

**Untersuchungen zum Polarisationsverhalten von
Ferroelektrika-Halbleiter-Kompositen unter
optischen Anregungsbedingungen**

**Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades**

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)



**FRIEDRICH-SCHILLER-
UNIVERSITÄT
JENA**

vorgelegt dem Rat der Physikalisch-Astronomischen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von **Dipl.-Ing., Betriebswirt (VWA) Sebastian Engel**
geboren am **28.07.1984 in Eisenach**

Gutachter

1. Prof. Dr.-Ing. habil. Frank A. Müller (FSU Jena)
2. Prof. Dr. rer. nat. habil. Carsten Ronning (FSU Jena)
3. Prof. Dr. rer. nat. habil. Ronny Nawrodt (Universität Stuttgart)

Tag der Disputation: 16.06.2020

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde am Modellsystem P(VDF-TrFE)/(Cd:Zn)S erstmals sowohl das Polarisations- als auch das pyroelektrische Verhalten von 0-3 Kompositen bestehend aus einer ferroelektrischen Polymermatrix und dispergierten Halbleiterpartikeln unter optischen Anregungsbedingungen untersucht. Die zugrundeliegende wissenschaftliche Motivation resultiert aus dem für reines PVDF und P(VDF-TrFE) vorgeschlagenen Modell der „kompletten Neutralisation“, das einen Erklärungsansatz für deren Polarisationsverhalten bei Feldstärken unter 100 MV/m bietet. Hierbei spielen vor allem zusätzliche, von außen injizierte Ladungsträger während der Polarisation eine entscheidende Rolle, so dass eine externe Steuerung der Leitfähigkeit ein enormes Potential für Anwendungen auf den Gebieten der Sensorik, Aktuatorik und flexiblen Elektronik bietet. Die Verifizierung und Weiterentwicklung dieses Modells sowie die Verwendung einer optischen Anregung zur externen Triggerung der Leitfähigkeit führen zu dem in dieser Arbeit verfolgten neuartigen Ansatz. Bei diesem sollen die Eigenschaften von Halbleiter-Polymer-Kompositen als Photowiderstand auf Ferroelektrika-Halbleiter-Komposite übertragen werden. Basierend auf diesem Konzept ist es mit Hilfe eines mehrstufigen Herstellungsprozesses gelungen, Kompositproben bestehend aus einer P(VDF-TrFE)-Matrix und dispergierten (Cd:Zn)S-Partikeln herzustellen. Eine 30 nm dicke Goldelektrode ermöglicht dabei sowohl eine elektrische Kontaktierung als auch eine optische Anregung, insbesondere im relevanten Wellenlängenbereich zwischen 445 und 505 nm. Es konnte gezeigt werden, dass die (Cd:Zn)S-Partikel nicht den Grad der Kristallinität der Polymermatrix mit ca. 75%, wohl aber die elektrische Leitfähigkeit beeinflussen. So führte eine Partikelkonzentration von mindestens 5 vol% neben einer Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit auch zur Erzeugung von Polarisationshysteresen bei einer Feldstärke von ca. 50 MV/m. Darüber hinaus wurde eine Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit durch eine optische Anregung festgestellt, die vor allem bei einer Partikelkonzentration von 10 vol% zu einem drastischen Anstieg sowohl der remanenten Polarisation als auch des Pyrokoeffizienten führte. Eine homogenere Verteilung der Halbleiterpartikel in Folge der Optimierung des Herstellungsprozesses resultierte zum einen in einer signifikanten Senkung der elektrischen Leitfähigkeit ($R > 100 \text{ G}\Omega$ ohne optische Anregung). Zum anderen bewirkte es das angestrebte Verhalten eines Photowiderstandes, welches durch einen Anstieg der Leitfähigkeit mit zunehmender optischer Anregung (z.B. auf $R < 5 \text{ G}\Omega$ bei einer optischen Anregungsintensität von 8 mW/mm^2) charakterisiert ist. In dem bei einer Polarisationsfrequenz von $f = 10 \text{ Hz}$ untersuchten Spannungsbereich von 2,4 bis 3,8 kV (Peak-to-Peak), der einer Feldstärkenamplitude zwischen 30 und 54 MV/m entspricht, konnte ein ferroelektrische Polarisationshysterese ohne optische Anregung nicht nachgewiesen werden. Somit war nicht nur die Höhe der remanenten Polarisation, sondern auch der pyroelektrische Koeffizient von der optischen Anregungsintensität abhängig. Der Pyrokoeffizient weist zwar direkt nach der Polarisation unter optischen Anregungsbedingungen ein zeitliches Abklingverhalten auf. Dieses geht jedoch nach einer bestimmten Zeit ($\tau < 24 \text{ h}$) in einen konstanten Wert über.

Letzterer liegt bei vergleichbarer remanenter Polarisation teilweise oberhalb von Literaturwerten (z.B. $p = 23 \mu\text{C}/\text{m}^2\text{K}$ bei $P_r = 3,5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$). Dieses Verhalten in Kombination mit dem durch die *Laser Intensity Modulation Method* gemessenen qualitativen Polarisationsprofil kann durch das in dieser Arbeit entwickelte 3-Phasen-Modell erklärt werden. Hierbei spielen neben der Propagation der optischen Anregung (Lambert-Beer'sches Gesetz) im Komposit vor allem auch die amorphe Phase in Verbindung mit den in ihr dispergierten Halbleiterpartikeln eine wesentliche Rolle. So führen in Folge der optischen Anregung die von außen zusätzlich injizierten Ladungsträger (Photoleitfähigkeit) im Wesentlichen zu zwei Effekten: Erstens erfolgt eine besserer Oberflächen- bzw. Raumladungsausgleich und somit eine Stabilisierung der lokalen Polarisation. Zweitens findet eine Verstärkung der lokal wirksamen elektrischen Feldstärke an der ferroelektrisch entscheidenden 3. Phase, den einzelnen P(VDF-TrFE)-Kristallen (β -Phase), statt. Dieses Verhalten konnte durch Polarisationsexperimente mit einer zusätzlichen Isolationsschicht zwischen Elektrode und Komposit bestätigt werden, da sich hier keine Hysterese ausbildete. Somit bietet das 3-Phasen-Modell einerseits die Grundlage zum besseren Verständnis des Polarisationsmechanismus solcher Ferroelektrika-Halbleiter-Komposite und liefert andererseits innovative Ansätze für neuartige Konzepte hinsichtlich Aktuatorik und Sensorik. Letzteres wurde ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit teilweise untersucht, in dem der bei $f = 23,5 \text{ MHz}$ ermittelte pyroelektrische Koeffizient durch die simultane optische Anregung teilweise um einen Faktor 2 gesteigert werden konnte. Einen Erklärungsansatz liefert auch hier das 3-Phasen-Modell in der Form, dass die erhöhte Photoleitfähigkeit und deren Auswirkung auf den Imaginärteil der dielektrischen Konstanten als entscheidender Faktor des messbaren pyroelektrischen Koeffizienten bei Kompositen Berücksichtigung findet.

Summary

In the present work, P(VDF-TrFE)/(Cd:Zn)S was used as model system for 0-3 composites consisting of a ferroelectric polymer matrix and dispersed semiconductor particles in order to investigate the polarization and pyroelectric behaviour under optical excitation conditions. The studies are motivated by the model of "complete neutralization" proposed for pure PVDF and P(VDF-TrFE), which provides an explanation for their polarization behaviour at field strengths below 100 MV/m. In this context, a key aspect is given by the external control of conductivity by the injection of additional charge carriers during polarization, which is of potential interest for applications in the fields of sensors, actuators and flexible electronics. The verification and further development of this model as well as the use of an optical excitation for external triggering of the conductivity led to the novel approach investigated in this thesis. This approach is based on transferring the properties of semiconductor-polymer composites as photo resistors to ferroelectric semiconductor composites. For this purpose, a multi-stage manufacturing process was used to produce composite samples consisting of (Cd:Zn)S particles dispersed in a P(VDF TrFE) matrix. A 30 nm thin gold electrode enables both electrical contacting and optical excitation, in particular in the relevant wavelength range between 445 and 505 nm. It was shown that the (Cd:Zn)S particles have no impact on the degree of crystallinity of the polymer matrix with about 75%, but influence the electrical conductivity. In addition to an increase of the electrical conductivity, a particle concentration ≥ 5 vol% at a field strength of ~ 50 MV/m resulted in the generation of polarization hystereses. Furthermore, an increase of the electrical conductivity by optical excitation was observed, which led to a significant increase of both the remanent polarization and the pyrocoefficient, especially at a particle concentration of 10 vol%. A more homogeneous distribution of the semiconductor particles by the optimization of the manufacturing process resulted in a remarkable reduction of the electrical conductivity on the one hand ($R > 100$ G Ω without optical excitation). On the other hand, it caused the desired behaviour of a photo resistor, which is characterized by an increase in conductivity with increasing optical excitation (e.g., to $R < 5$ G Ω at an optical excitation intensity of 8 mW/mm²). In the voltage range from 2.4 to 3.8 kV (peak-to-peak) investigated at a polarization frequency of $f = 10$ Hz, which corresponds to a field strength amplitude between 30 and 54 MV/m, a ferroelectric polarization hysteresis without optical excitation was not observed. Consequently, both the remanent polarization and the pyroelectric coefficient depend on the optical excitation intensity. Under optical excitation conditions, the pyrocoefficient p is characterized by a temporal decay immediately after polarization and tends towards a constant value after a certain time ($\tau < 24$). This constant value is slightly higher than literature values at comparable values of the remanent polarization P_r (e.g. $p = 23$ $\mu\text{C}/\text{m}^2\text{K}$ with $P_r = 3.5$ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$). This behaviour combined with the qualitative polarization profile measured by the *Laser Intensity Modulation Method* can be explained by the 3-phase model developed in this work. Besides the propagation of the optical excitation (Lambert-Beer's law) in the composite, the amorphous phase in connection with the dispersed semiconductor particles plays an important role. As a result of

the optical excitation, the additionally injected charge carriers (photoconductivity) essentially lead to two effects: Firstly, a better surface or space charge equalization is achieved and thus a stabilization of the local polarization. Secondly, the locally effective electric field strength is amplified at the ferroelectrically decisive 3rd phase, the individual P(VDF TrFE) crystals (β -phase). This behaviour was confirmed by polarization experiments using an additional isolation layer between electrode and composite, since no hysteresis could be observed. Thus, the 3-phase model on the one hand provides the basis for a better understanding of the polarization mechanism of such ferroelectric semiconductor composites and on the other hand offers innovative approaches for novel concepts with regard to actuator and sensor technology. The latter was also partially investigated in the context of this work, in which the pyroelectric coefficient determined at $f = 23.5$ MHz could be partially increased by a factor of 2 due to simultaneous optical excitation. An explanatory approach is also provided in the 3-Phase-Model by taking into account the increased photoconductivity and its effect on the imaginary part of the dielectric constant as a decisive factor of the measurable pyroelectric coefficient for composites.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Motivation	3
2. Grundlagen	6
<i>2.1 Dielektrika</i>	6
2.1.1 Ferroelektrizität	8
2.1.2 Pyroelektrizität	9
2.1.3 Piezoelektrizität	11
<i>2.2 Ferroelektrische Materialien</i>	11
2.2.1 Ferroelektrische Keramiken	11
2.2.2 Polymerbasierte Ferroelektrika	12
<i>2.3 Komposite</i>	25
2.3.1 (Ferroelektrische) Polymere und (ferroelektrische) Keramiken	26
2.3.2 Ferroelektrische Polymere und Metalle	28
2.3.3 Ferroelektrische Polymere und Halbleiter	29
2.3.4 Elektrische Eigenschaften von Kompositen	29
<i>2.4 Bestimmung des absoluten pyroelektrischen Koeffizienten und des pyroelektrischen Tiefenprofils</i>	30
2.4.1 Grundlagen zum Pyroaufbau	30
2.4.2 Theoretische Grundlagen der Laser Intensity Modulation Method	32
<i>2.5 Grundlagen der Photoakustik</i>	37
3. Experimentelle Durchführung	40
<i>3.1 Herstellung der Kompositproben</i>	40
3.1.1 Materialeigenschaften	40
3.1.2 Parameter zur Erzeugung der Kompositfolien	40
3.1.3 Abscheidung der (teiltransparenten) Goldelektrode und Probenfixierung	43
<i>3.2 Charakterisierung</i>	44
3.2.1 Attenuated Total Reflection Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR)	44
3.2.2 (Pulver-)Röntgendiffraktometrie	45
3.2.3 UV-VIS Spektroskopie	45
3.2.4 Rasterelektronenmikroskopie (REM)	47
3.2.5 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)	47
3.2.6 Photoakustik	48

3.3 <i>Elektrische, ferroelektrische und pyroelektrische Eigenschaften in Abhängigkeit von der optischen Anregung</i>	51
3.3.1 I-U Kennlinie	51
3.3.2 Polarisation	52
3.3.3 Pyroelektrischer Koeffizient	55
3.4 <i>Pyroelektrisches Tiefenprofil mittels LMM-Messung</i>	56
4. Ergebnisse	58
4.1 <i>Kompositfolien</i>	58
4.1.1 Mikrostruktur	58
4.1.2 Optische Eigenschaften	61
4.1.3 Thermische Eigenschaften	63
4.2 <i>Elektrische, ferroelektrische und pyroelektrische Eigenschaften</i>	64
4.2.1 Einfluss der Partikelkonzentration und optischen Anregung	64
4.2.2 Einfluss der optischen Anregungsintensität	67
4.2.3 Einfluss der Isolationsschicht zwischen Elektrode und Kompositfolie	74
4.3 <i>Einfluss der optischen Anregung auf den Pyrokoeffizienten</i>	75
4.4 <i>Bestimmung der relativen pyroelektrischen Tiefenprofile</i>	77
5. Diskussion	80
5.1 <i>Entwicklung des 3-Phasen-Modells</i>	80
5.2 <i>Erweiterung des 3-Phasen-Modells</i>	84
6. Zusammenfassung und Ausblick	97
Literaturverzeichnis	101
Anhang	110
Abkürzungsverzeichnis	114
Symbolverzeichnis	116
Abbildungsverzeichnis	119
Tabellenverzeichnis	125

