messung . .	55
A.16.1	Verwendete Chemikalien	126

Literaturverzeichnis

Die Literaturangaben sind alphabetisch nach den Nachnamen und anschließend nach der Jahreszahl sortiert.

- [AAS20] H. ALI, A. ALSMADI, B. SALAMEH, M. MATHAI et al.: *Influence of nickel doping on the energy band gap, luminescence, and magnetic order of spray deposited nanostructured ZnO thin films*. In: *Journal of Alloys and Compounds*, 816 (März 2020), S. 152538. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.152538
- [Abc18] *Produktinformationen - Zincoxide*. abcr: AB117499. abcr GmbH. im Schlebert 10, 76187 Karlsruhe, Germany, (Apr. 2018)
- [Abc20] *Informationen zum Herstellungsprozess von Zinkoxid (Art.Nr.: AB117499), Korrespondenz mit Frau Dr. E. Breitung vom 18.11.2020*. Erhalten auf Anfrage. abcr GmbH. im Schlebert 10, 76187, Karlsruhe, (Nov. 2020)
- [ABP08] L. ARMELAO, G. BOTTARO, M. PASCOLINI, M. SESSOLO et al.: *Structure-Luminescence Correlations in Europium-Doped Sol-Gel ZnO Nanopowders*. In: *The Journal of Physical Chemistry C*, 112.11 (Feb. 2008), S. 4049–4054. DOI: 10.1021/jp710207r
- [ASC13] R. AAD, V. SIMIC, L. L. CUNFF, L. ROCHA et al.: *ZnO nanowires as effective luminescent sensing materials for nitroaromatic derivatives*. In: *Nanoscale*, 5.19 (2013), S. 9176. DOI: 10.1039/c3nr02416d
- [BBP85] R. BAUMERT, I. BROSER, U. W. POHL und B. SANGE: *The decay of the green fluorescence of copper in zinc oxide under selective excitation*. In: *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 18.24 (Aug. 1985), S. 4767–4776. DOI: 10.1088/0022-3719/18/24/020
- [BCF11] C. BARATTO, E. COMINI, G. FAGLIA und G. SBERVEGLIERI: *The Power of Nanomaterial Approaches in Gas Sensors*. In: *Springer Series on Chemical Sensors and Biosensors*. Springer Berlin Heidelberg (2011), S. 53–78. DOI: 10.1007/5346_2011_3

- [BeMc20] L. BERGMAN und J. L. MCHALE: *Handbook of Luminescent Semiconductor Materials*. (Juni 2020). ISBN: 9780367445935
- [BGH05] S. BLÜGEL, M. GIESEN, B. HILLEBRANDS, H. HILLMER et al.: *Bergmann - Schaefer - Lehrbuch Der Experimentalphysik - Festkörper*. 2. überarbeitete Auflage. Berlin: De Gruyter (2005). ISBN: 3-11-017485-5
- [Ble11] S. BLEY: *Untersuchungen an funktionalisierten ZnO-Nanodrahtstrukturen: Struktureller Aufbau, elektronische Kopplung und Ladungsträgerdynamik*. Dissertation. Friedrich-Schiller-Universität Jena (2015)
- [BLM06] A. BISMUTO, S. LETTIERI, P. MADDALENA, C. BARATTO et al.: *Room-temperature gas sensing based on visible photoluminescence properties of metal oxide nanobelts*. In: *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 8.7 (Juni 2006), S585–S588. DOI: 10.1088/1464-4258/8/7/s45
- [Bra16] *Produktinformationen - Einmal-Küvetten mit 4 optischen Fenstern*. Brand GmbH + Co. KG. Postfach 1155, 97861 Wertheim, Germany, (2016)
- [Bro18] *Produktinformationen - Massenflussregler EL-FLOW PRESTIGE FG-201CV*. BRONKHORST DEUTSCHLAND NORD GMBH. Südfeld 1b, 59174 Kamen, Germany, (Mai 2018)
- [BrWo16P] T. BROCKSCHMIDT und L. WOHLRAB: *Untersuchung kolorimetrischer Gassensoren für Kohlenmonoxid im Abgas von Kleinf Feuerungsanlagen*. Projektarbeit. Universität Paderborn (2016)
- [BTF09] C. BARATTO, S. TODROS, G. FAGLIA, E. COMINI et al.: *Luminescence response of ZnO nanowires to gas adsorption*. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*, 140.2 (Juli 2009), S. 461–466. DOI: 10.1016/j.snb.2009.05.018
- [Buc12] C. BUCHMEIER: *Synthese und Charakterisierung von lumineszierenden Zinksulfid-Polymer Nanokompositen*. Masterarbeit. Technische Universität Graz (2015)
- [CAC10] H. CHA, S. I. AHN und K. C. CHOI: *An inkjet printing method: Drop and Synthesis (DAS). Application to the synthesis of ZnS:Mn nano-phosphor with a pattern*. In: *Current Applied Physics*, 10.4 (Nov. 2010), e109–e112. DOI: 10.1016/j.cap.2010.06.010
- [CBC13] E. COMINI, C. BARATTO, I. CONCINA, G. FAGLIA et al.: *Metal oxide nanoscience and nanotechnology for chemical sensors*. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*, 179 (März 2013), S. 3–20. DOI: 10.1016/j.snb.2012.10.027