1. Einleitung und Motivation

Der unaufhaltsame technische Fortschritt lässt sich unter industriellen Gesichtspunkten in 4 Revolutionen einteilen. So nutzte die erste industrielle Revolution die Wasser- und Dampfkraft, um die Produktion zu mechanisieren. Anfang des 20. Jahrhunderts lieferte die Nutzung der Elektrizität die Basis zur zweiten Stufe in Form der arbeitsteiligen Massenproduktion. Die dritte industrielle Revolution zu Beginn der 1970er Jahre ist durch die Verwendung von Elektronik und Informationstechnologie vor allem in den Fabriken gekennzeichnet, so dass eine Automatisierung der Produktionsprozesse erfolgen konnte. Diese in weiten Teilen auch disruptive Entwicklung ist durch den Wegfall oder auch die maschinelle Substitution von standardisierbaren Arbeitsabläufen gekennzeichnet. Die dabei zum Einsatz kommende Robotertechnik erfordert aber gleichzeitig enorme Anstrengung bei der Implementierung von Sensoren und Aktuatoren. Eine Weiterentwicklung dieser Technik hin zu interagierenden Maschinen ist eine der zentralen Bestandteile der nächsten, der 4. industriellen Revolution, an deren Schwelle sich die Menschheit gerade befindet. Unter Ausnutzung der Digitalisierung werden auf diese Weise Technologiefelder verschmelzen, so dass die Grenzen zwischen der physikalischen, der digitalen und der biologischen Sphäre verschwimmen. Die Herausforderungen, die ein solch epochaler Wandel mit sich bringt, welcher alle Lebensbereiche durchdringen wird, werden vor allem am Beispiel des autonomen Fahrens sichtbar, denn bei diesem kann eine „Mensch-Maschine-Interaktion“ im schlimmsten Fall einen tödlichen Unfall bedeuten. Dass dieses Worst-Case-Szenario vermieden wird, ist nicht nur eine Frage der Digitalisierung, sondern auch eine der Weiterentwicklung von Sensoren und Aktuatoren, so dass die Maschinen – in diesem Fall die Autos – die Umwelt sowohl wahrnehmen als auch aktiv darauf reagieren können. Bereits jetzt beträgt die Anzahl von Sensoren in einem Fahrzeug je nach Markt und Ausstattung etwa 30 bis über 150 und erreichte 2017 global gesehen einen Wert von 5 Milliarden US-Dollar.¹ Einer Studie des Marktanalysten „Maximize Market Research“ zu Folge wird diesem Bereich zwischen 2018 und 2026 ein mittleres jährliches Wachstum von 9% vorausgesagt,² was sich sicherlich durch die Bestrebungen hin zum autonomen Fahren weiter intensivieren wird. Sowohl diese Zahlen als auch die notwendige Verbesserung der Sicherheit hinsichtlich der Mensch-Maschine-Interaktion während der 4. industriellen Revolution ganz allgemein machen die enorme Bedeutung von Sensoren und Aktuatoren deutlich. Speziell in diesem Bereich bieten ferroelektrische Polymere eine ganze Reihe von Vorteilen, die es zu nutzen gilt. So bestehen sie gegenüber keramischen Ferroelektrika nicht nur durch ihre geringere Verarbeitungstemperatur und hohe mechanische Flexibilität, sondern vor allem auch durch ihre Löslichkeit in organischen Lösemitteln. Durch das Zusammenspiel dieser Eigenschaften sind

ferroelektrische Polymere über die Anwendung als Sensor- und Aktuatormaterial hinaus in vielen Bereichen der flexiblen Elektronik wie z.B. dem Energy-Harvesting, der Datenspeicherung oder der Medizin von enormen Interesse.³⁻¹⁵ In diesem Zusammenhang stellt vor allem Poly(vinylidenfluorid-co-trifluorethylen) [P(VDF-TrFE)] einen vielversprechenden Kandidaten dar, da es sich durch seine außergewöhnlichen ferroelektrischen sowie verarbeitungsfreundlichen Eigenschaften auszeichnet. Diese resultieren daraus, dass das Co-Polymer mit einem TrFE-Gehalt im Bereich von 20 mol% bis 45 mol% immer in ausreichendem Maße in der geordneten, ferroelektrischen β -Phase kristallisiert, unabhängig vom Herstellungsprozess selbst oder möglichen Nachbehandlungsverfahren.¹⁶ Die gleichzeitige Löslichkeit von P(VDF-TrFE) in einer Vielzahl verschiedener Lösemitteln ermöglicht nicht nur eine problemspezifische Verarbeitung z.B. durch Spin-Coating¹⁷, Dip-Coating¹⁸, Siebdruck¹⁹ und weiteren, sondern vor allem auch die Herstellung von Kompositen. Auf diese Weise können die Eigenschaften der einzelnen Bestandteile des Komposites wechselseitig beeinflusst oder die des Gesamtsystems gezielt verbessert werden. So lassen sich durch die Dispersion verschiedenster (Nano-) Partikel die elektrischen und ferroelektrischen Eigenschaften des Materialsystems beeinflussen.²⁰⁻²⁶ Darüber hinaus können spezifische 0-3 Komposite bestehend aus keramischen Einschlüssen in einer P(VDF-TrFE)-Matrix synthetisiert werden, welche in der Lage sind, entweder nur Druck- oder nur Temperaturschwankungen zu detektieren.^{21,22} Diese für Ferroelektrika, bestehend aus nur einem einzigen Materialsystem, unmögliche Differenzierung wird durch die Ausnutzung der verschiedenen Vorzeichen der piezoelektrischen Koeffizienten von ferroelektrischen Keramiken und Polymeren in Kombination mit einer angepassten Polarisierung sowohl der Einschlüsse als auch der P(VDF-TrFE)-Matrix erreicht. Letzteres setzt aber einen 2-stufigen Polarisierungsprozess mit einer Erhöhung der Matrixleitfähigkeit voraus, um die Einschlüsse separat zu polarisieren. Diese Steigerung der Matrixleitfähigkeit wird momentan noch durch eine Temperaturerhöhung realisiert, deren Wirkung jedoch nur sehr eingeschränkt ist, so dass für die Polarisierung der keramischen Einschlüsse ein langer Zeitraum bei gleichzeitig erhöhter Temperatur vonnöten ist.^{21,22} Neben einer verbesserten Polarisationsfähigkeit ferroelektrischer Keramikeinschlüsse ermöglicht eine definiert einstellbare Matrixleitfähigkeit das optimale Auslesen von pyroelektrischen oder piezoelektrischen Signalen spezieller ferroelektrischer 0-3 Komposite.²⁷⁻²⁹ Über diese vielversprechende Motivation zur Steuerung der Matrixleitfähigkeit von Kompositen hinaus spricht auch eine intrinsische Eigenschaft von reinem P(VDF-TrFE) für eine Variation seiner elektrischen Leitfähigkeit, denn die ferroelektrischen Polymere sind teilkristallin, weshalb sie physikalisch gesehen selbst als 0-3 Komposit betrachtet werden können, bei dem die ferroelektrischen, kristallinen Bereiche in einer amorphen Matrix dispergiert vorliegen. Dementsprechend können auch während des

Polarisationsprozesses von reinem P(VDF-TrFE) vor allem bei relativ geringen Feldstärken unter 100 MV/m injizierte Ladungsträger eine entscheidende Rolle spielen.³⁰⁻³⁴ Eine bereits bekannte sowie vielversprechende Methode zur Regulierung der Leitfähigkeit von Polymeren im Allgemeinen wird durch die Dispersion von Halbleitern erreicht.³⁵⁻⁴³ Hierbei bietet sich vor allem (Cd:Zn)S an, welches als Materialsystem bereits seit langem Anwendung bei Photowiderständen findet,⁴⁴⁻⁴⁶ um auch in Kompositen eine definiert einstellbare Leitfähigkeit durch optische Anregung zu erreichen.⁴⁷⁻⁵⁰ Die sich daraus ergebenden Möglichkeiten sind nicht nur auf den Gebieten der Sensorik und Aktuatorik äußerst vielversprechend, sondern ermöglichen eventuell vollkommen neue Produktionsverfahren bzw. Technologiefelder. Im Hinblick auf das Beispiel des autonomen Fahrens könnte so die gesamte Verkleidung der Karosserie durch das Aufbringen eines ferroelektrischen Kompositfilmes als aktive Einheit fungieren, indem eine räumliche Zuordnung von Sensor- und Aktuatorfeldern durch die lokale optische Anregung während der Polarisation erfolgen kann. Darüber hinaus hat eine durch die optische Anregung gezielt einstellbare Matrixleitfähigkeit nicht nur das Potential, das Signal-Rausch-Verhältnis optimal anzupassen, sondern auch in Bereiche der Datenspeicherung z.B. durch Feld-Effekt-Transistoren^{17,21,51} oder Lab-on-a-Chip⁵² Anwendungen vorzudringen. Die Voraussetzung, um all diese potentiellen Möglichkeiten eventuell in Anwendungen zu überführen, ist das Verständnis des Einflusses von dispergierten Halbleiter-Partikeln in einer Polymermatrix auf deren ferroelektrische Eigenschaften. Innerhalb dieser Arbeit wurden hierzu zum ersten Mal Grundlagenuntersuchungen am Modellsystem P(VDF-TrFE)/(Cd:Zn)S durchgeführt und mit dem 3-Phasen-Modell ein Erklärungsansatz entwickelt, der auch dazu beitragen kann, die Rolle von injizierten Ladungsträgern beim Polarisationsprozess von ferroelektrischen Polymeren unter geringen Feldstärkenbedingungen ($E < 100 \text{ MV/m}$)^{30,34} besser zu verstehen bzw. zukünftig gezielter untersuchen zu können, da sich über die optische Anregungsintensität die Ladungsträgerinjektion potentiell steuern lässt.

2. Grundlagen

2.1 Dielektrika

Ferroelektrika zählen zu den Dielektrika und weisen sowohl pyro- als auch piezoelektrische Eigenschaften auf (Abb. 2.1). Dielektrika sind Materialien, die keine elektronische oder Ionen-Leitfähigkeit aufweisen und somit einen Isolator mit einer Leitfähigkeit kleiner als ca. $10^{11} \Omega/\text{cm}$ darstellen.

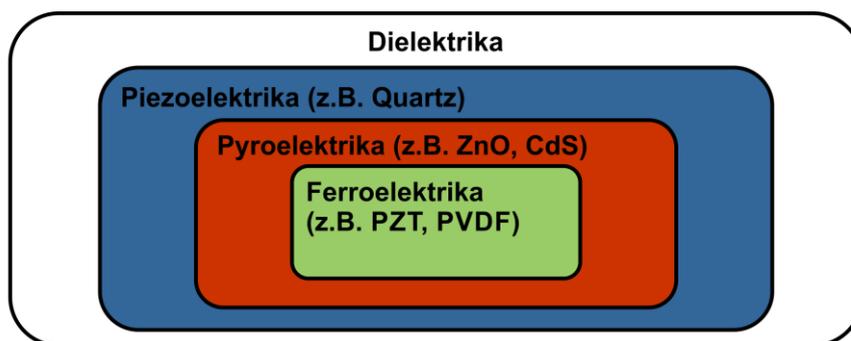


Abb. 2.1: Einteilung der dielektrischen Materialien.

Das Verhalten eines idealen dielektrischen Materials mit einer relativen Dielektrizitätskonstante ϵ_r auf die Einwirkung eines äußeren elektrischen Feldes \vec{E} kann mit Hilfe der elektrischen Flussdichte (dielektrische Verschiebung) \vec{D}_F wie folgt beschrieben werden:

$$\vec{D}_F = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \vec{E} \quad (2.1)$$

mit ϵ_0 als Dielektrizitätskonstante des Vakuums. Dieser Zusammenhang lässt sich durch einen Plattenkondensator, welcher in erster Näherung ein ideal homogenes elektrisches Feld aufweist, wie in Abb. 2.2 a) dargestellt veranschaulichen. Im einfachsten Fall kann die \vec{D}_F als Flächenladungsdichte der frei beweglichen Ladungen σ_D auf den Kondensatorplatten betrachtet werden, wobei \vec{E} das elektrische Feld zwischen den beiden Platten ist. Im Dielektrikum wird als Folge der Einwirkung des elektrischen Feldes eine Polarisation induziert \vec{P}_{ind} , die sich als Summe der einzelnen elektrischen Dipolmomente $\vec{\mu}$ innerhalb eines Volumens darstellt. Ein elektrisches Dipolmoment von zwei starr miteinander verbundenen Ladungen, einer negativen Ladung $-q$ und einer positiven Ladung $+q$ im Abstand \vec{l} ist definiert durch:⁵³

$$\vec{\mu} = |q| \cdot \vec{l} \quad (2.2)$$

Im Vergleich zu einem Kondensator mit Vakuum zwischen den Elektroden erhöht sich \vec{D}_F durch die Verwendung eines Dielektrikums unter Berücksichtigung von ϵ_r beim gleichen \vec{E} um

die Größe der induzierten Polarisation \vec{P}_{ind} :

$$\vec{D}_F = \epsilon_0 \cdot \vec{E} + \vec{P}_{ind} \quad (2.3)$$

Somit kann aus Gl. 2.1 und Gl. 2.3 der Zusammenhang zwischen der \vec{P}_{ind} und der relativen Dielektrizitätskonstante ϵ_r abgeleitet werden:

$$\vec{P}_{ind} = \epsilon_0 \cdot (\epsilon_r - 1) \vec{E} \quad (2.4)$$

In realen dielektrischen Systemen tritt je nach Frequenz eine Phasenverschiebung zwischen dem äußerem elektrischem Wechselfeld und der daraus resultierenden Umorientierung der Dipole und somit der Polarisation auf. Dieser zeitliche Versatz kann durch eine komplexwertige Dielektrizitätskonstante dargestellt werden:

$$\epsilon_r = \epsilon_r' - i \cdot \epsilon_r'' \quad (2.5)$$

, wobei der Imaginärteil ϵ_r'' den dielektrischen Verlust und somit den Wärmeverlust während des Umpolarisierens beschreibt. Dieses Verhalten kann letztlich auf Reibungskräfte während der Umpolarisierung zurückgeführt werden. Die komplexwertige Dielektrizitätskonstante basiert auf verschiedenen Polarisationsmechanismen, die je nach Frequenz in einem Material in Erscheinung treten können (Abb. 2.2 b)). So schließt sich dem elektrischen Wechselfeld die elektronische Polarisation am schnellsten an, d.h. bei hohen Frequenzen, gefolgt von der Ionen- sowie der Orientierungs- oder Dipolpolarisierbarkeit und abschließend der Raumladungspolarisierbarkeit. Letztere ist im eigentlichen Sinne kein dielektrischer Effekt, da durch Fehlstellen im Defekt-Ionenkristall lokale Ionenleitung auftritt. Die dazu notwendige Injektion von Ladungsträgern über die Elektroden in das Volumen besitzt je nach Art der Ladungsträger und des dominierenden Mechanismus eine Resonanzfrequenz bis in den mHz-Bereich oder sogar darunter.⁵⁴

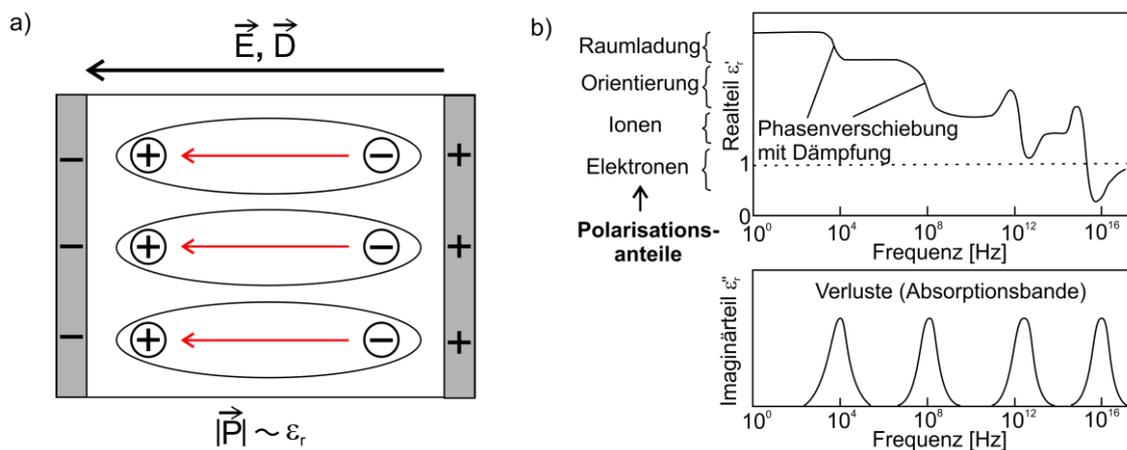


Abb. 2.2: a) Schematische Darstellung eines Kondensators mit linearem Dielektrikum und b) der Frequenzabhängigkeit des Real- und Imaginärteils der Dielektrizitätskonstante.^{55,56}