- [CBF07] E. COMINI, C. BARATTO, G. FAGLIA, M. FERRONI et al.: *Single crystal ZnO nanowires as optical and conductometric chemical sensor*. In: *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40.23 (Nov. 2007), S. 7255–7259. DOI: 10.1088/0022-3727/40/23/s08
- [CBF09] E. COMINI, C. BARATTO, G. FAGLIA, M. FERRONI et al.: *Quasi-one dimensional metal oxide semiconductors: Preparation, characterization and application as chemical sensors*. In: *Progress in Materials Science*, 54.1 (Jan. 2009), S. 1–67. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2008.06.003
- [CBF13] E. COMINI, C. BARATTO, G. FAGLIA, M. FERRONI et al.: *Metal oxide nanowire chemical and biochemical sensors*. In: *Journal of Materials Research*, 28.21 (Nov. 2013), S. 2911–2931. DOI: 10.1557/jmr.2013.304
- [CCL11] A. P. CARICATO, A. CRET, A. LUCHES, M. LOMASCOLO et al.: *Zinc oxide nanostructured layers for gas sensing applications*. In: *Laser Physics*, 21.3 (Feb. 2011), S. 588–597. DOI: 10.1134/s1054660x11050045
- [Cen20] *Datenblatt, Optical O2 Measurement in Liquids and Gases*. Centec Gesellschaft für Labor- und Prozessmesstechnik mbH. Wilhelm-Röntgen-Straße 10, 63477 Maintal, Germany, (Aug. 2020)
- [COK06] S. F. CHICHIBU, T. ONUMA, M. KUBOTA, A. UEDONO et al.: *Improvements in quantum efficiency of excitonic emissions in ZnO epilayers by the elimination of point defects*. In: *Journal of Applied Physics*, 99.9 (2006), S. 093505. DOI: 10.1063/1.2193162
- [Con18] *Produktinformation - Labornetzteil Voltcraft LSP 1403*. Conrad Electronic SE. Klaus-Conrad-Str. 1, 92240 Hirschau, Germany, (Apr. 2018)
- [CoSb10] E. COMINI und G. SBERVEGLIERI: *Metal oxide nanowires as chemical sensors*. In: *Materials Today*, 13.7-8 (Juli 2010), S. 36–44. DOI: 10.1016/s1369-7021(10)70126-7
- [CVT12] A. CRET, D. VALERINI, A. TAURINO, F. QUARANTA et al.: *Photoluminescence quenching processes by NO2 adsorption in ZnO nanostructured films*. In: *Journal of Applied Physics*, 111.7 (Apr. 2012), S. 073520. DOI: 10.1063/1.3700251
- [DMV00] A. van DIJKEN, E. A. MEULENKAMP, D. VANMAEKELBERGH und A. MEIJERINK: *The Kinetics of the Radiative and Nonradiative Processes in Nanocrystalline ZnO Particles upon Photoexcitation*. In: *The Journal of Physical Chemistry B*, 104.8 (März 2000), S. 1715–1723. DOI: 10.1021/jp993327z

- [Edm17-1] *Produktinformationen - Optischer Bandpassfilter 280 nm*. Edmund Optics: #35-874. Edmund Optics. 101 East Gloucester Pike, Barrington, NJ 08007 United States of America, (Juli 2017)
- [Edm17-2] *Produktinformationen - Optischer Bandpassfilter 340 nm*. Edmund Optics: #84-076. Edmund Optics. 101 East Gloucester Pike, Barrington, NJ 08007 United States of America, (Juli 2017)
- [Edm17-3] *Produktinformationen - Optischer Langpassfilter 350 nm*. Edmund Optics: #34-298. Edmund Optics. 101 East Gloucester Pike, Barrington, NJ 08007 United States of America, (Juli 2017)
- [Edm17-4] *Produktinformationen - Optischer Langpassfilter 400 nm*. Edmund Optics: #62-974. Edmund Optics. 101 East Gloucester Pike, Barrington, NJ 08007 United States of America, (Juli 2017)
- [Edm17-5] *Produktinformationen - Optischer Bandpassfilter 400 nm*. Edmund Optics: #84-879. Edmund Optics. 101 East Gloucester Pike, Barrington, NJ 08007 United States of America, (Juli 2017)
- [EGA18] F. ESMAEILI, M. GHAHARI, M. S. AFARANI und A. SOLEIMANI: *Synthesis of ZnS–Mn nano-luminescent pigment for ink applications*. In: *Journal of Coatings Technology and Research*, 15.6 (Juni 2018), S. 1325–1332. DOI: 10.1007/s11998-018-0081-4
- [EKK20] M. ELTERMANN, V. KIISK, A. KIKAS, S. LANGE et al.: *Multivariable oxygen sensing based on photoluminescence and photoconductivity of TiO₂ nanoparticles*. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*, 303 (Jan. 2020), S. 127236. DOI: 10.1016/j.snb.2019.127236
- [FBS05] G. FAGLIA, C. BARATTO, G. SBERVEGLIERI, M. ZHA et al.: *Adsorption effects of NO₂ at ppm level on visible photoluminescence response of SnO₂ nanobelts*. In: *Applied Physics Letters*, 86.1 (Jan. 2005), S. 011923. DOI: 10.1063/1.1849832
- [FCS07] G. FAGLIA, C. BARATTO, S. BIANCHI, E. COMINI et al.: *Metal oxide nanowires for biochemical gas sensing*. In: *2007 IEEE International Symposium on Industrial Electronics*. IEEE (Juni 2007), Proceedings. DOI: 10.1109/isie.2007.4375047
- [FQR05] G. D. FRANZIA, L. QUERCIA, I. REA, P. MADDALENA et al.: *Nanostructure reactivity: Confinement energy and charge transfer in porous silicon*. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*, 111-112 (2005). *Euroensors XVIII 2004*, S. 117–124. ISSN: 0925-4005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.snb.2005.07.005>