2.1.1 Ferroelektrizität

Bei Ferroelektrika im Speziellen muss die dielektrische Verschiebung, wie sie allgemein in dielektrischen Stoffen vorkommt (Gl. 2.3), um den Anteil der spontanen Polarisation \vec{P}_s ergänzt werden. Somit ergibt sich für (kleine) Feldstärken bei Ferroelektrika die dielektrische Verschiebung entsprechend:

$$\vec{D}_F = \epsilon_0 \cdot \vec{E} + \vec{P}_{ind} + \vec{P}_s \quad (2.6)$$

Folglich kann man bei ferroelektrischen Materialien eine \vec{P}_s auch ohne ein äußeres elektrisches Feld beobachten. Von „normalen“ Dielektrika unterscheiden sie sich Ferroelektrika dadurch, dass sie in der Regel eine große Dielektrizitätskonstante aufweisen und beim Angelegen eines großen elektrischen Wechselfeldes eine Hysterese auftritt, hervorgerufen durch die Ausrichtung der spontanen Polarisationsbereiche.⁵⁷ Notwendige Voraussetzung für ein ferroelektrisches Verhalten ist das Vorliegen mindestens einer polaren Achse, d.h. das Fehlen eines Inversionszentrums in der Kristallstruktur (Abb. 2.3 a)).⁵⁷ Somit liegt in ferroelektrischen Kristallen lokal bereits eine spontane Polarisation vor (d.h. $\vec{P}_s \neq 0$ bei $\vec{E} = 0$). Jedoch treten aufgrund der hohen elektrischen Feldenergie keine größeren Bereiche mit nur einer identischen Ausrichtung der Polarisation auf. Zur Minimierung der Energie teilt sich die Polarisation in viele kleine Bereiche auf, welche als Domänen bezeichnet werden. Domänen stellen somit Gebiete dar, bei denen die polarisierten Elementarzellen in gleicher Weise ausgerichtet sind. Innerhalb eines Kristalls befinden sich in der Regel mehrere Domänen. Diese haben im gesamten Kristall eine statistische Orientierung, wodurch sich die jeweiligen Polarisationen in der Regel gegenseitig kompensieren, so dass global gesehen oft keine Polarisation nach außen hin in Erscheinung tritt.⁵⁷ Mit einem ausreichend großen elektrischen Feld kann die \vec{P}_s umorientiert werden.⁵⁷ Ausgehend von der Situation A in Abb. 2.3 b), bei der die Summe der Dipolmomente der einzelnen Domänen null beträgt, richten sich unter der Einwirkung eines ausreichend großen elektrischen Feldes die Domänen mit ihrer Polarisationsrichtung entlang des elektrischen Feldes aus.⁵⁷ Auf diese Weise nimmt die Gesamtpolarisation zu, bis der Kristall nur noch aus einer einzigen Domäne (Punkt B Abb. 2.3 b)) besteht. Bei einer weiteren Erhöhung der elektrischen Feldstärke nimmt die Polarisation linear zu, vergleichbar mit anderen dielektrischen Materialien (Gl. 2.3). Eine Extrapolation dieses linearen Anteils der Hysteresekurve (Abschnitt BC in Abb. 2.3 b)) bis hin zur Feldstärke Null ergibt den Wert P_s einer einzelnen Domäne.⁵⁷ Diese ist nicht zu verwechseln mit der Reaktion des gesamten Kristalls, wenn das gesamte äußere elektrische Feld verschwindet und die remanente Polarisation P_r (Schnitt der Hysteresekurve mit der Y-Achse) zurückbleibt. Diese Nettopolarisation ist geringer als P_s , da aufgrund von inneren mechanischen Spannungen als Resultat der gezwungenen Ausrichtung der Domänen ein Teil wieder zurückklappt, so dass

diese Anteile nicht mehr zu P_r beitragen können. Eine Voraussetzung zur Stabilisierung der remanenten Polarisation im Inneren des Materials ist die Anlagerung von Kompensationsladungen an der Oberfläche, so dass das Material nach außen hin elektrisch neutral ist. Ändert sich nun die Polarisation (z.B. durch den Pyro- oder Piezoeffekt, siehe Kapitel 2.2.2 und Kapitel 2.2.3) so entsteht daraufhin aufgrund der überschüssigen oder mangelnden Kompensationsladungen eine elektrische Spannung zwischen den in Feldrichtung gegenüberliegenden Seiten des Materials. Um die Polarisation insgesamt wieder auf Null zu verringern, muss ein Gegenfeld in Höhe der Koerzitivfeldstärke E_c angelegt werden.⁵⁷ Das Verschwinden der Polarisation kann aber auch über eine Temperaturerhöhung erreicht werden. Hierbei muss das jeweilige ferroelektrische Material über die Curie-Temperatur T_C erhitzt werden, wodurch ein Übergang vom ferroelektrischen in den paraelektrischen Zustand, der keine parallel ausgerichteten permanenten elektrischen Dipole aufweist, vollzogen wird. Es lässt sich also feststellen, dass ein Ferroelektrika oberhalb von T_C ein lineares und unterhalb ein nichtlineares (Hysterese) Dielektrikum ist. Hierbei nimmt jedoch bereits unterhalb von T_C die Polarisierbarkeit mit steigender Temperatur ab.⁵⁸

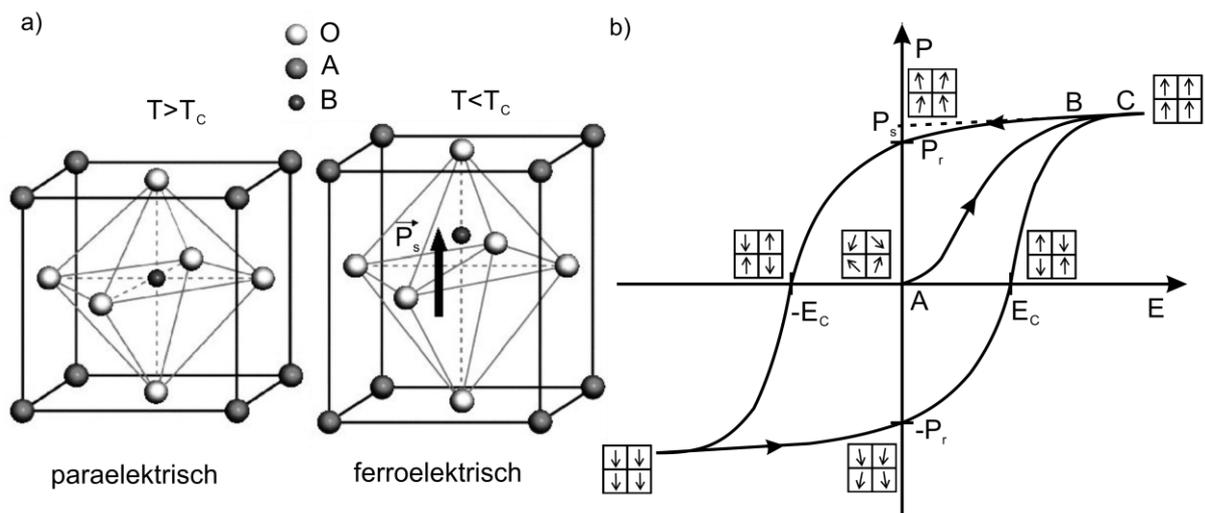


Abb. 2.3: Darstellung a) der Perowskitische Elementarzelle mit der allgemeinen Summenformel ABO₃ (z.B. BaTiO₃) in der paraelektrischen ($T > T_C$) und in der ferroelektrischen Phase ($T < T_C$)⁵⁹ und b) des Hystereseverlaufes während der Polarisation mit der entsprechenden Domänenausrichtung.

2.1.2 Pyroelektrizität

Der pyroelektrische Effekt kann als eine temperaturabhängige Polarisation definiert werden, die bei einer Variation der Temperatur ΔT eine Veränderung der elektrische Flussdichte ΔD_F zur Folge hat.^{60,61}

$$\Delta D_F = p \cdot \Delta T \quad (2.7)$$

Hierbei wird die pyroelektrische Konstante p im Allgemeinen definiert als die Änderung der spontanen Polarisation P_s mit der Temperatur T (bei konstantem elektrischem Feld \vec{E} und konstanter mechanischer Spannung σ_{ijk}):

$$p = \left(\frac{\partial P_s}{\partial T} \right)_{E, \sigma_{ijk}} \quad (2.8)$$

Um in Festkörpern pyroelektrische Eigenschaften vorzufinden, müssen die Kristalle eine spontane Polarisation in einer einzigen polaren Achse aufweisen.⁵⁷ Die Elementarzellen besitzen demzufolge auch ohne Temperaturänderung Dipolmomente, welche über den gesamten Kristall aufsummiert ein elektrisches Feld erzeugen. Gewöhnlich tritt dieses aber nach außen hin nicht in Erscheinung, da die Oberflächenladungen durch freie Ladungsträger aus der Umgebung kompensiert werden (Abb. 2.4 a)).^{57,61} Somit ist auch nach der Ankontaktierung eines Messgerätes das elektrische Feld abgeschirmt und es fließt kein Strom (Abb. 2.4 b)). Erst durch eine Temperaturänderung des Festkörpers ändert sich die Polarisation der Elementarzellen, wodurch die makroskopische Gesamtpolarisation vergrößert oder verkleinert wird. Dies hat durch den Ausgleich der Oberflächenladungen einen Stromfluss zur Folge (Abb. 2.4 c)). Bei den meisten pyroelektrischen Festkörpern nimmt die Polarisation mit der Temperatur ab, was zu einer negativen pyroelektrischen Konstante p führt.

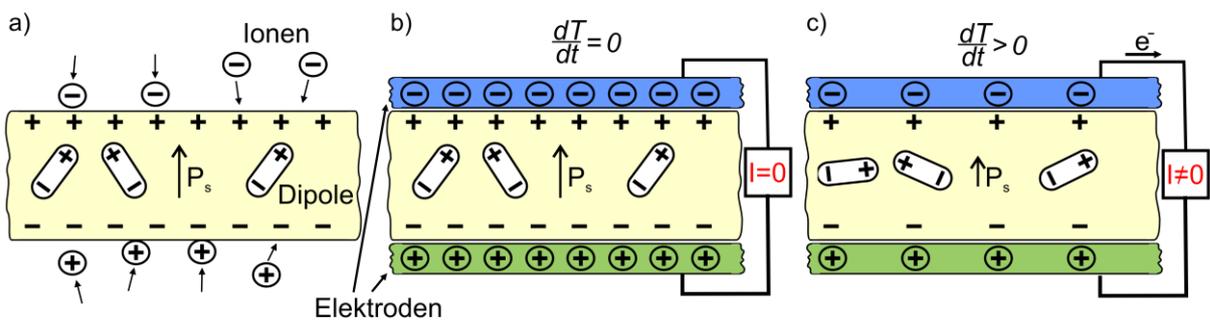


Abb. 2.4: Schematische Darstellung der Pyroelektrizität: a) äußere Ladungsträger gleichen zunächst die permanenten Oberflächenladungen aus und b) am Anfang kein Stromfluss nach der Ankontaktierung, sondern c) erst dann, wenn mit einer Temperaturänderung auch die Polarisation variiert.^{61 62}

Zur vollständigen Betrachtung des pyroelektrischen Effektes muss zusätzlich noch die temperaturbedingte Ausdehnung des Festkörpers betrachtet werden. Ohne diesen Einfluss wird das Verhalten nur durch den primären pyroelektrischen Effekt beschrieben. Im Normalfall jedoch dehnen sich (pyroelektrische) Materialien unter einer Temperaturerhöhung aus. Analog zum im nächsten Kapitel 2.1.3 beschriebenen piezoelektrischen Effekt induziert diese Größenänderung wiederum einen Dipol, welcher über den gesamten Kristall aufsummiert ebenfalls ein elektrisches Feld erzeugt. Dieser indirekte Einfluss der Temperatur auf die Polarisation wird als sekundärer pyroelektrischer Effekt bezeichnet⁶³ und kann über die

thermische Ausdehnung α_{lm}^σ , den Tensor der elastischen Steifheit c_{ijk}^T und die piezoelektrische Konstante d_{ijk}^T wie folgt bestimmt werden:^{61,63}

$$p_{sec} = d_{ijk}^T \cdot c_{ijk}^T \cdot \alpha_{lm}^\sigma \quad (2.9)$$

Wie aus Abb. 2.1 ersichtlich wird, sind nicht alle pyroelektrischen Materialien auch ferroelektrisch, da Letzteres voraussetzt, dass die elektrische Polarisierung wie in Abb. 2.3 b) dargestellt durch ein ausreichend großes externes elektrisches Feld umgekehrt werden kann. Dies ist z.B. dann nicht möglich, wenn ein elektrischer Durchschlag die Umpolung verhindert, bevor die dazu notwendige Feldstärke erreicht wird.⁵⁷

2.1.3 Piezoelektrizität

Unter dem piezoelektrischen Effekt versteht man die Änderung der elektrischen Polarisierung, die durch eine mechanisch elastische Deformation hervorgerufen wird.⁵⁷ Hierzu können auch mehrere polare Achsen vorhanden sein, so dass piezoelektrische Materialien nicht zwangsläufig pyro- oder gar ferroelektrisch sein müssen (Abb. 2.1). Der (direkte) piezoelektrische Effekt wurde bereits 1890 von den Brüdern Jacques und Pierre Curie entdeckt. Mikroskopisch gesehen verschieben sich die Ladungsschwerpunkte der Elementarzelle bei Verformung, so dass ein elektrischer Dipol entsteht. Durch Aufsummieren jeder Elementarzelle im Kristall kommt es zu einer effektiven Oberflächenladung und ein makroskopisch messbares elektrisches Feld bildet sich aus. Auf diese Weise lässt sich D_F unter Einwirkung einer mechanischen Spannung σ_{ijk} beschreiben als:

$$D_F = d_{ijk} \cdot \sigma_{ijk} + \varepsilon \cdot E \quad (2.10)$$

mit d_{ijk} als piezoelektrische Konstante. Umgekehrt verformen sich piezoelektrische Materialien, wenn sie einer elektrischen Spannung ausgesetzt werden, was als inverser piezoelektrischer Effekt bezeichnet wird.

2.2 Ferroelektrische Materialien

2.2.1 Ferroelektrische Keramiken

Keramische Ferroelektrika können auf verschiedene Arten klassifiziert werden, je nachdem welche Eigenschaft man näher betrachtet. Eine oftmals angewandte Klassifizierung in die Unterordnungs-Ordnungs- und die Verschiebungsgruppe wird z.B. dadurch erreicht, dass man die Ursache des ferroelektrischen Zustandes und des Phasenübergangs betrachtet.⁵⁷ Die meisten der ferroelektrischen Keramiken besitzen eine negative pyroelektrische Konstante p_3 und eine positive piezoelektrische Konstante d_{33} unter Zugbelastung.⁶⁴ Der Index 3 gibt die Richtung des elektrischen Polarisationsfeldes an, womit Polarisations- und Zugrichtung übereinstimmen. In Hinblick auf die pyroelektrischen Eigenschaften ferroelektrischer Materialien resultiert die

Verringerung der Polarisierung mit steigender Temperatur, wie bereits in Kapitel 2.1.1 erwähnt, aus der Tatsache, dass die Polarisierung insgesamt in der paraelektrischen Phase oberhalb von T_C verschwindet.²¹ Wird eine ferroelektrische Keramik unter den gegebenen Bedingungen jedoch einer Zugbelastung ausgesetzt, so nimmt der Abstand der beiden Ladungszentren zu, was eine Erhöhung des Dipolmomentes (Gl. 2.2) und somit der Polarisierung zur Folge hat (Abb. 2.5 a)). Wenn P aufgrund dieser intrinsischen Piezoelektrizität ansteigt, führt dies zu einem positiven Ladungsüberschuss an der Anode (der Elektrode mit positiver Spannung während des Polarisationsvorgangs), womit d_{33} bei dieser Materialklasse positiv ist.^{21,65}

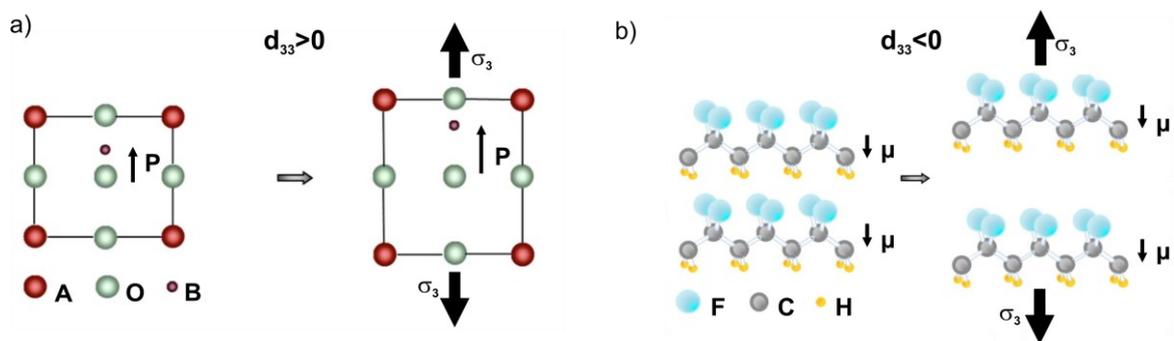


Abb. 2.5: Schematische Darstellung a) der intrinsischen Piezoelektrizität bei piezoelektrischen Keramiken aufgrund der Erhöhung des Dipolmomentes der Elementarzelle und b) der Reduktion der Dipoldichte bei piezoelektrischen Polymeren unter Zugspannung.²¹

2.2.2 Polymerbasierte Ferroelektrika

Es sind mehrere verschiedene Polymere bekannt, die ferroelektrische Eigenschaften besitzen. Neben reinem Polyvinylidenfluorid (PVDF) existiert eine Reihe von Copolymeren, bei denen PVDF als Basis für das ferroelektrische Verhalten in den strukturellen chemischen Aufbau mit eingebunden ist, wie z.B. Poly(vinylidenfluorid-co-trifluorethylen) [P(VDF-TrFE)], Poly(vinylidenfluorid-co-hexafluorpropylen) [P(VDF-HFP)], Poly(vinylidenfluorid-co-chlorotrifluorethylen) [P(VDF-CTFE)], Poly(vinylidenfluorid-co-trifluorethylen-co-chlorotrifluorethylen) [P(VDF-TrFE-CTFE)] und weitere.⁶²

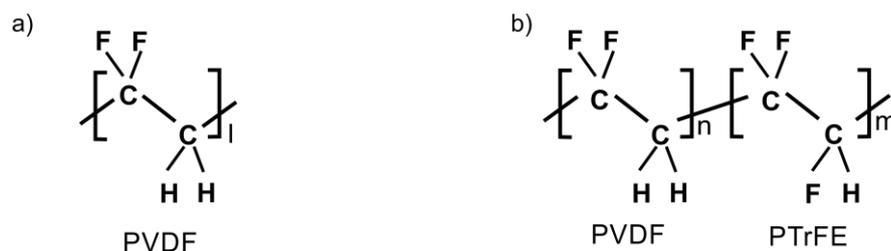


Abb. 2.6: Die chemischen Strukturformeln von a) PVDF und b) P(VDF-TrFE).⁵¹

Im Folgenden werden die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen sowohl von PVDF als auch von dem in dieser Arbeit verwendeten Copolymer P(VDF-TrFE) näher dargelegt.

Polyvinylidenfluorid (PVDF):

Reines PVDF selbst ist ein teilkristallines Polymer, welches als Rückgrat eine lange, durch Einfachbindungen verbundene Kohlenstoffkette besitzt. An den Kohlenstoffatomen sind alternierend jeweils zwei Wasserstoffatome bzw. zwei Fluoratome gebunden (Abb. 2.6 a)). Hierbei können die Kohlenstoffatome zueinander verschiedene Torsionswinkel ausbilden, so dass die Konformationen trans (T), gauche (G) und gauche' (G') auftreten. Dies hat bei PVDF wie in Abb. 2.7 dargestellt die drei möglichen Kettenkonformationen TTTT, TGTG' und TTTGTTTG' zur Folge.⁶⁶

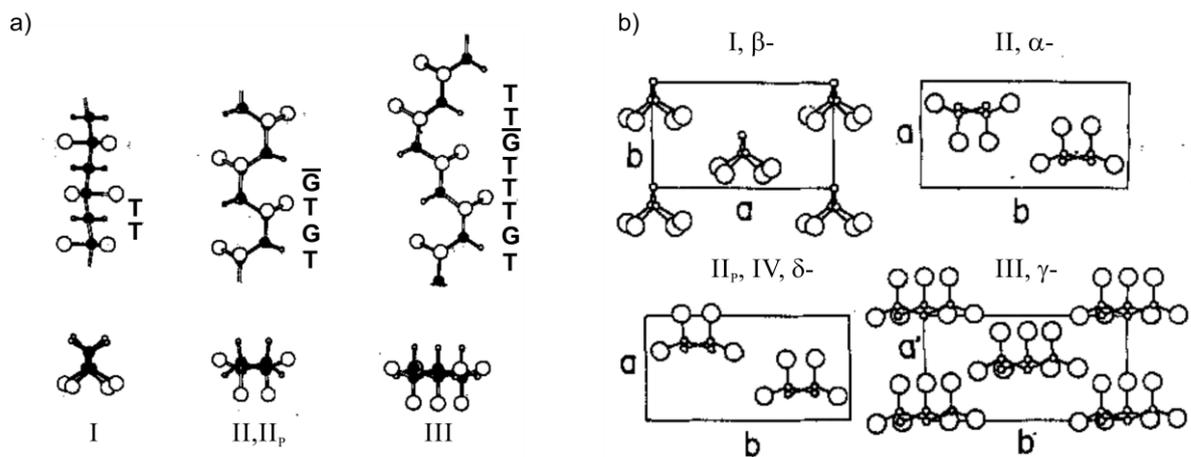


Abb. 2.7: Schematische Darstellungen a) der verschiedenen molekularen Strukturen (Kettenkonformationen) und b) der unterschiedlichen Kristallstrukturen von PVDF.⁶⁷

Betrachtet man eine ungestörte Kette, so besitzt die TGTG'-Konformation die niedrigste potentielle Energie. Während der Polymerisation des Polymers werden jedoch einige Monomere in ihrer Ausrichtung entgegengesetzt zu den anderen in die Kette eingebaut.⁶⁸ Dies hat einen sogenannten „head-to-head“-Defekt, dem sich ein „tail-to-tail“-Defekt anschließt, zur Folge.⁶⁹ In diesem Fall besitzen zwei benachbarte Kohlenstoffatome jeweils zwei Fluoratome gefolgt von zwei Kohlenstoffatomen, die jeweils Wasserstoffatome als äußere Bindungspartner haben. Diese Anordnungsdefekte innerhalb der Polymerkette können einen Einfluss auf die potentielle Energie der jeweiligen Konformation haben. So führen diese Fehler in der TGTG'-Konformation dazu, dass sich die Fluoratome annähern, was wiederum Abstoßungskräfte zwischen diesen Atomen zur Folge hat.⁶⁸ Dementsprechend steigt die potentielle Energie dieser Strukturen. Im Gegensatz dazu führen nach *Farmer et al.* derartige Fehler in der TTTT-Konformation eher zu einer Entspannung der Kette, so dass die potentielle Energie sinkt.⁶⁹ Basierend auf deren Berechnungen der potentiellen Energien konnten die stabilsten Kettenkonfigurationen in Abhängigkeit vom Anteil der Kettendefekte ermittelt werden. Somit wurde gezeigt, dass nur bis zu einem Defektanteil von 11% die TGTG'-Konformation die stabilste Struktur darstellt. Oberhalb dieser Defektkonzentration besitzt die TTTT-

Konformation eine geringere potentielle Energie. Unter Berücksichtigung der potentiellen Energie tendiert PVDF durch seine regelmäßige Kettenstruktur sowie den starken intermolekularen Anziehungskräfte dazu, sich in regelmäßigen Strukturen anzuordnen, d.h. zu kristallisieren.⁶⁸ Aufgrund der länglichen Form der PVDF-Makromoleküle werden diese jedoch sterisch daran gehindert, zu 100 % in eine übergeordnete regelmäßige Kristallstruktur überzugehen. Dies hat ungeordnete, amorphe Bereiche zur Folge, wodurch insgesamt eine lamellare Struktur mit wechselnden kristallinen und amorphen Schichten resultiert.⁶⁸ PVDF ist demzufolge ein teilkristallines Polymer, bei dem die verschiedenen Kettenkonformationen in 4 unterschiedlichen Morphologien (α -, β -, γ -, δ - oder auch als II, I, III, IV bzw. II_p bezeichnet⁶⁶) kristallisieren.⁷⁰ So bildet sich die α - und die δ -Form aus TGTG'-Ketten, die β -Form aus TTTT-Ketten und die γ -Form aus TTTGTTTG'-Ketten. Wie in Abb. 2.7 b) zu erkennen, ist die Anordnung der Polymerketten in der Elementarzelle bei der β -, γ - und δ -Form parallel und bei der α -Form antiparallel. Die ferroelektrischen Eigenschaften von PVDF haben ihren Ursprung in der großen Elektronegativität des Fluors. Dies führt dazu, dass die Fluoratome partiell negativ und die Kohlenstoffatome partiell positiv geladen sind. Somit existiert bezogen auf die Strukturformel (Abb. 2.6 a)) an jedem zweiten Kohlenstoffatom ein senkrecht zur Kette gerichtetes Dipolmoment $\vec{\mu}$ (Abb. 2.5 b)). Das mittlere Dipolmoment pro Monomereinheit wird jedoch durch die Kettenstruktur bestimmt. So kompensieren sich die Dipolmomente in der TGTG'- und der TTTGTTTG'-Konformation aufgrund verschiedener Orientierungen teilweise. In der planaren TTTT-Konformation hingegen wird durch die fast identische Ausrichtung aller Dipolmomente der CH₂CF₂-Einheiten eine maximale Polarisierung erreicht. Diese kann *Furukawa* zu Folge im Vakuum bis zu $7 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ pro Monomereinheit erreichen.^{71,72} Somit weisen zwar alle Kettenkonfigurationen eine resultierende Polarisierung auf, was jedoch nicht für jede Elementarzelle der verschiedenen Kristallstrukturen gilt. In der α -Phase kompensieren sich auf diese Weise die resultierenden Dipolmomente aufgrund der antiparallelen Ausrichtung der Molekülketten innerhalb der Elementarzelle gänzlich.⁶⁸ Im Gegensatz dazu liegen die Ketten in den anderen Kristallstrukturen parallel zueinander, so dass sich resultierende Dipolmomente aus den einzelnen Ketten ergeben. Diese lassen sich in einem ausreichend starken äußeren elektrischen Feld ausrichten. Die Ausrichtung bleibt nach dem Abschalten des elektrischen Feldes zum Teil erhalten, so dass sich ein nichtlineares Polarisationsverhalten einstellt, welches eine remanente Polarisierung des Materials zur Folge hat. Entsprechend ihres ferroelektrischen Verhaltens lassen sich die Ketten ab einer bestimmten Stärke eines invers ausgerichteten elektrischen Feldes drehen, so dass eine remanente Polarisierung in entgegengesetzter Richtung erzeugt wird. Wird ein auf diese Weise polarisiertes Polymer einer Zugspannung ausgesetzt, so reduziert sich die Dipoldichte und somit auch die Polarisierung. Folglich haben ferroelektrische Polymere im Gegensatz zu den meisten

keramischen Ferroelektrika mit ihrer intrinsischen Piezoelektrizität eine negative piezoelektrische Konstante d_{33} basierend auf der Veränderung der Dipoldichte^{21,73} (Abb. 2.5 b)). Die Dipolmomente der amorphen Phase können sich ebenfalls durch ein äußeres elektrisches Feld ausrichten. Bei Raumtemperatur kann diese Ausrichtung aber aufgrund der niedrigen Glasübergangstemperatur von etwa -40°C und der damit verbundenen starken Kettenbewegung ohne äußeres elektrisches Feld nicht beibehalten werden. Demzufolge tragen die amorphen Bereiche bei Raumtemperatur nicht zu der remanenten Polarisation des gesamten Materials bei. Hieraus resultiert, dass das Polarisationsverhalten von reinem PVDF im Wesentlichen durch die Kristallstruktur und den Kristallisationsgrad bestimmt wird.⁶⁸ Im Hinblick auf die optimale Nutzung dieser ferroelektrischen Eigenschaften stellt sich die β -Phase als die geeignetste heraus, da bei dieser Phase die größtmögliche (remanente) Polarisation erreicht werden kann. In Bezug auf potentielle Anwendungen führt dies zu den besten pyro- und piezoelektrischen Effekten.⁷⁴ Ein Nachteil ist jedoch, dass PVDF bevorzugt in der unpolaren α -Phase kristallisiert, was eine vorherige Umwandlung der Kristallstruktur notwendig macht. Hierzu gibt es verschiedene Varianten. Einerseits ändert sich die Kristallstruktur von der α - in die polare δ -Phase in Folge des Anlegens einer elektrischen Feldstärke mit mehr als 100 MV/m ,^{74,75} durch Drehung jeder zweiten Molekülkette um 180° um die Längsachse. Weiterhin kann die β -Phase bei ca. 100°C durch ein mechanisches Verstrecken der α -Phase auf die dreifache Länge generiert werden^{74,76} oder durch Anlegen einer elektrischen Feldstärke in der Größenordnung von 500 MV/m an die δ -Phase des PVDF.⁷⁵

Poly(vinylidenfluorid-co-trifluorethylen) [P(VDF-TrFE)]:

Die Polymerisation von VDF mit TrFE führt zu einem Copolymer mit stochastisch verteilten Monomereinheiten (Abb. 2.6 b)). Die zusätzlichen Fluoratome in der Polymerkette reduziert den Einfluss der „head-to-head“ und „tail-to-tail“ Defekte, wodurch die Kristallinität des Copolymers anwächst.⁷⁷ Besitzt P(VDF-TrFE) einen Anteil von TrFE im Bereich zwischen $20\text{ mol}\%$ und $45\text{ mol}\%$, so kristallisiert das Copolymer direkt in einer ferroelektrischen Phase und zwar unabhängig vom individuellen Bearbeitungsweg oder der jeweiligen Nachbehandlung.¹⁶ Auch für P(VDF-TrFE) sind in der ferroelektrischen Phase die Ketten mit einer TTTT-Konformation in parallelen Reihen und folglich in einer quasi hexagonal dichtesten Packung mit einer orthorombischen $mm2$ -Struktur angeordnet.^{78,79} Somit ist sie eine wohlgeordnete und polare Struktur analog zur β -Phase des reinen PVDF,^{80,81} wodurch sie sowohl im Rahmen dieser Arbeit als auch in Übereinstimmung mit der Literatur als β -Phase bezeichnet wird. Aufgrund des zusätzlichen Fluoratoms, welches an Stelle eines kleineren Wasserstoffatoms in die TrFE-Monomereinheit eingebunden ist, wird sowohl die a- als auch die b-Achse und somit die gesamte Elementarzelle gegenüber der von β -PVDF (Abb. 2.7 b)) gesteckt.^{82,83} Die dadurch verursachten größeren Abstände zwischen den Ketten haben

geringere zwischenmolekulare Kräfte zur Folge, worauf die notwendige Energie zum Ausrichten der Dipolmomente und daraus folgend die Koerzitivfeldstärke im Vergleich zum Homopolymer abnimmt.⁶⁸ Darüber hinaus lässt das geringe Dipolmoment von TrFE gegenüber reinem VDF zunächst vermuten, dass die Polarisationsfähigkeit der Copolymers sinkt. Das diese dennoch ähnlich hohe Polarisierungen wie das Homopolymer aufweisen, konnte u.a. von *Furukawa et al.* gezeigt werden.^{71,84,85} Der Grund hierfür ist, dass durch Tempern von P(VDF-TrFE) eine Kristallinität von bis zu 90% erreichbar ist, wohingegen beim reinen PVDF nur eine maximale Kristallinität von 50% erzielt werden kann.⁷¹ Unter Berücksichtigung dieser Struktur-Eigenschaftsbeziehungen soll im Folgenden vorwiegend auf das Polarisationsverhalten von P(VDF-TrFE) näher eingegangen werden.

Polarisationsverhalten:

Das Polarisationsverhalten von P(VDF-TrFE) ist von vielen verschiedenen Faktoren abhängig. Einerseits bestimmen intrinsische Materialeigenschaften der Probe wie molare Zusammensetzung und Kristallinität des Copolymers dessen Polarisations-eigenschaften. Andererseits haben äußere Parameter wie u.a. die Temperatur, die Höhe und zeitliche Funktion des angelegten elektrischen Feldes einen starken Einfluss. Die Umkehrung der Dipole findet auch bei den Polymeren in abgegrenzten Gebieten, den Domänen, kooperativ statt. Hierbei erfolgt die Polarisationsumkehr in den Domänen durch 3 Rotationen der Molekülketten in jeweils 60°-Schritten um die Molekülachse, von einem Potentialminimum zum nächsten.^{86,87} Darüber hinaus können sich die intrinsischen Materialeigenschaften sowie die extrinsischen Polarisationsbedingungen wechselseitig beeinflussen, so dass auch die „Polarisationsvorgeschichte“ der jeweiligen Probe unter Umständen in Betracht gezogen werden muss.