- [FSC12] E. SOTELO-GONZALEZ, M. T. FERNANDEZ-ARGÜELLES, J. M. COSTA-FERNANDEZ und A. SANZ-MEDEL: *Mn-doped ZnS quantum dots for the determination of acetone by phosphorescence attenuation*. In: *Analytica Chimica Acta*, 712 (Jan. 2012), S. 120–126. DOI: 10.1016/j.aca.2011.11.023
- [FWM10] E. FUJIMOTO, K. WATANABE, Y. MATSUMOTO, H. KOINUMA et al.: *Reduction of nonradiative recombination center for ZnO films grown under Zn-rich conditions by metal organic chemical vapor deposition*. In: *Applied Physics Letters*, 97.13 (2010), S. 131913. DOI: 10.1063/1.3492855
- [Gam06] S. GAMAGE: *Optimization of polymer/ruthenium complex optical oxygen sensor*. (2006). DOI: 10.25669/TFMA-X5LL
- [GGG18] J. GHOSH, R. GHOSH und P. GIRI: *Tuning the visible photoluminescence in Al doped ZnO thin film and its application in label-free glucose detection*. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*, 254 (Jan. 2018), S. 681–689. DOI: 10.1016/j.snb.2017.07.110
- [GNS14] A. R. GHEISI, C. NEYGANDHI, A. K. STERNIG, E. CARRASCO et al.: *O₂ adsorption dependent photoluminescence emission from metal oxide nanoparticles*. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16.43 (2014), S. 23922–23929. DOI: 10.1039/c4cp03080j
- [GNV11] M. GHOSH, R. S. NINGTHOUJAM, R. K. VATSA, D. DAS et al.: *Role of ambient air on photoluminescence and electrical conductivity of assembly of ZnO nanoparticles*. In: *Journal of Applied Physics*, 110.5 (Sep. 2011), S. 054309. DOI: 10.1063/1.3632059
- [Gru15] A. N. GRUZINTSEV: *Angle-dependent luminescence and reflection spectra of synthetic opal*. In: *Inorganic Materials*, 51.11 (Okt. 2015), S. 1127–1131. DOI: 10.1134/s0020168515110023
- [Gvb16] *Produktinformationen - Elektrisch geschmolzenes Quarzglas EN08*. GVB GmbH. Nordstern-Park 2, 52134 Herzogenrath, Germany, (Nov. 2016)
- [Hac20] *Datenblatt, Orbisphere 3100 Optical Dissolved Oxygen Analyzer*. Hach Lange GmbH. Willstätterstraße 11, 40549 Düsseldorf, Germany, (Apr. 2020)
- [Hal20] *Produktinformationen - Keramik-Heizelement 70W*. Amazon: Haljia 2-28V B076HH945H. Amazon Deutschland GmbH. Marcel-Breuer-Str. 12. 80807 München, Germany, (2020)
- [Ham16] *Datenblatt - PIN Photodiode S1223-1*. Hamamatsu Photonics K.K. 325-6, Sunayama-cho, Naka-ku, Shizuoka Pref., 430-8587, Japan, (Dez. 2016)

- [Har00] P. HARTMANN: *Photochemically Induced Energy-Transfer Effects on the Decay Times of Ruthenium Complexes in Polymers*. In: *Analytical Chemistry*, 72.13 (Juli 2000), S. 2828–2834. DOI: 10.1021/ac9914723
- [HHS17] D. HEINZ, F. HUBER, M. SPIESS, M. ASAD et al.: *GaN Quantum Wells as Optochemical Transducers for Chemical Sensors and Biosensors*. In: *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 23.2 (März 2017), S. 15–23. DOI: 10.1109/jstqe.2016.2617818
- [HLK98] P. HARTMANN, M. J. LEINER und P. KOHLBACHER: *Photobleaching of a ruthenium complex in polymers used for oxygen optodes and its inhibition by singlet oxygen quenchers*. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*, 51.1-3 (Aug. 1998), S. 196–202. DOI: 10.1016/s0925-4005(98)00188-9
- [HYL08] H. HE, Z. YE, S. LIN, B. ZHAO et al.: *Negative Thermal Quenching Behavior and Long Luminescence Lifetime of Surface-State Related Green Emission in ZnO Nanorods*. In: *The Journal of Physical Chemistry C*, 112.37 (Aug. 2008), S. 14262–14265. DOI: 10.1021/jp8023099
- [IBB16] H. ISHIDA, J.-C. BÜNZLI und A. BEEBY: *Guidelines for measurement of luminescence spectra and quantum yields of inorganic and organometallic compounds in solution and solid state (IUPAC Technical Report)*. In: *Pure and Applied Chemistry*, 88.7 (Juli 2016), S. 701–711. DOI: 10.1515/pac-2014-0706
- [InUm17] Y. INFAHSAENG und S. UMMARTYOTIN: *Investigation on structural properties of Al-substituted ZnS particle prepared from wet chemical synthetic route*. In: *Results in Physics*, 7 (2017), S. 1245–1251. DOI: 10.1016/j.rinp.2017.03.034
- [JDZ19] T. JIANG, B. DU, H. ZHANG, D. YU et al.: *High-performance photoluminescence-based oxygen sensing with Pr-modified ZnO nanofibers*. In: *Applied Surface Science*, 483 (Juli 2019), S. 922–928. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.04.053
- [KAA19] A. KLINI, M. ANDROULIDAKI und D. ANGLOS: *Low Energy Pulsed Laser Excitation in UV Enhances the Gas Sensing Capacity of Photoluminescent ZnO Nanohybrids*. In: *Sensors*, 19.24 (Dez. 2019), S. 5490. DOI: 10.3390/s19245490
- [KAK19] V. KIISK, K. AKULITS, M. KODU, T. AVARMAA et al.: *Oxygen-Sensitive Photoluminescence of Rare Earth Ions in TiO₂ Thin Films*. In: *The Journal of Physical Chemistry C*, 123.29 (Juli 2019), S. 17908–17914. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b04588