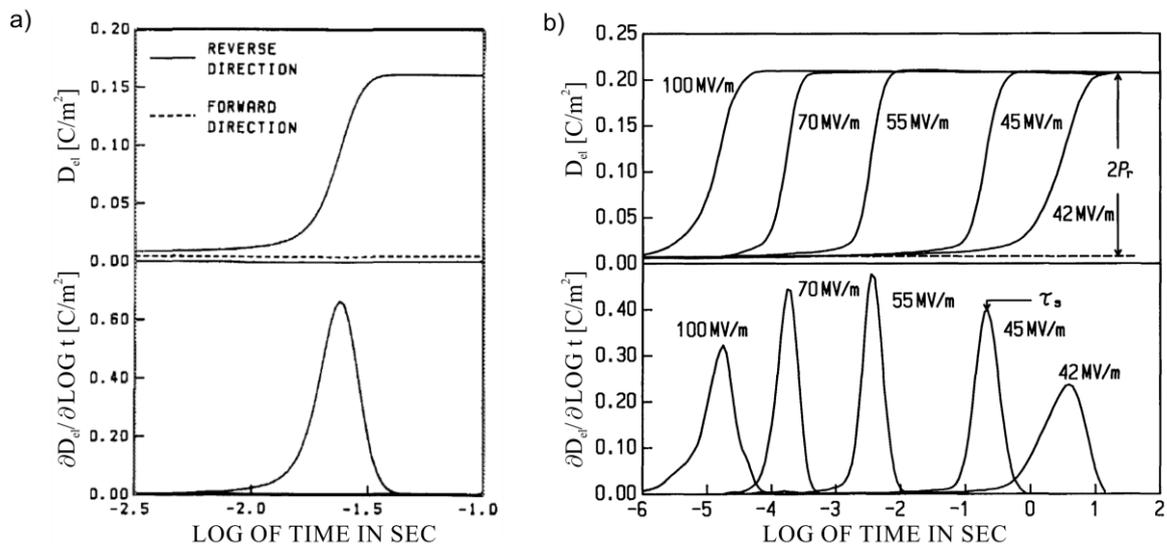


Abb. 2.8: Auftragung der elektrische Verschiebung D_{el} und des Stromflusses $\partial D_{el} / \partial \log t$ von zuvor polarisierten Proben gegenüber der Zeit a) für 65/35 P(VDF-TrFE) bei 60 MV/m mit gleicher (Forward Direction) und entgegengesetzter (Reverse Mode) Polarisationsrichtung⁸⁸ und b) für 73/27 P(VDF-TrFE) bei verschiedenen Feldstärken⁸⁴.

So stellte *Furukawa et al.* wie schon zuvor an reinem PVDF⁸⁹ fest, dass die über eine Stufenfunktion generierte elektrische Verschiebung D_{el} einer zuvor in entgegengesetzter Richtung (Reverse Mode) polarisierten 65/35 mol% Probe (Abb. 2.8 a)) sowohl von der Temperatur als auch von der Feldstärke abhängig ist.⁸⁸ Unterhalb der Feldstärke von ca. 45 MV/m bzw. 42 MV/m trat für eine 73/27 mol% Probe nur noch eine teilweise Umpolarisierung auf (Abb. 2.8 b)), welche dann schließlich bei 40 MV/m auch nach langer Wartezeit gänzlich verschwand. Für dieses Verhalten ist vermutlich die Koerzitivfeldstärke von ca. 40 MV/m verantwortlich. Im Gegensatz zu reinem PVDF ist die Höhe der D_{el} bei großen Feldstärken weniger von deren Betrag abhängig als vielmehr dem zeitlichen Verhalten.⁸⁸ Demzufolge sinkt die Ansprechzeit der Probe in Form eines Stromflusses $\partial D_{el}/\partial t$ nicht nur mit dem Anwachsen der angelegten Feldstärke,^{71,84,88} sondern auch mit steigender Temperatur.⁸⁸ Formell ausgedrückt bedeutet dies, dass die gemessene elektrische Verschiebung einer zuvor umgekehrt polarisierten Probe mit:⁷¹

$$D_{el} = \varepsilon \cdot E + 2P_r(1 - e^{-[t/\tau_s]^n}) + \sigma \cdot t \cdot E \quad (2.11)$$

sehr stark durch die Switching Time τ_s beeinflusst wird. τ_s ist unter messtechnischen Gesichtspunkten gesehen die Zeit, bei der $\partial D_{el}/\partial \log t$ ein Maximum aufweist (Abb. 2.8 b)). Hierbei wird τ_s sowie die Halbwertsbreite von $\partial D_{el}/\partial \log t$ vom Umklappmechanismus des ferroelektrischen Polymers bestimmt, wobei ein Rotationsknick (60°-Schritte) im ps-Bereich zu schnell abläuft, so dass das zeitliche Verhalten durch Interketten- bzw. intralamellare Prozesse sowie interlamellare bzw. Intrafilmprozesse bestimmt werden muss.⁸⁸

Weitere Einflussfaktoren auf die D_{el} sind der Anteil der linearen elektrischen Flussdichte $\varepsilon \cdot E$ und die elektrische Leitfähigkeit des Materials σ . Formal betrachtet lässt sich die Switching Time bei konstanter Temperatur als Exponentialfunktion:⁸⁸

$$\tau_s = \tau_{s0} \cdot \exp(E_a/E) \quad (2.12)$$

der angelegten Feldstärke E und der Aktivierungsfeldstärke E_a in Abhängigkeit der Zeitkonstanten τ_{s0} , welche die Zeit bei einer extrapolierten infiniten Feldstärke darstellt, ausdrücken. E_a steigt mit P_r , wodurch mit höherem VDF-Gehalt τ_s zunimmt, da mit diesem Anteil auch P_s anwächst.⁸⁴ Neben τ_s , welche wiederum von der Temperatur und der elektrischen Feldstärke abhängig ist, wird der Umklappmechanismus durch zwei weitere Faktoren, der Ausprägung der umgekehrten P_r und dem Formparameter n , beeinflusst.⁷¹ Hierbei wird P_r und somit vor allem der Betrag von D_{el} unter anderem durch die spontane Polarisation der kristallinen Bereiche P_s , dem Orientierungskoeffizienten der Kristalle F , dem Koeffizienten des lokalen Feldes L_E , resultierend aus der 2-Phasen-Struktur des Polymers, sowie dem Grad der Kristallinität X_C bestimmt:^{71,84}

$$P_r = X_C \cdot F \cdot L_E \cdot P_s \quad (2.13)$$

Der steigende Einfluss von einem höheren X_C auf P_r konnte, wie in Abb. 2.9 a) dargestellt, nachgewiesen werden.⁸⁴ Hierbei wurde X_C über verschiedene Annealing-Schritte nahe T_C gezielt eingestellt. Jedoch zeigt sich auch, dass sich kein linearer Zusammenhang zwischen X_C und P_r experimentell nachweisen lässt, wie er von Gleichung 2.13 vorhergesagt wird. Diese Diskrepanz lässt sich nach *Tajitso et al.* über ein Depolarisationsfeld im 2-Phasensystem des P(VDF-TrFE) erklären.⁸⁴ Dieses entsteht durch die dielektrische Wechselwirkung zwischen der kristallinen Phase (P_s) und der amorphen Phase. Für ein 2-Phasen-System mit spheroidaler Dispersion der kristallinen Phase in der amorphen Phase steigt dieses Depolarisationsfeld mit sinkendem X_C an. Dies hat zur Folge, dass bei etwa $X_C = 0,5$ das Depolarisationsfeld ca. 50 MV/m groß ist, was in etwa der E_C entspricht, so dass keine remanente Polarisation unterhalb von $X_C = 0,5$ auftritt. In Abb. 2.9 a) ist auch zu erkennen, dass gezogene Proben ein größeres P_r aufweisen, da sich die c-Achse parallel zum Polymerfilm ausrichtet, wodurch F den Wert eins annimmt.⁸⁴

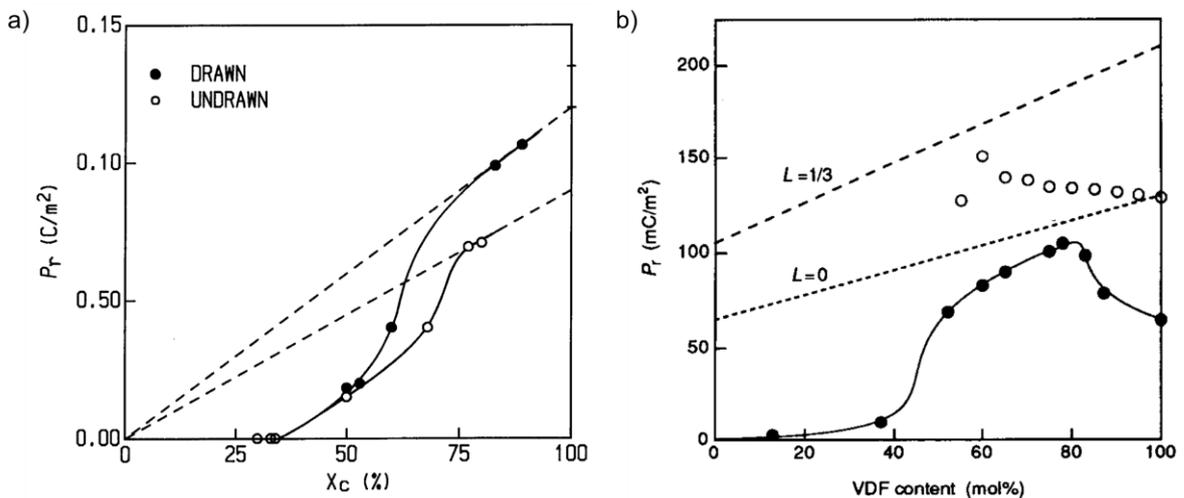


Abb. 2.9: Auftragung der umgekehrten remanenten Polarisation P_r in Abhängigkeit a) vom Grad der Kristallinität X_C ⁸⁴ für 73/27 P(VDF-TrFE) und b) dem VDF-Anteil⁷¹.

Der positive Effekt eines größeren X_C auf P_r macht sich auch bei dem Einfluss des Anteils von VDF im Copolymer P_r bemerkbar (Abb. 2.9 b)). Aber nicht nur der hohe X_C -Wert im Bereich von 50 mol% bis 80 mol% VDF ist für die wachsende P_r verantwortlich, sondern auch das mit dem VDF-Anteil wachsende durchschnittliche molekulare Dipolmoment⁸⁴. Der im Vergleich zum erwarteten geringe P_r -Wert bei reinem PVDF (gepunktete Linie in Abb. 2.9 b) bei 100%) lässt sich wie bereits erwähnt auf seine relativ niedrige Kristallinität von ca. 50 % zurückführen. Darüber hinaus deutet der niedrige Lorentzfaktor L mit einem Wert um die Null bzw. etwas darüber an, dass die polare Struktur nicht über eine weitreichende Coulomb-Wechselwirkung stabilisiert wird.⁷¹ Der Aspekt eines Depolarisationsfeldes, hervorgerufen durch die Ausrichtung der Dipole selber, wurde in jüngster Zeit nochmals von *Fangxiao et al.*

aufgegriffen,⁹⁰ wobei jedoch das unterschiedliche Polarisationsverhalten unterschiedlicher PVDF-Proben mit verschiedenen Morphologien und Kristallitgrößen erklärt wurde. Ein Einfluss des Anteils der amorphen Phase und somit im Umkehrschluss der Kristallinität auf die Koerzitivfeldstärke E_C , wurde bereits von *Tasaka et al.* festgestellt. So sinkt bei niedrigen Polarisationsfrequenzen ($f = 0,006$ Hz) die E_C mit steigender Kristallinität⁹¹ (Abb. 2.10 a)). Im Hinblick auf den Zusammenhang zwischen P_r und p wurde von *Furukawa*⁸⁵ gemäß Abb. 2.10 b) bei verschiedenen Co-Polymeren eine lineare Abhängigkeit festgestellt. Hierbei wurden jedoch keine Angaben sowohl zur Kristallinität, Polarisationsfrequenz als auch der maximalen Polarisationsspannung und somit dem Verlauf der Polarisationshysterese gemacht.

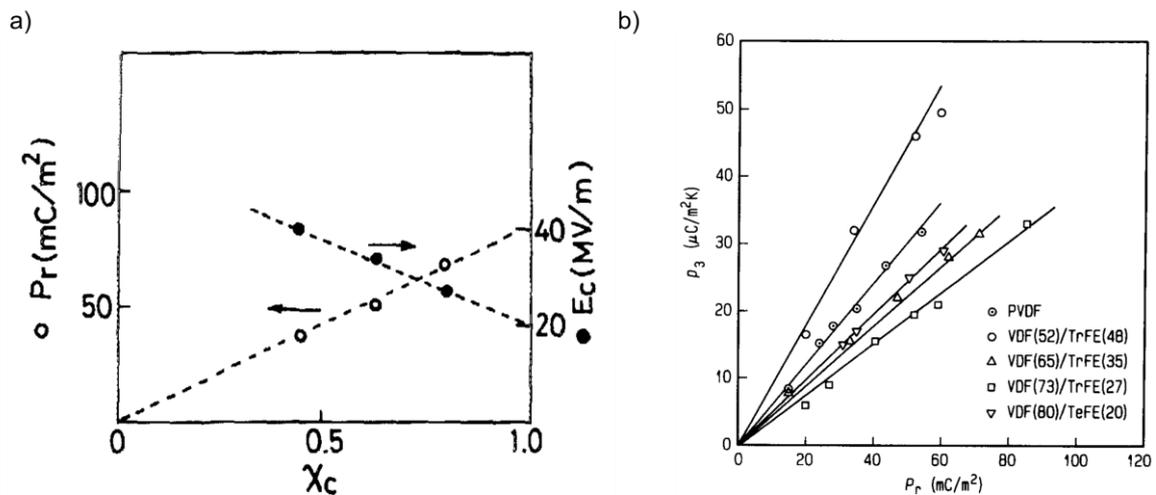


Abb. 2.10: Darstellung der Abhängigkeit a) der Koerzitivfeldstärke E_c von der Kristallinität für 80/20 P(VDF-TrFE)⁹¹ und b) der pyroelektrischen Konstanten p von der remanenten Polarisation P_r für verschiedene Co-Polymere⁸⁵.

Basierend auf diesen Untersuchungen wird auch deutlich, dass sowohl die vorgelagerte umgekehrte Polarisation (Abb. 2.8 a)) als auch der Annealing-Schritt zum gezielten Einstellen der Kristallinität das ferroelektrische Verhalten der P(VDF-TrFE)-Probe in Form einer „Vorgeschichte“ beeinflussen. So stellte *Davis et al.* fest, dass die gemessene Polarisationshysterese eines 73/27 Copolymers bei einer Polarisationsfrequenz von $f = 0,0167$ Hz zunächst mit der Temperatur zunimmt, jedoch nach 20 Zyklen bei 69,8 °C wieder abnimmt.⁸² Bei anschließender Abkühlung auf Raumtemperatur tritt ebenfalls keine Hysterese mehr auf. Es sei darauf hingewiesen, dass diese Untersuchungen speziell mit Goldelektroden wiederholt wurden, um die potentielle Bildung von Ionen durch eine Reaktion der üblichen Aluminiumelektroden mit Fluorwasserstoff, welches sich aus dem Copolymer abspalten könnte, auszuschließen, wobei das gleiche Ergebnis zu beobachten war.⁸² Diese Erkenntnisse in Kombination mit einem inhomogenen Polarisationsprofil sprechen für den Einfluss von Raumladungen (Ladungsträgern) während der Polarisation. Um zwischen Raumladungen, welche von den Elektroden injiziert wurden und denjenigen, die aus der Probe selbst stammen,

zu unterscheiden, wurden Polarisationsuntersuchungen mit zwei Glimmerblättchen zwischen den Elektroden und der Polymerfolie als Isolationsschichten durchgeführt. Es konnte bei einer Polarisationsfrequenz von $f = 0,05$ Hz eine ähnliche Charakteristik festgestellt werden, in der bei Raumtemperatur zunächst ebenfalls eine Hysterese auftrat, die jedoch nach 16 Polarisationszyklen bei $48\text{ }^\circ\text{C}$ verschwand und sich nach anschließender Abkühlung auf Raumtemperatur nicht wieder ausbildete. Für dieses Verhalten sowie die bei höheren Temperaturen auftretende Leitfähigkeit in Kombination mit einem über den Copolymer-Film asymmetrisch verteilten Polarisationsprofil wurden „unbekannte“, intrinsische Raumladungen verantwortlich gemacht. Diese Ladungsträger, welche durch die orientierten Dipole „gefangen“ werden, haben jedoch ihren Ursprung im Polymerfilm selbst und wurden nicht von außen injiziert.⁸² Über einen möglichen Einfluss von potentiellen Raumladungen wurde bereits von *Tashiro et al.* spekuliert.⁷² Hierbei wurde aber die Möglichkeit in Betracht gezogen, dass die Ladungsträger aus der Metallelektrode, also von außen in das Polymer eingespeist und an den Oberflächen der einzelnen Kristallite gefangen werden.⁷² Diese Vermutung konnte jedoch mit den zu diesem Zeitpunkt vorliegenden Ergebnissen nicht in Einklang gebracht werden, so dass diese Überlegung nicht weiter verfolgt wurde.