- [KaSp13] H. P. KALLMANN und G. M. SPRUCH: *Luminescence of Organic and Inorganic Materials*. (Aug. 2013). ISBN: 9781258793487
- [Kau17] *Produktinformationen - Keramikplatinen*. D. Kaupke Leiterplattenservice GmbH. Südwestpark 108, 90449 Nürnberg, Germany, (Juli 2017)
- [Kau39] H. KAUTSKY: *Quenching of luminescence by oxygen*. In: Transactions of the Faraday Society, 35 (1939), S. 216. DOI: 10.1039/tf9393500216
- [KCG11] U. KAISER, L. CHEN, S. GEBURT, C. RONNING et al.: *Defect induced changes on the excitation transfer dynamics in ZnS/Mn nanowires*. In: Nanoscale Research Letters, 6.1 (2011), S. 228. DOI: 10.1186/1556-276x-6-228
- [KCY00] V. I. KAYDANOV, T. J. COUTTS und D. L. YOUNG: *Studies of Band Structure and Free Carrier Scattering in Transparent Conducting Oxides Based on Combined Measurements of Electron Transport Phenomena*. In: (Okt. 2000)
- [KDS18] S. KIM, R. M. D. S. SOMARATNE und J. E. WHITTEN: *Effect of Adsorption on the Photoluminescence of Zinc Oxide Nanoparticles*. In: The Journal of Physical Chemistry C, 122.33 (Juli 2018), S. 18982–18994. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b04715
- [Key04] *Produktinformationen - Keithley 6514 Programmable Electrometer*. Keithley Instruments, Inc. 28775 Aurora Road, Cleveland, Ohio 44139, United States of America, (Sep. 2004)
- [Key19] *Produktinformation - Keyence Agilista 3200W*. KEYENCE DEUTSCHLAND GmbH. Siemensstr. 1, 63263 Neu-Isenburg, Germany, (Jan. 2019)
- [Key20] *Produktinformation - Duckmaterial - Silikongummi AR-G1H*. KEYENCE DEUTSCHLAND GmbH. Siemensstr. 1, 63263 Neu-Isenburg, Germany, (Apr. 2020)
- [KiJa20] V. KIISK und R. JAANISO: *Rare earth-doped oxide materials for photoluminescence-based gas sensors*. In: Semiconductor Gas Sensors. Elsevier (2020), S. 271–305. DOI: 10.1016/b978-0-08-102559-8.00009-4
- [Kit08] A. KITAI: *Luminescent Materials and Applications*. West Sussex: Wiley (2008). ISBN: 978-0-470-05818-3. DOI: 10.1002/9780470985687
- [KKA12] M. KONSTANTAKI, A. KLINI, D. ANGLOS und S. PISSADAKIS: *An ethanol vapor detection probe based on a ZnO nanorod coated optical fiber long period grating*. In: Optics Express, 20.8 (März 2012), S. 8472. DOI: 10.1364/oe.20.008472

- [KKJ09] E. KUOKSTIS, M. KARALIUNAS, S. JURSNAS, S. MIASOJEDOVAS et al.: *Photoluminescence studies of MBE grown ZnO and MgZnO epitaxial layers*. In: *physica status solidi*, 6.12 (2009), S. 2668–2670. DOI: 10.1002/pssc.200982570
- [Koh89] D. KOHL: *Surface processes in the detection of reducing gases with SnO₂-based devices*. In: *Sensors and Actuators*, 18.1 (Juni 1989), S. 71–113. DOI: 10.1016/0250-6874(89)87026-x
- [KoUc14] K. KODAMA und T. UCHINO: *Variations in Decay Rate of Green Photoluminescence in ZnO under Above- and Below-Band-Gap Excitation*. In: *The Journal of Physical Chemistry C*, 118.41 (Okt. 2014), S. 23977–23985. DOI: 10.1021/jp506953h
- [KPD14] A. KLINI, S. PISSADAKIS, R. N. DAS, E. P. GIANNELIS et al.: *ZnOPDMS Nanohybrids: A Novel Optical Sensing Platform for Ethanol Vapor Detection at Room Temperature*. In: *The Journal of Physical Chemistry C*, 119.1 (Dez. 2014), S. 623–631. DOI: 10.1021/jp506632d
- [KSM19] V. KHOMCHENKO, M. SOPINSKY, M. MAZIN, V. DAN'KO et al.: *The violet luminescence band in ZnO and ZnO-Ag thin films*. In: *Journal of Luminescence*, 213 (Sep. 2019), S. 519–524. DOI: 10.1016/j.jlumin.2019.04.045
- [KSY12] J.-H. KIM, T.-H. SHIN, K.-J. YANG, J. JEONG et al.: *Abstraction of Blue Photoluminescence in Al-Doped ZnO Nanoparticles Prepared by Electron Beam Deposition*. In: *Applied Physics Express*, 5.1 (Jan. 2012), S. 012603. DOI: 10.1143/apex.5.012603
- [KTN20] V. KUMAR, S. TIWARI, O. NTWAEABORWA und H. C. SWART: *Luminescence properties of rare-earth doped oxide materials*. In: *Spectroscopy of Lanthanide Doped Oxide Materials*. Elsevier (2020), S. 345–364. DOI: 10.1016/b978-0-08-102935-0.00010-1
- [KUT04] T. KOIDA, A. UEDONO, A. TSUKAZAKI, T. SOTA et al.: *Direct comparison of photoluminescence lifetime and defect densities in ZnO epilayers studied by time-resolved photoluminescence and slow positron annihilation techniques*. In: *phys. stat. sol. (a)*, 201.12 (Sep. 2004), S. 2841–2845. DOI: 10.1002/pssa.200405035
- [Lak11] J. R. LAKOWICZ: *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Third edition. Berlin: Springer (2011). ISBN: 978-0-387-31278-1. DOI: 10.1007/s00216-007-1822-x