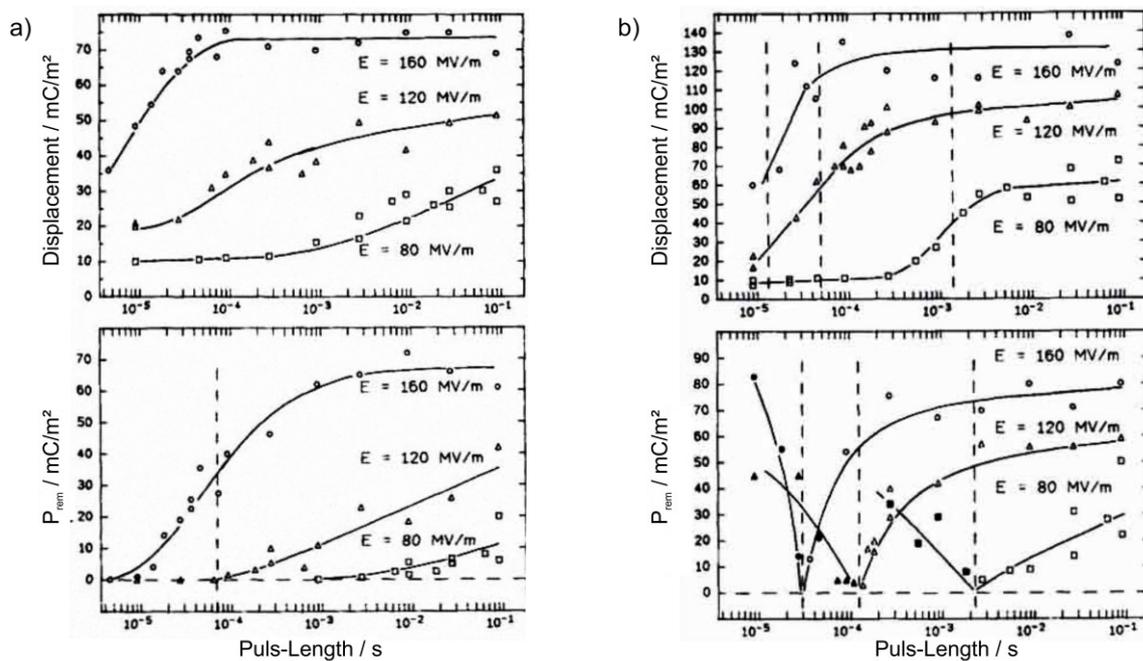


Abb. 2.11: Zeitliche Entwicklung der elektrischen Verschiebung und der remanenten Polarisation in Abhängigkeit von der Hochspannungspulslänge für a) unpolarisierte und b) zuvor umgekehrt polarisierte 75/25 P(VDF-TrFE)-Proben mit einer Dicke von $12\text{ }\mu\text{m}$ bei unterschiedlichen E .³²

Vergleichbar zu der Stufenfunktion des angelegten elektrischen Feldes von *Furukawa* (Abb. 2.8 a)) spielte bei den Untersuchungen von *Eisenmenger et al.* sowohl bei reinem PVDF als auch bei P(VDF-TrFE) ebenfalls die Polarisationsvorgeschichte der Probe eine wichtige Rolle.^{32,92} So wurde bei diesen Experimenten die Polarisationsdynamik mit Hilfe von einzelnen,

aber in ihrer zeitlichen Ausdehnung variablen Hochspannungspulsen^{32,92} sowie mehreren aufeinander folgenden Hochspannungspulsen untersucht.³² Für die Einzelpulsexperimente konnten Unterschiede in der Ausbildung der elektrischen Verschiebung D_{el} und der remanenten Polarisation P_r in Abhängigkeit von der Stärke und der Länge der Hochspannungspulse festgestellt werden sowie ebenfalls, ob zuvor eine umgekehrte Polarisation vorgenommen wurde (Abb. 2.11). Im Hinblick auf die aufeinander folgenden Hochspannungspulse konnte zusätzlich noch ein Einfluss der Kurzschlusszeit dokumentiert werden. Auf diese Weise ergaben vor allem die Untersuchungsmethoden mit den einzelnen Hochspannungspulsen einen zeitlichen Versatz zwischen dem Aufbau der maximalen elektrischen Verschiebung D_{el} und der remanenten Polarisation (Abb. 2.11). Der zeitliche Versatz selber ist von der Höhe des angelegten elektrischen Pulses und somit der Feldstärke sowie der Kristallinität abhängig.⁹² Darüber hinaus lässt er die Schlussfolgerung zu, dass die Orientierung der Dipole im externen elektrischen Feld und die Stabilisierung dieser in Form der remanenten Polarisation zum Teil unterschiedlichen Prozessen unterliegen, welche auf verschiedenen Zeitskalen ablaufen.^{32,92} Um dieses Verhalten zu erklären, werden in Anlehnung an das Polarisationsverhalten von reinem PVDF⁹² zusätzliche Ladungsträger von außen als Stabilisierung der lokalen Polarisation in den kristallinen Bereichen mit berücksichtigt.³² So werden durch das Anlegen eines genügend großen äußeren elektrischen Feldes die Dipolmomente der kristallinen Bereiche des Copolymers entlang der Feldlinie ausgerichtet. Gleichzeitig werden über die Elektroden Ladungsträger in das Material eingebracht, wobei sowohl das Ausrichten der Dipolmomente als auch das Einschleusen der zusätzlichen Ladungsträger von der Stärke des elektrischen Feldes abhängig ist. Nachdem die Dipole der kristallinen Bereiche ausgerichtet sind, können sich die zusätzlichen Ladungsträger an deren Oberfläche anlagern, was zu einer Stabilisierung der Ausrichtung und somit zu einer P_r führt. Da die Ausrichtung der Dipolmomente temporär etwa eine Größenordnung schneller stattfindet als die Anlagerung der Ladungsträger in Anspruch nimmt, wird das Maximum von D_{el} schneller erreicht als das Maximum von P_r . Unterhalb dieser Zeitskala richten sich die Dipole der kristallinen Bereiche, welche nicht durch zusätzliche Ladungsträger fixiert wurden, wieder statistisch aus, so dass sie zur P_r keinen Beitrag leisten. Auf der anderen Seite verlassen alle zusätzlichen Ladungsträger, die nicht durch ausgerichtete Dipolmomente der Kristalle „festgehalten“ werden, das Copolymer wieder unter Kurzschluss-Bedingungen oder rekombinieren.³² So weisen „Sandwich-Proben“ mit einer Isolator-Schicht zwischen den beiden Elektroden und dem Copolymer eine viel geringere Polarisation auf als diejenigen ohne Isolator-Schicht, da keine zusätzlichen Ladungsträger in das Material eindringen können (Abb. 2.12).³³ Während die fixierte Polarisationsausrichtung der kristallinen Phase über Jahre bestehen bleibt, richten sich die Ketten der amorphen Phase nach dem Polarisationsprozess wieder beliebig aus und tragen somit nicht zur P_r bei.

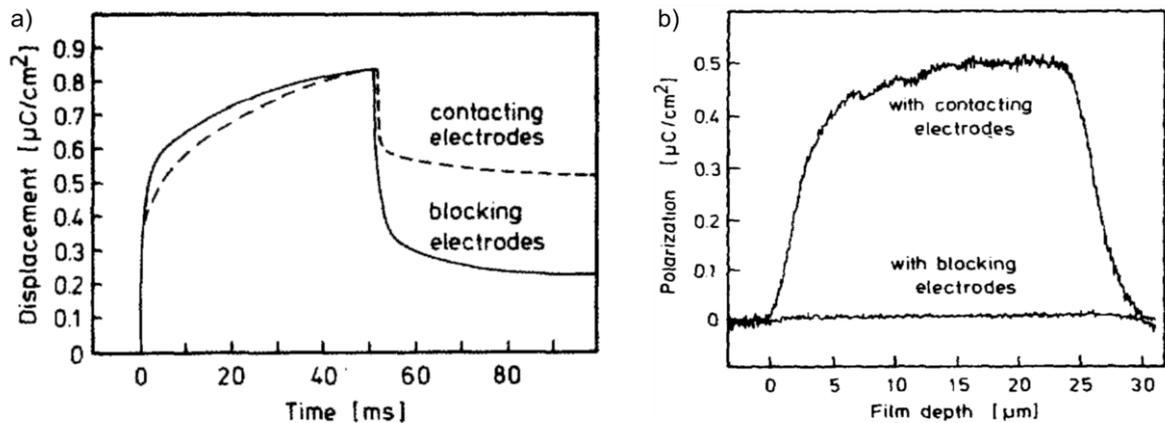


Abb. 2.12: Darstellung des Einflusses einer Isolationsschicht (**blocking electrodes**) gegenüber einer direkten Kontaktierung (**contacting electrodes**) anhand a) der an einem Referenzkondensator gemessenen dielektrischen Verschiebungen während und nach einem Hochspannungspuls sowie b) den dazugehörigen, mittels PPS ermittelten Polarisationsprofilen über die Probendicke.³³

Ein weiterer Beleg für den Einfluss von Ladungsträgern auf das Polarisationsverhalten von ferroelektrischen Polymeren wird durch die Polarisationsdynamik bei niedrigen Feldstärken und langen Polarisationszeiten bzw. erhöhter Temperatur deutlich.^{32,93-95} Die Polarisationsdynamik über die gesamte Probendicke kann durch die Bestimmung des Polarisationsprofils zu unterschiedlichen Zeitpunkten nach dem Aufbringen der Polarisationsspannung bestimmt werden. Diese zeit- und temperaturabhängigen Polarisationsprofile bei niedrigen Feldstärken können über die Methoden: Piezoelectrically induced Pressure Step (PPS) oder Laser Intensity Modulation Method (LIMM) ermittelt werden. So konnten *Eisenmenger et al.* mittels PPS bereits bei PVDF eine räumlich inhomogene Polarisationsverteilung als Folge der geringen Polarisationsfeldstärke nachweisen.^{32,93,94} Hierbei stellten sich bei einem 50 μm dicken PVDF-Film unmittelbar nach dem Aufbringen der Polarisationsfeldstärken von 0,8 MV/cm bzw. 0,4 MV/cm im Vergleich zu 1,6 MV/cm (Abb. 2.13 a)) zwar zunächst auch rechtwinklige Polarisationsprofile ein, welche jedoch quantitativ betrachtet sehr viel geringer waren und sich zeitlich veränderten (Abb. 2.13 c)).⁹³ Mit anwachsender Polarisationsdauer bei 0,4 MV/cm bildete sich im Zentrum der Probe ein Polarisationsmaximum heraus, so dass sich ein über die Probendicke betrachtetes inhomogenes Polarisationsprofil einstellte. Dieses Verhalten wird durch von den Elektroden hin zum Zentrum der Probe wandernde Ladungsträger begründet, die einerseits zu einer lokalen Felderhöhung und andererseits einer Stabilisierung der ausgerichteten Dipole führen. Auf diese Weise stellt sich in dem beschriebenen Fall nach ca. 75 min. ein stabiles Polarisationsprofil ein, was darauf hindeutet, dass die injizierten Ladungsträger durch die ausgerichteten Kristalle „gefangen“ wurden, bevorzugt an deren Oberfläche.⁹⁶

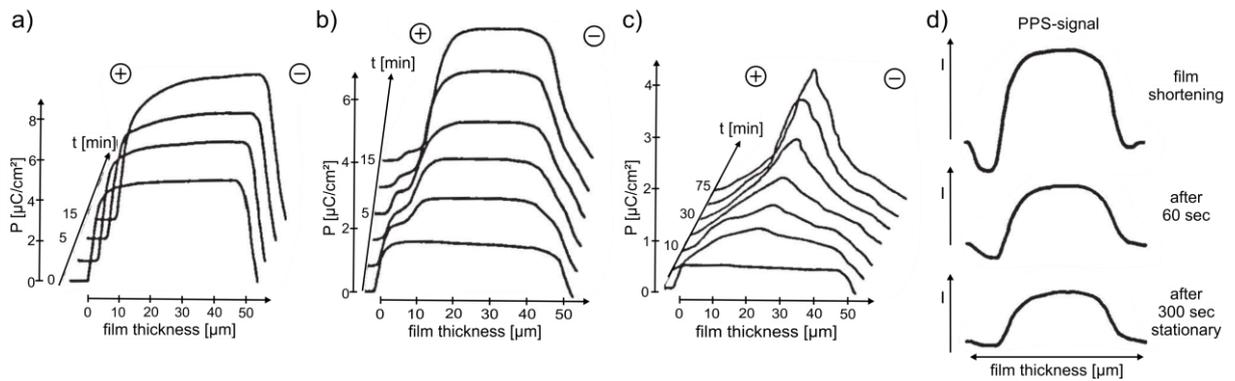


Abb. 2.13: Zeitliche Entwicklung des Polarisationsprofils einer 50 μm dicken PVDF-Folie bei den verschiedenen elektrischen Feldstärken a) 1,6 MV/cm, b) 0,8 MV/cm, c) 0,4 MV/cm und d) die zeitliche Relaxation der Polarisation nach dem Kurzschluss der externen Spannung ($E = 0,8 \text{ MV/cm}$).⁹³

Wird der PVDF-Film nach der Polarisation kurzgeschlossen, so diffundieren einige Ladungsträger wieder aus der Probe, so dass die Polarisation teilweise relaxiert und somit dass PPS-Signal sinkt (Abb. 2.13 d).^{31,93} Neben der Feldstärke, der Zeit und der Temperatur spielen auch die Polarisationsvorgeschichte sowie das Verhältnis von α - zu β -Phase eine entscheidende Rolle bei der Polarisationsdynamik, so dass sich auch asymmetrische Polarisationsprofile ausbilden können.^{93,94,97}