- [LAM09] S. LETTIERI, L. S. AMATO, P. MADDALENA, E. COMINI et al.: *Recombination dynamics of deep defect states in zinc oxide nanowires*. In: *Nanotechnology*, 20.17 (Apr. 2009), S. 175706. DOI: 10.1088/0957-4484/20/17/175706
- [Las17] *Produktinformationen - UV-Leuchtdiode*. Laser 2000: CIS-Optan-280L-BL. Laser 2000 GmbH. Argelsrieder Feld 14, 82234 Wessling, Germany, (Sep. 2017)
- [Law16] *Produktinformationen - CO-Pro Carbon Monoxide Protection*. Lawrence Factor Inc. 4790 NW 157th St, Miami Lakes, FL 33014, (2017)
- [LBM06] S. LETTIERI, A. BISMUTO, P. MADDALENA, C. BARATTO et al.: *Gas sensitive light emission properties of tin oxide and zinc oxide nanobelts*. In: *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352.9-20 (Juni 2006), S. 1457–1460. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2006.02.037
- [LCS08] S. LETTIERI, M. CAUSÀ, A. SETARO, F. TRANI et al.: *Direct role of surface oxygen vacancies in visible light emission of tin dioxide nanowires*. In: *The Journal of Chemical Physics*, 129.24 (Dez. 2008), S. 244710. DOI: 10.1063/1.3041775
- [LeAl81] T. C. LESLIE und J. W. ALLEN: *Thermal quenching of photoluminescence in ZnS:Mn and ZnSe:Mn*. In: *Physica Status Solidi (a)*, 65.2 (Juni 1981), S. 545–551. DOI: 10.1002/pssa.2210650218
- [Lei91] M. J. LEINER: *Luminescence chemical sensors for biomedical applications: scope and limitations*. In: *Analytica Chimica Acta*, 255.2 (Dez. 1991), S. 209–222. DOI: 10.1016/0003-2670(91)80049-y
- [Lin15] *Produktinformationen - Reingase - Stickstoff 5.0*. Linde Gas GmbH. Carl-von-Linde-Platz 1, 4651 Stadl-Paura, Germany, (Juni 2015)
- [Lin17] *Produktinformationen - Technische Gase - Synthetische Luft*. Linde Gas GmbH. Carl-von-Linde-Platz 1, 4651 Stadl-Paura, Germany, (Okt. 2017)
- [LKM92] M. LIU, A. KITAI und P. MASCHER: *Point defects and luminescence centres in zinc oxide and zinc oxide doped with manganese*. In: *Journal of Luminescence*, 54.1 (Aug. 1992), S. 35–42. DOI: 10.1016/0022-2313(92)90047-d
- [LSB08] S. LETTIERI, A. SETARO, C. BARATTO, E. COMINI et al.: *On the mechanism of photoluminescence quenching in tin dioxide nanowires by NO₂ adsorption*. In: *New Journal of Physics*, 10.4 (Apr. 2008), S. 043013. DOI: 10.1088/1367-2630/10/4/043013

- [MaMo89] *Copyright*. In: *Chemical Sensing with Solid State Devices*. Hrsg. von M. J. MADOU und S. R. MORRISON. San Diego: Academic Press (1989), S. iv. ISBN: 978-0-12-464965-1. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-464965-1.50002-8>
- [Mel57] D. A. MELNICK: *Zinc Oxide Photoconduction, an Oxygen Adsorption Process*. In: *The Journal of Chemical Physics*, 26.5 (1957), S. 1136–1146. DOI: [10.1063/1.1743483](https://doi.org/10.1063/1.1743483)
- [MHG17] K. MAIER, A. HELWIG, G. MÜLLER, P. HILLE et al.: *Photoluminescence Probing of Complex H₂O Adsorption on InGaN/GaN Nanowires*. In: *Nano Letters*, 17.2 (Jan. 2017), S. 615–621. DOI: [10.1021/acs.nanolett.6b03299](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b03299)
- [MHG18] K. MAIER, A. HELWIG, G. MÜLLER, J. SCHÖRMANN et al.: *Photoluminescence Detection of Surface Oxidation Processes on InGaN/GaN Nanowire Arrays*. In: *ACS Sensors*, 3.11 (Okt. 2018), S. 2254–2260. DOI: [10.1021/acssensors.8b00417](https://doi.org/10.1021/acssensors.8b00417)
- [MHG20] K. MAIER, A. HELWIG, G. MUELLER und M. EICKHOFF: *Luminescence probing of surface adsorption processes using InGaN/GaN nanowire heterostructure arrays*. In: *Semiconductor Gas Sensors*. Elsevier (2020), S. 239–270. DOI: [10.1016/b978-0-08-102559-8.00008-2](https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102559-8.00008-2)
- [MJH15] M. MADEL, J. JAKOB, F. HUBER, B. NEUSCHL et al.: *Optical gas sensing by micro-photoluminescence on multiple and single ZnO nanowires*. In: *Physica Status Solidi*, 212 (2015), S. 1810–1816. DOI: [10.1002/pssa.201431688](https://doi.org/10.1002/pssa.201431688)
- [MSB11] C. MERCADO, Z. SEELEY, A. BANDYOPADHYAY, S. BOSE et al.: *Photoluminescence of Dense Nanocrystalline Titanium Dioxide Thin Films: Effect of Doping and Thickness and Relation to Gas Sensing*. In: *ACS Applied Materials & Interfaces*, 3.7 (Juli 2011), S. 2281–2288. DOI: [10.1021/am2006433](https://doi.org/10.1021/am2006433)
- [MTS01] M. MATSUGUCHI, K. TAMAI und Y. SAKAI: *SO₂ gas sensors using polymers with different amino groups*. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*, 77.1-2 (Juni 2001), S. 363–367. DOI: [10.1016/S0925-4005\(01\)00735-3](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(01)00735-3)
- [Neu14] W. NEUMANN: *Fundamentals of Dispersive Optical Spectroscopy Systems*. Washington: SPIE Press (2014). ISBN: 978-0-819-49824-3. DOI: [10.1117/3.1002528](https://doi.org/10.1117/3.1002528)

- [Oce13] *Produktinformationen - Spectroscopy software*. Ocean Optics: Ocean View Version 1.5.2. Ocean Optics B.V. Geograaf 24, 6921 EW Duiven, Netherlands, (Jan. 2013)
- [Oce14] *Produktinformationen - Collimating Lens*. Ocean Optics: 74-UV-MP. Ocean Optics B.V. Geograaf 24, 6921 EW Duiven, Netherlands, (Juni 2017)
- [Oce15] *Produktinformationen - Optical Fiber*. Ocean Optics: QP400-2-SR-BX. Ocean Optics B.V. Geograaf 24, 6921 EW Duiven, Netherlands, (Juni 2017)
- [Oce16] *Performance Specifications of FOXY, HIOXY and FOSPOR 1000 μ m Probes (R-Type, 0R125, T1000)*. Erhalten auf Anfrage. Ocean Optics B.V. Geograaf 24, 6921 EW Duiven, Netherlands, (Aug. 2016)
- [Oce17] *Produktinformationen - Ocean Optics Spectrometer*. Ocean Optics: FLAME-S-XR1-ES. Ocean Optics B.V. Geograaf 24, 6921 EW Duiven, Netherlands, (Juni 2017)
- [OPF15] E. ORABONA, D. PALLOTTI, A. FIORAVANTI, S. GHERARDI et al.: *On mechanism of NO₂ detection by ZnO excitonic luminescence*. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*, 210 (Apr. 2015), S. 706–711. DOI: 10.1016/j.snb.2015.01.022
- [Oxy20] *Datenblatt, OxySense Gen III*. OxySense, Inc. 68 Barnum Rd, Devens, MA 01434 USA, (Aug. 2020)
- [PAO15] D. PALLOTTI, S. AMORUSO, E. ORABONA, P. MADDALENA et al.: *Bi-parametric optical sensing of oxygen by titanium dioxide*. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*, 221 (Dez. 2015), S. 515–520. DOI: 10.1016/j.snb.2015.06.116
- [PCB17] A. PONZONI, C. BARATTO, N. CATTABIANI, M. FALASCONI et al.: *Metal Oxide Gas Sensors, a Survey of Selectivity Issues Addressed at the SENSOR Lab, Brescia (Italy)*. In: *Sensors*, 17.4 (März 2017), S. 714. DOI: 10.3390/s17040714
- [PEHW19] M. POEPLAU, S. ESTER, B. HENNING und T. WAGNER: *Zinkoxid als photostabiler Luminophor zur optischen Sauerstoffdetektion*. In: *GMA/ITG Fachtagung, Sensoren und Messsysteme 2019, Nürnberg, 25. & 26.06. (2019), Proceedings*. DOI: 10.5162/sensoren2019/5.2.3
- [PEHW20] M. POEPLAU, S. ESTER, B. HENNING und T. WAGNER: *Recombination mechanisms of luminescence type gas sensors*. In: *Physical Chemistry Chemical Physics*, (2020). DOI: 10.1039/d0cp02269a

- [PeVa12] I. PELANT und J. VALENTA: *Luminescence Spectroscopy of Semiconductors*. Oxford New York: Oxford University Press (2012). ISBN: 978-0-19-958833-6. DOI: 10.1093/acprof:oso/9780199588336.001.0001
- [PFS13] A. PONZONI, G. FAGLIA und G. SBERVEGLIERI: *Quasi One-Dimensional Metal Oxide Nanostructures for Gas Sensors*. In: *One-Dimensional Nanostructures*. John Wiley & Sons, Inc. (Jan. 2013), S. 435–453. DOI: 10.1002/9781118310342.ch20
- [Pic15] *Produktinformationen - Stand Alone TCSPC Module*. PicoQuant: PicoHarp 300, Software Version 3.0.0.3. PicoQuant GmbH. Rudower Chaussee 29, 12489 Berlin, Germany, (Feb. 2019)
- [Pic18] *Produktinformationen - Single Photon Avalanche Diode Detector*. PicoQuant: SPAD MPD-5CTC. PicoQuant GmbH. Rudower Chaussee 29, 12489 Berlin, Germany, (Feb. 2018)
- [Pic20] *Produktinformationen - Pulsed UV-Laser*. PicoQuant: VisUV-266-355-532, Serial No.: 1039333. PicoQuant GmbH. Rudower Chaussee 29, 12489 Berlin, Germany, (Aug. 2020)
- [PiSc19] *Produktinformationen - USB digital Oscilloskope 4262*. Pico Technology Ltd. James House, Colmworth Business Park, St Neots, Cambridgeshire PE19 8YP, United Kingdom, (März 2019)
- [PiSc20] *Produktinformationen - PicoScope 6 - Oscilloscope Software, Version 6.14.23.5207*. Pico Technology Ltd. James House, Colmworth Business Park, St Neots, Cambridgeshire PE19 8YP, United Kingdom, (März 2020)
- [PKC19] T. K. PATHAK, R. KROON, V. CRACIUN, M. POPA et al.: *Influence of Ag, Au and Pd noble metals doping on structural, optical and antimicrobial properties of zinc oxide and titanium dioxide nanomaterials*. In: *Heliyon*, 5.3 (März 2019), e01333. DOI: 10.1016/j.heliyon.2019.e01333
- [POA14] D. PALLOTTI, E. ORABONA, S. AMORUSO, P. MADDALENA et al.: *Modulation of mixed-phase titania photoluminescence by oxygen adsorption*. In: *Applied Physics Letters*, 105.3 (Juli 2014), S. 031903. DOI: 10.1063/1.4891038
- [PoMa09] M. W. PORAMBO und A. L. MARSH: *Synthesis and photoluminescent properties of doped ZnS nanocrystals capped by poly(vinylpyrrolidone)*. In: *Optical Materials*, 31.11 (Sep. 2009), S. 1631–1635. DOI: 10.1016/j.optmat.2009.03.013