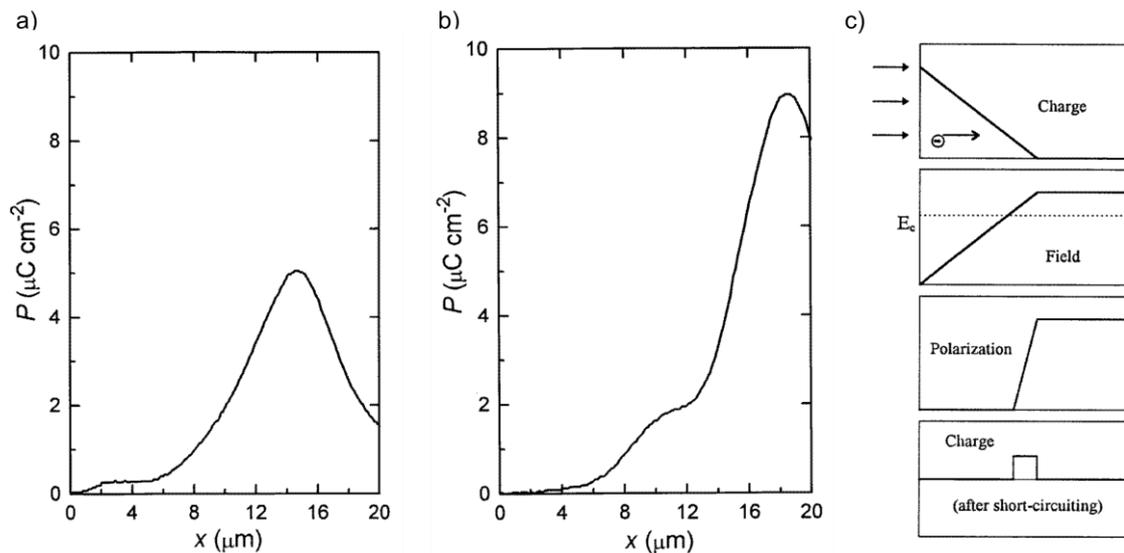


Abb. 2.14: Polarisationsprofile einer 95/5 P(VDF-TrFE)-Folie nach der Corona-Polarisation, die jeweils für 15 min. bei a) 25 $^{\circ}\text{C}$ und einer konstanten Stromdichte von 80 $\mu\text{A/m}^2$ bzw. b) bei 85 $^{\circ}\text{C}$ und einer konstanten Stromdichte von 160 $\mu\text{A/m}^2$ polarisiert wurden (Feldstärke am Ende der Corona-Polarisation jeweils 100 MV/m und $x = 0$ entspricht der Seite, welche mit negativen Ladungsträger bombardiert wurde) und c) die schematische Darstellung, der räumlichen Verteilung der Ladungsträger sowie der Feld- und Polarisationsverteilung während der Corona-Polarisation eines ferroelektrischen Polymers durch die monopolare Injektion negativer Ladungsträger und die lokalisierte Raumladung nach dem Polarisationsvorgang mit anschließendem Kurzschluss (von oben nach unten).⁹⁸

Ein solch asymmetrisches Polarisationsprofil konnte auch bei 20 μm dicken P(VDF-TrFE)-Filmen nach einer Corona-Polarisation festgestellt werden (Abb. 2.14 a, b)).⁹⁸ Hierbei werden vor allem die negativen Ladungsträger (Elektronen, Ionen), die sich durch die Corona-Polarisation an der reinen Polymeroberfläche ansammeln, als Quelle der injizierten Ladungsträger angesehen. Auf diese Weise wandern die Ladungsträger von der virtuellen negativen Elektrode (0 μm in Abb. 2.14 a, b)) in das Polymer ein und führen vor allem ab ca. der Hälfte der Probe hin zur geerdeten metallischen Rückelektrode in Abhängigkeit von der Temperatur zu einer Polarisation (Abb. 2.14 a, b)). Dies ist darauf zurückzuführen, dass vorwiegend in diesem Bereich durch die injizierten negativen Ladungsträger eine Feldstärke größer als E_c erreicht wird, was schließlich zur lokalen Polarisation führt (Abb. 2.14 c). Basierend auf den zuvor beschriebenen Erkenntnissen (zeitlicher Versatz zwischen D_{el} und P_r , Polarisationsdynamik, Switching Time usw.) wird zumindest für reines PVDF und P(VDF-TrFE) die Notwendigkeit von injizierten Ladungsträgern zur lokalen Felderhöhung ($E > E_c$) und permanenten Stabilisierung der Polarisation der kristallinen Bereiche durch die Anlagerung dieser zusätzlichen Ladungsträger deutlich.³⁰ Hieraus lässt sich schlussfolgern, dass die Polarisationsstabilisierung durch das Einfangen der injizierten Ladungsträger an der Grenzfläche zu den kristallinen Bereichen mit Hilfe von Trapping-Niveaus erreicht wird.³⁰ Dies kann wie in Abb. 2.15 a,b) dargestellt potentiell auf zwei verschiedenen Arten geschehen, der „Polarisationskompensation“ und der „kompletten Neutralisation“. Bei der „Polarisationskompensation“ sind die gebundenen Ladungsträger vor allem am Rand der polarisierten Bereiche und somit den Kristalliten, welche sich in der Probenoberfläche befinden, lokalisiert (Abb. 2.15 a). Demzufolge ist die zur Kompensation der Polarisation benötigte Ladungsträgermenge Q proportional zur Probenoberfläche A (Abb. 2.15 a). Im Gegensatz dazu wird bei der „kompletten Neutralisation“ die Polarisation jedes einzelnen Kristalls auch im Inneren des ferroelektrischen Polymers durch zusätzliche Ladungsträger lokal kompensiert. Dies führt dazu, dass die Gesamtladungsträgermenge Q_1 , welche für die Polarisation notwendig wird, viel größer ist als diejenige, welche zum Ausgleich der über die Probendicke gemittelten Polarisation \bar{P} bezogen auf die projizierte Probenfläche A erforderlich wäre ($Q_2 = \bar{P} \cdot A$) (Abb. 2.15 a,b)).³⁰ Der für beide Varianten notwendige Ladungstransport erfolgt vorwiegend über die amorphe Phase.^{34,99,100} Feldstärkeabhängige Polarisationsuntersuchungen in Kombination mit der Bestimmung des Polarisationsprofils lassen den Schluss zu, dass bei größeren Feldstärken im Bereich $E > 100 \text{ MV/m}$ zumindest für PVDF die „Polarisationskompensation“ am Rand der Polarisationszone überwiegt. Bei geringeren Feldstärken hingegen nimmt der Einfluss der „kompletten Neutralisation“ zu,³⁴ denn hierbei wächst das Verhältnis der Ladungsträgermenge Q_1 , welche während der Polarisation auf die Probe geflossen ist, gegenüber der zur reinen „Polarisationskompensation“ benötigten

Flächenladungsmenge Q_2 mit sinkender Feldstärke (Abb. 2.15 c)).^{30,34} Hierbei stellt sich Q_1 aus messtechnischer Sicht als die mittels eines Referenzkondensators detektierte Ladungsmenge dar, die nach einem Hochspannungseinzelpuls (zeitlich variable Ausprägung, Abb. 2.15 c)) und dem anschließenden Kurzschließen (Abb. 2.12 a)) auf der Probe verbleibt.³⁴

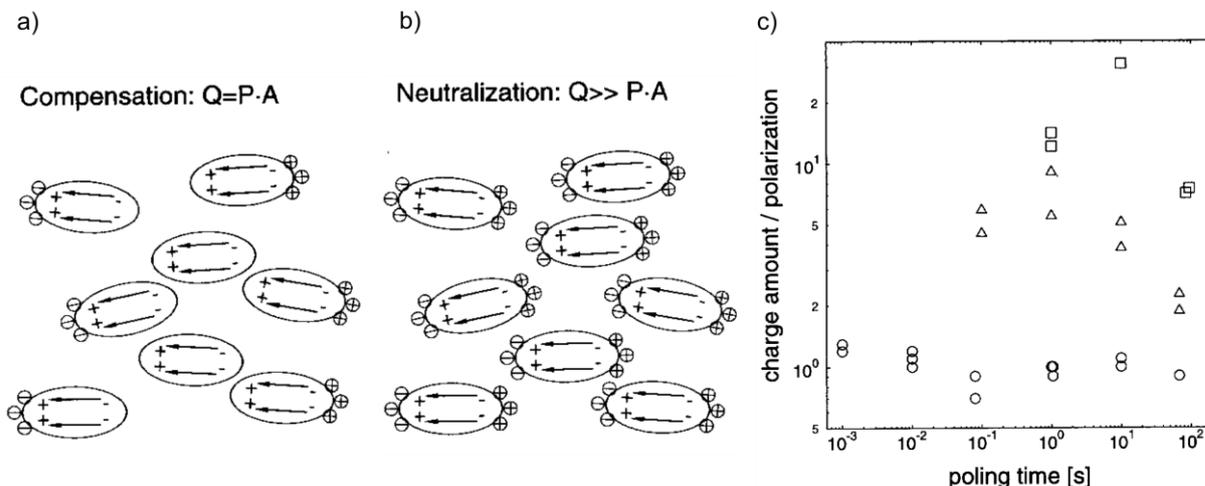


Abb. 2.15: Schematische Darstellung der Modelle a) „Polarisationskompensation“ und b) „komplette Neutralisation“ sowie c) das Verhältnis der auf die Probe geflossenen Gesamtladungsträgermenge Q_1 und der berechnete Flächenladungsmenge Q_2 in Abhängigkeit von der Polarisationszeit bei unterschiedlichen Feldstärken: 180 MV/m (\circ), 100 MV/m (Δ) und 80 MV/m (\square).^{30,34}

2.3 Komposite

Ein vor allem technologischer Vorteil des P(VDF-TrFE) gegenüber reinem PVDF ist die bereits erwähnte Eigenschaft, dass das Copolymer mit einem TrFE-Anteil im Bereich zwischen 20 mol% und 45 mol% direkt eine ferroelektrische Phase und zwar unabhängig vom individuellen Bearbeitungsweg ausbildet. Auf diese Weise liegt die β -Phase auch ohne zusätzliche Schritte wie beim reinen PVDF (z.B. durch Verstrecken) vor. Darüber hinaus kann ihr Anteil durch einen Annealing-Schritt erhöht bzw. gezielt eingestellt werden.^{84,101} Diese Eigenschaft lässt sich z.B. bei der Herstellung von dünnen, ferroelektrischen Schichten (z.B. durch Spin-Coating) oder von Kompositen ausnutzen. Bei Letzterem wird das P(VDF-TrFE) unter Verwendung eines Lösemittels wie z.B. Aceton, Methyl ethylketon (MEK) usw. aufgelöst und anschließend können verschiedenste Stoffe dispergiert werden, so dass nach dem Abdampfen des Lösemittels ein Komposit entsteht. In der vorliegenden Arbeit wurden Komposite, bestehend aus Halbleiternanopartikeln, die in einer ferroelektrischen Matrix dispergiert sind, angestrebt. Die Mikrostruktur soll einem 0-3 Komposit angelehnt sein, wobei jedoch die teilweise Ausbildung von Agglomeraten der (Halbleiter-) Partikel nicht vollkommen ausgeschlossen werden kann. Diese sollten jedoch untereinander nicht verbunden sein, so dass man von Partikel oder Partikelagglomeraten sprechen kann, die keine Konnektivität

untereinander aufweisen. Aus der Literatur sind solche 0-3 Komposite mit einer ferroelektrischen Polymermatrix nicht nur mit dispergierten Halbleiterpartikeln, sondern auch mit ferroelektrischen Keramikpartikeln sowie Metallpartikeln bekannt. Auf diese 0-3 Komposite mit dispergierten ferroelektrischen Keramikpartikeln in einer nichtferroelektrischen Polymermatrix soll im Folgenden kurz eingegangen werden.

2.3.1 (Ferroelektrische) Polymere und (ferroelektrische) Keramiken

Die Möglichkeit, (Nano-)Partikel in eine Polymermatrix homogen zu dispergieren, wird unter anderem dazu verwendet, um die elektrischen und ferroelektrischen Eigenschaften der Materialien gezielt einzustellen. Auf diese Weise konnten *Graz et al.* zeigen, dass sich ein Polymer-Keramik-Komposit mit einer 0-3 Konnektivität bestehend aus P(VDF-TrFE) und Bleititanat-Nanopartikeln herstellen lässt, welches entweder nur Druck oder nur Temperatur detektieren kann.^{21,22,102,103} Hierbei wurde sich zu Nutze gemacht, dass die Vorzeichen der piezoelektrischen Koeffizienten von ferroelektrische Keramiken und ferroelektrischen Polymeren unterschiedlich sind (Abb. 2.5). Somit konnten bei gleicher Polarisationsrichtung der PbTiO_3 -Partikel und der P(VDF-TrFE)-Matrix pyroelektrische Komposite generiert werden, die weitestgehend unempfindlich gegenüber mechanischer Spannung sind. Umgekehrt ließen sich piezoelektrische Komposite bei entgegengesetzter Polarisationsrichtung von Partikeln und Matrix herstellen, die insensitiv gegenüber Temperaturveränderungen sind. Für die jeweilige Anpassung der Polarisationsrichtung wurden mit Hilfe eines 2-stufigen Polarisationsprozesses einerseits die unterschiedlichen T_C ausgenutzt und andererseits die Tatsache, dass die Polymermatrix bei erhöhter Temperatur eine größere Ladungsträgerleitfähigkeit aufweist, so dass die dispergierten Keramikpartikel permanent polarisiert werden konnten.^{21,22} Diese permanente Polarisation der Partikel erfordert nämlich nicht nur ein lokales E-Feld größer als E_C der Partikel, sondern auch eine Kompensation der Polarisation durch äußere Ladungsträger, die sich an die Grenzfläche von Partikel und Matrix anlagern können und somit eine permanente Ausrichtung der Dipole stabilisiert. Die Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit einer Polymermatrix kann nicht nur über die Temperatur erfolgen, sondern auch durch deren Dotierung. Dies konnte durch *Ploss et al.* anhand der Dotierungen von Polyurethan (Polymermatrix) mittels Kaliumbromid oder Lithiumperchlorat nachgewiesen werden.^{27,29} Auf diese Weise wird in einem 0-3 Komposit nicht nur die permanente Polarisation der ferroelektrischen Einschlüsse (z.B. Blei-Zirkonat-Titanat (PZT)) innerhalb einer nicht-ferroelektrischen Matrix erleichtert, sondern die spezifische Einstellung der Matrixleitfähigkeit ermöglicht zumindest theoretisch auch eine optimierte Kopplung der pyro- (Abb. 2.16 a)) oder piezoelektrischen Aktivität der Einschlüsse an die Elektroden.^{28,29} Wird die pyroelektrische Signalleistung des jeweiligen Komposit-Filmes nämlich mit einem Volumenanteil der Partikel von v sowie deren relative dielektrischen Permittivität ϵ_i über einen

externen Lastwiderstand aufgenommen, so erfährt sie ihr Maximum bei einer Permittivität der Matrix von:²⁹

$$\varepsilon_m = \varepsilon_i \cdot \sqrt{\frac{1+2\nu}{4+2\nu}} \quad (2.14)$$

Dies hat zur Folge, dass ε_m für realistische Volumenanteile der Partikel von 30 vol% im Bereich um die 60 % von ε_i liegen müsste, um ein Maximum zu erhalten. Dies ist jedoch für die Kombination eines nicht-ferroelektrischen Polymers mit dispergierten ferroelektrischen Keramikpartikeln aufgrund der dielektrischen Materialeigenschaften nicht möglich, da ε_m von allen derzeit verwendbaren Polymeren viel zu gering ausfällt. Obwohl kein Ansatz bekannt ist, den Betrag von ε_m substanziell auszubauen, besteht dennoch die Möglichkeit, den imaginären Anteil von ε_m über die Erhöhung der Leitfähigkeit der Matrix σ_m mittels Dotierung zu steigern:²⁹

$$\varepsilon_m = \varepsilon'_m - i\varepsilon''_m - \frac{i}{2 \cdot \pi \cdot f \cdot \varepsilon_0} \cdot \sigma_m \quad (2.15)$$

Dies hat zur Folge, dass für Komposite mit $\varepsilon'_m \ll \varepsilon'_i$ die pyroelektrische Signalleistung bei einer bestimmten Frequenz f ein Optimum einnimmt (Abb. 2.16), wenn die Matrix mittels Dotierung folgende Leitfähigkeit σ_m aufweist:²⁹

$$\sigma_m = 2 \cdot \pi \cdot f \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_i \cdot \sqrt{\frac{1+2\nu}{4+2\nu}} \quad (2.16)$$