- [PPM17] D. K. PALLOTTI, L. PASSONI, P. MADDALENA, F. D. FONZO et al.: *Photoluminescence Mechanisms in Anatase and Rutile TiO₂*. In: *The Journal of Physical Chemistry C*, 121.16 (Apr. 2017), S. 9011–9021. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b00321
- [Pre20] *Datenblatt, Optical Oxygen Sensors & Meters*. PreSens - Precision Sensing GmbH. Am BioPark 11, 93053 Regensburg, Germany, (Aug. 2020)
- [PrVo51] P. P. und MARCEL VOGEL: *Lumineszenz von Flüssigkeiten und festen Körpern. Wissenschaftliche Grundlage und praktische Anwendung*. Weinheim: Verlag Chemie GmbH (1951). DOI: 10.1002/ange.19520641310
- [PVL12] D. PADILLA-RUEDA, J. VADILLO und J. LASERNA: *Room temperature pulsed laser deposited ZnO thin films as photoluminescence gas sensors*. In: *Applied Surface Science*, 259 (Okt. 2012), S. 806–810. DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.07.128
- [Pyr20] *Datenblatt, FD02, OPTICAL OXYGEN SENSOR*. PyroScience GmbH. Hubertusstraße 35, 52064 Aachen, Germany, (Apr. 2020)
- [RFG71] N. RIEHL, F. FISCHER, H.-E. GÜMLICH, E. KRAUTZ et al.: *Einführung in die Lumineszenz*. München: Karl Thiemig (1971). DOI: 10.1002/bbpc.19720761118
- [Rie41] N. RIEHL: *Physik und technische Anwendung der Lumineszenz*. Berlin Heidelberg: Springer (1941). DOI: 10.1007/978-3-662-02053-1
- [Rit14] R. SARAH CHRISTINE: *Application of luminescent materials to optical sensing*. Dissertation. Texas University (2014)
- [Roi17] *Produktinformationen - UV-Leuchtdiode*. Roithner: XSL-355-ER6. Roithner Laser Technik GmbH. Wiedner Hauptstraße 76, A-1040 Vienna, Austria, (Juli 2017)
- [RSG04] F. J. RAMIREZ-FERNANDEZ, W. J. SALCEDO, E. GALEAZZO, H. E. M. PERES et al.: *Integrated sensors and microsystems for biological and environmental applications*. In: *physica status solidi (c)*, 1.S2 (Aug. 2004), S125–S132. DOI: 10.1002/pssc.200405131
- [SAR14] J. R. SANCHEZ-VALENCIA, M. ALCAIRE, P. ROMERO-GOMEZ, M. MACIAS-MONTERO et al.: *Oxygen Optical Sensing in Gas and Liquids with Nanostructured ZnO Thin Films Based on Exciton Emission Detection*. In: *The Journal of Physical Chemistry C*, 118.18 (Apr. 2014), S. 9852–9859. DOI: 10.1021/jp5026027

- [SBC07] G. SBERVEGLIERI, C. BARATTO, E. COMINI, G. FAGLIA et al.: *Synthesis and characterization of semiconducting nanowires for gas sensing*. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*, 121.1 (Jan. 2007), S. 208–213. DOI: 10.1016/j.snb.2006.09.049
- [SBL08] A. SETARO, A. BISMUTO, S. LETTIERI, P. MADDALENA et al.: *Optical sensing of NO₂ in tin oxide nanowires at sub-ppm level*. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*, 130.1 (März 2008), S. 391–395. DOI: 10.1016/j.snb.2007.09.015
- [SCB12] C. SOLDANO, E. COMINI, C. BARATTO, M. FERRONI et al.: *Metal Oxides Mono-Dimensional Nanostructures for Gas Sensing and Light Emission*. In: *Journal of the American Ceramic Society*, (Jan. 2012). Hrsg. von D. J. GREEN, n/a–n/a. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2011.05056.x
- [Sel64] B. SELLE: *Das Abklingen der Lumineszenz von ZnS: Mn bei Anregung im Gebiet der Mn-Eigenabsorption*. In: *physica status solidi (b)*, 5.3 (1964), S. 649–656. DOI: 10.1002/pssb.19640050319
- [SKH10] B. K. SHARMA, N. KHARE und D. HARANATH: *Photoluminescence lifetime of Al-doped ZnO films in visible region*. In: *Solid State Communications*, 150.47-48 (Dez. 2010), S. 2341–2345. DOI: 10.1016/j.ssc.2010.10.002
- [SKK14] N. SIEDL, D. KOLLER, A. K. STERNIG, D. THOMELE et al.: *Photoluminescence quenching in compressed MgO nanoparticle systems*. In: *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16.18 (2014), S. 8339. DOI: 10.1039/c3cp54582b
- [SRR04] W. J. SALCEDO, F. J. R. FERNANDEZ und J. C. RUBIM: *Photoluminescence quenching effect on porous silicon films for gas sensors application*. In: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 60.5 (Apr. 2004), S. 1065–1070. DOI: 10.1016/s1386-1425(03)00338-x
- [Sst19] *Datenblatt - Luminox mathrmO₂ Sensors, Luminescence-based Optical Series*. SST SENSING LTD. 5 Hagmill Crescent, Shawhead Industrial Estate, Coatbridge, ML5 4NS, UK, (2019)
- [Sta15] *Produktinformationen - Synthesized Function Generators DS345*. Stanford Research Systems. 1290-D Reamwood Ave., Sunnyvale, CA 94089, United States of America, (März 2015)

- [STK08] R. SARKAR, C. TIWARY, P. KUMBHAKAR, S. BASU et al.: *Yellow-orange light emission from Mn²⁺ doped ZnS nanoparticles*. In: *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 40.10 (Sep. 2008), S. 3115–3120. DOI: 10.1016/j.physe.2008.04.013
- [Stu16B] R. STÜMPEL: *Entwurf eines elektrooptischen Sauerstoffsensors auf Basis einer Potenzialanalyse gassensitiver Luminophore*. Bachelorarbeit. Hochschule Ostwestfalen - Lippe (2016)
- [Stu16S] R. STÜMPEL: *Dimensionierung und Aufbau eines elektrooptischen Messsystems zur Klassifizierung gassensitiver Luminophore*. Studienarbeit. Hochschule Ostwestfalen - Lippe (2016)
- [Stu18M] R. STÜMPEL: *Entwicklung eines Messaufbaus zur Anregung und Detektion dynamischer Lumineszenzmechanismen gassensitiver Luminophore*. Masterarbeit. Hochschule Ostwestfalen - Lippe (2018)
- [Stu18S] R. STÜMPEL: *Untersuchung von Messverfahren zur Bestimmung des dynamischen Lumineszenzverhaltens sauerstoffsensitiver Luminophore*. Studienprojekt. Hochschule Ostwestfalen - Lippe (2018)
- [StVo19] O. STERN und M. VOLMER: *Über die Abklingzeit der Fluoreszenz*, *Phys. In: Z*, 20 (1919), S. 183
- [Tag62] N. TAGUCHI: *Japanese Patent Application No. 45-38200*. (1972)
- [Tag71] N. TAGUCHI: *Method for making a gas-sensing element*, *U.S. Patent US3625756*. (Dez. 1972)
- [Tag72] N. TAGUCHI: *Gas detecting device*, *U.S. Patent US3695848A*. (Dez. 1972)
- [The19] *Produktinformationen - Typ-K Mantelthermoelement*. Thermo Sensor GmbH. Carl-Zeiss-Straße 1, 59368 Werne, Germany, (Okt. 2019)
- [Tho17-1] *Produktinformationen - Handheld Optical Power and Energy Meter Console*. Thorlabs Inc. 56 Sparta Avenue, Newton, New Jersey 07860, United States, (Juni 2018)
- [Tho17-2] *Produktinformationen - 30 mm Cage System*. Thorlabs Inc. 56 Sparta Avenue, Newton, New Jersey 07860, United States, (Juni 2018)
- [Tho17-3] *Produktinformationen - Optical Enclosure*. Thorlabs Inc. 56 Sparta Avenue, Newton, New Jersey 07860, United States, (Juni 2018)
- [Tho18] *Produktinformationen - Travel Translation Stage*. Thorlabs: MS3/M. Thorlabs Inc. 56 Sparta Avenue, Newton, New Jersey 07860, United States, (Juni 2018)

- [TPH14] J. TEUBERT, S. PAUL, A. HELWIG, G. MÜLLER et al.: *Group III-Nitride Chemical Nanosensors with Optical Readout*. In: Springer Series on Chemical Sensors and Biosensors. Springer Berlin Heidelberg (2014), S. 311–338. DOI: 10.1007/5346_2014_58
- [Ull00] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley (Juni 2000). DOI: 10.1002/14356007
- [VaBe13] B. VALEUR und M. N. BERBERAN-SANTONS: *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. Second edition. Weinheim: Wiley VCH (2013). ISBN: 978-3-527-32846-8. DOI: 10.1002/9783527650002
- [VCC10] D. VALERINI, A. CRETÌ, A. CARICATO, M. LOMASCOLO et al.: *Optical gas sensing through nanostructured ZnO films with different morphologies*. In: *Sensors and Actuators B: Chemical*, 145.1 (März 2010), S. 167–173. DOI: 10.1016/j.snb.2009.11.064
- [VCS12] A. VOMIERO, E. COMINI und G. SBERVEGLIERI: *Oxide Nanowires for New Chemical Sensor Devices*. In: *Oxide Ultrathin Films*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (Jan. 2012), S. 329–343. DOI: 10.1002/9783527640171.ch14
- [ViSi97] D. VIJ und N. SINGH: *Luminescence and Related Properties of II-VI Semiconductors*. New York: Nova Science Publisher (1997). ISBN: 1-56072-433-1
- [VZK75] N. A. VLASENKO, S. A. ZYNIO und Y. V. KOPYTKO: *The effect of Mn concentration on ZnS: Mn electroluminescence decay*. In: *Physica Status Solidi (a)*, 29.2 (Juni 1975), S. 671–676. DOI: 10.1002/pssa.2210290239
- [Wah14] M. WAHL: *Time-Correlated Single Photon Counting*. Techn. Ber. Rudower Chaussee 29, 12489 Berlin: PicoQuant GmbH (2014), S. 14
- [WaWo14] X.-d. WANG und O. S. WOLFBEIS: *Optical methods for sensing and imaging oxygen: materials, spectroscopies and applications*. In: *Chem. Soc. Rev.* 43.10 (2014), S. 3666–3761. DOI: 10.1039/c4cs00039k
- [WeGe19P] M. WENGENROTH und L. GEPPERT: *Gasdetektion durch Analyse dynamischer Lumineszenzmechanismen an halbleitenden Zinkverbindungen*. Projektarbeit. Universität Paderborn (2019)
- [Wei13] M. WEI, R. BOUTWELL, G. GARRETT, K. GOODMAN et al.: *Optimization of photoluminescence lifetime for ZnO films grown on ZnO substrates at low temperature*. In: *Materials Letters*, 97 (Apr. 2013), S. 11–14. DOI: 10.1016/j.matlet.2013.01.090
- [Wie16] G. WIEGLEB: *Gasmesstechnik in Theorie und Praxis*. (Apr. 2016). ISBN: 9783658106867

- [Wis07] L. WISCHMEIER: *ZnO-Nanodrähte: optische Eigenschaften und Ladungsträgerdynamik*. Dissertation. Universität Bremen (2007)
- [WLS06] Z. WEI, Y. LU, D. SHEN, C. WU et al.: *Effect of interface on luminescence properties in ZnO MgZnO heterostructures*. In: *Journal of Luminescence*, 119 - 120 (2006), S. 551–555. DOI: 10.1016/j.jlumin.2006.01.056
- [Woe20] *Produktinformationen - Wöhler A 450*. Wöhler Technik GmbH. Wöhler-Platz 1, 33181 Bad Wünnenberg, Germany, (2020)
- [WZZ12] M. WANG, Y. ZHOU, Y. ZHANG, E. J. KIM et al.: *Near-infrared photoluminescence from ZnO*. In: *Applied Physics Letters*, 100.10 (März 2012), S. 101906. DOI: 10.1063/1.3692584
- [YGM16] K. YADAV, S. K. GAHLAUT, B. R. MEHTA und J. P. SINGH: *Photoluminescence based H₂ and O₂ gas sensing by ZnO nanowires*. In: *Applied Physics Letters*, 108.7 (Feb. 2016), S. 071602. DOI: 10.1063/1.4942092
- [ZhZe17] L. ZHU und W. ZENG: *Room-temperature gas sensing of ZnO-based gas sensor: A review*. In: *Sensors and Actuators A: Physical*, 267 (Nov. 2017), S. 242–261. DOI: 10.1016/j.sna.2017.10.021
- [ZPM13] M. E. ZIÓŁCZYK P Przybyt M: *Properties of ZnS:Cu quantum dots*. In: *PhD Interdisciplinary Journal*, (2013), 2:113–118
- [ZPS17] V. M. ZHYROVETSKY, D. I. POPOVYCH, S. S. SAVKA und A. S. SEREDNYTSKI: *Nanopowder Metal Oxide for Photoluminescent Gas Sensing*. In: *Nanoscale Research Letters*, 12.1 (Feb. 2017). DOI: 10.1186/s11671-017-1891-5