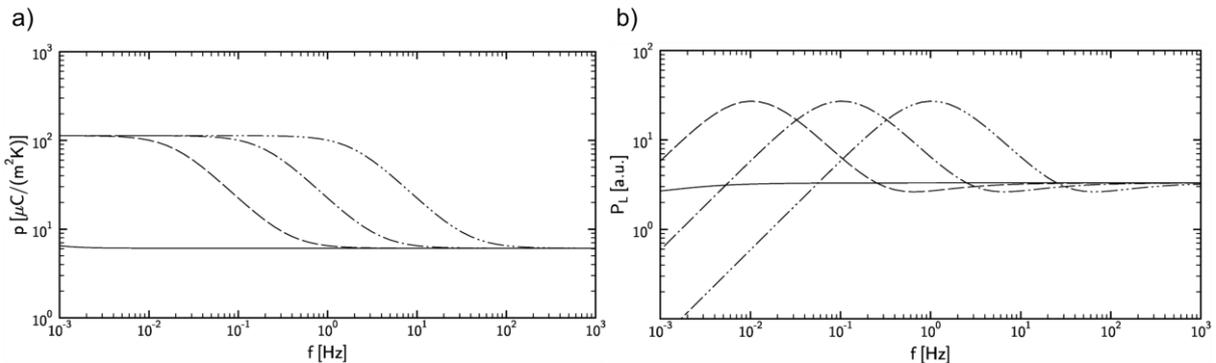


Abb. 2.16: Darstellung zum theoretischen Verhalten des a) Pyroelektrischen Koeffizienten p und b) der pyroelektrischen Signalleistung P_L von 0-3 Kompositen bestehend aus ferroelektrischen Keramikeinschlüssen und einer nicht-ferroelektrischen Matrix bei den verschiedenen Leitfähigkeiten: $\sigma_m = 10^{-13}/(\Omega \cdot \text{m})$ (—), $\sigma_m = 10^{-10}/(\Omega \cdot \text{m})$ (- - - -), $\sigma_m = 10^{-9}/(\Omega \cdot \text{m})$ (. — . —), $\sigma_m = 10^{-8}/(\Omega \cdot \text{m})$ (— . . —) in Abhängigkeit von der Frequenz f .²⁹

Basierend auf diesen theoretischen Erkenntnissen konnten *Ploss et al.* bei einem Komposit bestehend aus Polyurethan und $\nu = 30$ vol% PZT einen Anstieg des pyroelektrischen Koeffizienten bei einer Modulationsfrequenz $f = 5$ mHz von $p = 6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ auf $p = 120 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ durch die Erhöhung der Matrixleitfähigkeit von $\sigma_m = 4 \cdot 10^{-12}/(\Omega \cdot \text{m})$

auf $\sigma_m = 2 \cdot 10^{-10} / (\Omega \cdot m)$ feststellen.²⁹ Die Erhöhung der Leitfähigkeit erfolgte mit Hilfe der Dotierung von Kalium- und Bromidionen und war somit permanent.²⁹ Anhand dieser Beispiele wird vor allem auf dem Gebiet der Sensorik deutlich, welche Vorteile und vielfältigen Anpassungsmöglichkeiten in der Verwendung von Kompositen aus ferroelektrischen Keramikpartikeln und (ferroelektrischen) Polymeren liegen. Verwendet man explizit eine ferroelektrische Polymermatrix, so können deren Eigenschaften auch durch die Dispersion keramischer, nicht-ferroelektrischer (Nano-)Partikel beeinflusst werden. So konnten *Martins et al.* zeigen, dass CoFe_2O_4 -Nanopartikel bis zu einem gewissen Grad eine steigernde Wirkung auf die remanente Polarisation sowie den piezoelektrischen Koeffizienten von P(VDF-TrFE) haben.²⁶

2.3.2 Ferroelektrische Polymere und Metalle

In der Literatur konnte mehrfach gezeigt werden, dass metallische (Nano-)Partikel eine positive Wirkung sowohl auf die remanente Polarisation als auch den piezoelektrischen Koeffizienten von P(VDF-TrFE) haben können.^{20,23,24,104}

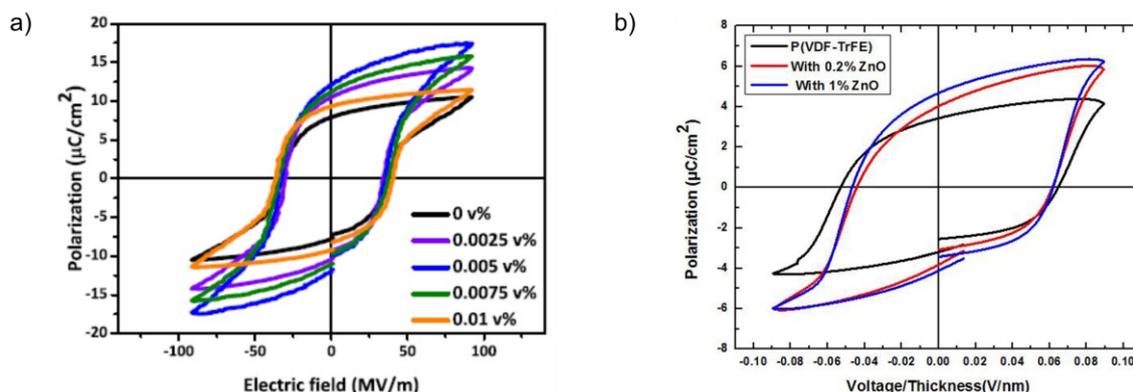


Abb. 2.17: Polarisationshysteresen der Nanokomposite a) 75/25 P(VDF-TrFE) mit unterschiedlich dispergierten Silberkonzentrationen im Bereich 0 bis 0,01 vol%²⁰ und b) von 70/30 P(VDF-TrFE) mit dispergierten ZnO-Nanopartikeln (0 vol%, 0,2 vol% und 1 vol%) bei 100 Hz.¹⁰⁵

Während *Tsutsumi et al.* diesen Effekt auf eine starke Wechselwirkung der Nanopartikel mit der β -Phase zurückführt, was die Bildung einer stabilisierenden Grenzflächenpolarisation zur Folge hat,²⁴ ist für *Paik et al.* dieser Effekt mit einem Anstieg des effektiven elektrischen Feldes verbunden.²⁰ Dieser Anstieg wird bis zu einem Volumengehalt $< 0,005$ vol% durch die Reduktion des effektiven Volumens der Matrix P(VDF-TrFE) hervorgerufen. Wird die Konzentration weiter erhöht, so werden die Dipole des Polymers durch Oberflächenladungen oder Defekte an der Grenzfläche zwischen Partikel und Matrix zum Teil „festgehalten“, so dass die remanente Polarisation wieder sinkt. Eine noch stärkere Erhöhung der Konzentration hat die Bildung von „Leitungspfaden“ zur Folge, die zu einer Erhöhung des Leck-Stroms führen, so dass die ferroelektrischen Eigenschaften weiter nachlassen (Abb. 2.17 a)).²⁰

2.3.3 Ferroelektrische Polymere und Halbleiter

Im Gegensatz zu den Kompositmöglichkeiten, die in den Abschnitten 2.3.1 und 2.3.2 beschrieben wurden, ist in der aktuellen Literatur sehr wenig zu Halbleiter(-Nano)-Partikeln, die in P(VDF-TrFE) dispergiert sind, dokumentiert. So sind zwar Komposite mit TiO₂ in Form von Nanopartikeln bekannt, welche aber als Membranen und Fasern vor allem im Hinblick auf ihre photokatalytische Wirksamkeit untersucht wurden.^{106,107} Hierbei steht zwar die Immobilisierung und somit die Wiederverwendung der Nanopartikel sowie eine teilweise Erhöhung der photokatalytischen Eigenschaften durch die spontane Polarisierung und relativ hohe dielektrische Konstante der Polymermatrix im Fokus, aber eben nicht die Auswirkung der Nanopartikel auf die ferroelektrischen Eigenschaften des Komposits. Ein solcher Einfluss von Halbleiternanopartikeln auf die ferroelektrischen Eigenschaften konnte jedoch von *Subash et al.* bei in P(VDF-TrFE) dispergierten ZnO-Nanopulver verifiziert werden.¹⁰⁵ In dieser Studie wurde eine Aufweitung der Polarisierungshysterese unter Verwendung von bis zu 1 ma% ZnO festgestellt (Abb. 2.17 b)). Es ist jedoch als Kritikpunkt zu bemerken, dass keine ergänzenden bzw. bestätigenden Vergleichsuntersuchungen hinsichtlich des pyroelektrischen oder piezoelektrischen Verhaltens der Proben nach der Polarisierung vorgenommen wurden. Somit kann eine Verfälschung der Polarisierungshysterese durch Leck-Ströme nicht ausgeschlossen werden. Dennoch wurde die Erhöhung der ferroelektrischen Eigenschaften auf den mit zunehmendem ZnO-Gehalt anwachsenden Anteil an β -Phase im Komposit begründet.¹⁰⁵ Demzufolge wurde auch bei diesen Untersuchungen in keiner Weise der potentielle Einfluss einer optischen Anregung und der damit verbundenen zusätzlichen Ladungsträger auf das ferroelektrische Verhalten der Komposite in Betracht gezogen.

2.3.4 Elektrische Eigenschaften von Kompositen

Die spezifischen elektrischen Eigenschaften von 0-3 Kompositen hängen sowohl von der Art, Größe, Menge, Form und weiteren Faktoren der jeweils dispergierten (Nano-)Partikel als auch der Polymermatrix selbst ab.¹⁰⁸ Dennoch treten sehr häufig Strom-Spannung-Kennlinien (I-U Kennlinie) auf, die eine nichtlineare Abhängigkeit des Stromes von der angelegten Spannung aufweisen. Dieses exponentielle Wachstum des gemessenen Stromes lässt sich nicht nur bei Kompositen mit dispergierten Metallen, sondern auch bei solchen, die aus Halbleiter als Füllstoff in Kombination mit verschiedenen Matrices wie z.B. organischen Halbleitern oder Dielektrika synthetisiert wurden, feststellen.¹⁰⁸ Die im Detail mitunter sehr komplexen Leitungsmechanismen basieren im Wesentlichen auf Tunnel- und Hoppingeffekten, die zwischen den (Nano-)Partikeln und der Matrix auftreten können.¹⁰⁸ Auf dem Gebiet der Polymer(-Nano)-Komposite, gefüllt mit Halbleiter(-Nano)-Partikeln wie ZnO^{39,41}, TiO₂^{36,38}, SnO₂^{35,40}, PbS⁴³, CdSe^{37,42} usw. wurden solche nichtlinearen Leitungseffekte bereits häufig beschrieben. Neben den bereits erwähnten Einflussfaktoren kann die elektrische Leitfähigkeit

darüber hinaus sowohl durch die Partikelverteilung (homogen oder inhomogen in Abb. 2.18 a, b)⁴¹⁾ als auch durch eine optische Anregung der Partikel beeinflusst werden. Letzteres konnte unter anderem an in verschiedenen Polymermatrizes dispergierten CdSe, CdS (Abb. 2.18 c, d) und ZnS (Nano-)Partikeln gezeigt werden.⁴⁷⁻⁵⁰ Hierbei stellen bereits sowohl die reinen Stoffe CdS und ZnS als auch deren Mischkristalle photoleitfähige Substanzen dar.⁴⁴⁻⁴⁶ Diese Eigenschaft, dass die elektrische Leitfähigkeit und somit der Widerstand von der Intensität und der Wellenlänge der optischen Anregung abhängig ist, wird sich vor allem bei reinem CdS in Form von Photowiderständen zu Nutze gemacht.⁴⁴ In Bezug auf 0-3 Komposite ist aus der Literatur jedoch nicht bekannt, welchen Einfluss dispergierte Halbleiter(-Nano)-Partikel auf die Leitfähigkeit von ferroelektrischen Polymeren haben. Dies gilt somit auch im Speziellen für das innerhalb dieser Arbeit untersuchte Komposit aus P(VDF-TrFE) als ferroelektrische Matrix und (Cd:Zn)S als dispergierte Halbleiterpartikel.

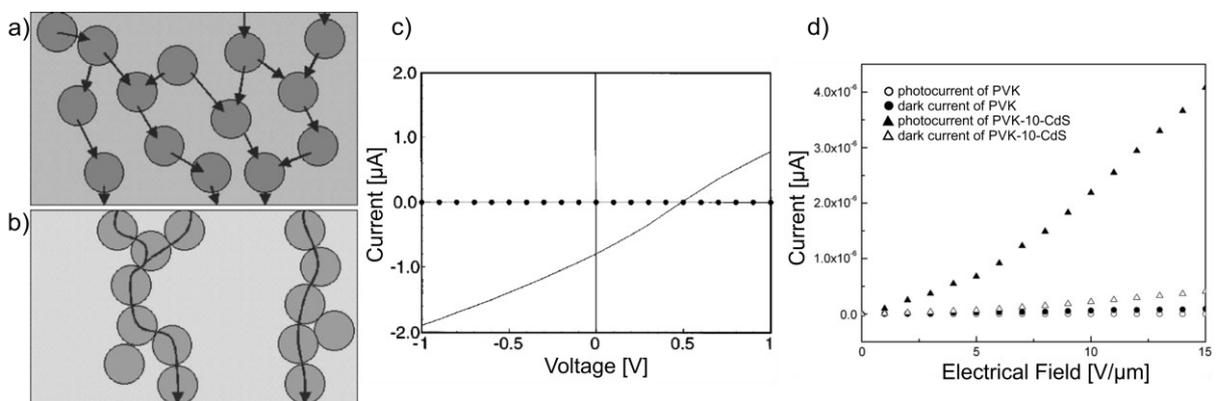


Abb. 2.18: Schematische Darstellung der Leitungsmechanismen für Komposite mit a) homogener (Tunnel- und Hoppingeffekte) und b) inhomogener (Leitungspfade) Partikelverteilung⁴¹⁾ sowie die I-U Kennlinien für c) CdSe -⁵⁰ und d) CdS-Polymerkomposite⁴⁷⁾ mit und ohne optische Anregung.

2.4 Bestimmung des absoluten pyroelektrischen Koeffizienten und des pyroelektrischen Tiefenprofils

2.4.1 Grundlagen zum Pyroaufbau

Die Bestimmung des reinen pyroelektrischen Koeffizienten p ist mitunter nicht trivial. So müssen das Aufheizen, die Ausbildung eines thermischen Gleichgewichtes, die elektrische Ankontaktierung und weitere Faktoren beachtet werden.¹⁰⁹ Aus diesem Grund hat sich eine Vielzahl von Messkonzepten entwickelt, die sich im Wesentlichen in statische und dynamische Methoden einteilen lassen.¹⁰⁹ Zu letzterer zählen unter anderem die bereits erwähnte „Laser intensity modulation method“ sowie die „Harmonic waveform technique“ (HVT). Während mittels der LIMM neben p auch das Polarisationsprofil über die Probendicke ermittelt werden kann (Kapitel 2.4.2), dient die harmonische thermische Anregung der HVT in erster Linie (ausschließlich) der Bestimmung von p , bezogen auf die gesamte Probe. Sie bietet den Vorteil,

dass die notwendige Bestimmung des Temperaturverlaufes direkt gemessen und auch vorgegeben werden kann (z.B. durch ein Peltier-Element), so dass sich auch die Temperaturabhängigkeit des p relativ einfach bestimmen lässt. Erstmals sowohl theoretisch beschrieben als auch experimentell umgesetzt wurde diese Methode von *Garn und Sharp*.^{110,111} Sie nutzten das Verfahren, um den mit Hilfe eines zeitlich sinusförmigen Temperaturverlaufes generierten Stromes pyroelektrischen Ursprungs von dem nichtpyroelektrischen Ursprungs zu unterscheiden.^{110,111} Eine Form solcher nicht durch den Pyroeffekt verursachten Ströme können sogenannte thermisch stimulierte Ströme (TSC) sein, die zu einer Verfälschung der Messergebnisse führen können, insofern sie nicht berücksichtigt werden. Eine Trennung beider Ströme ermöglicht eben jene sinusförmige Temperaturmodulation mit anschließender phasenrichtiger Spannungsmessung z.B. durch einen Lock-In-Verstärker. Liegt ausschließlich ein Wechselstrom pyroelektrischen Ursprungs vor, so ergibt sich zwischen dem Temperatur- und dem Stromverlauf eine Phasenverschiebung von $\theta = \pi/2$. D. h. die Extrema des Wechselstroms eilen den Extrema der sinusförmigen Temperaturwelle um $\pi/2$ voraus. Sollte der Wechselstrom durch TSC verursacht sein, so ist $\theta = 0$, was bedeutet, dass die Temperatur- und Stromverläufe phasengleich auftreten. Sind beide Arten von Strömen vorhanden, so eilt das Maximum des Wechselstroms dem Maximum der Temperatur um einen Phasenwinkel zwischen 0 und $\pi/2$ voraus (Abb. 2.19 a)).¹⁰⁹ Dies gilt es bei der Bestimmung des tatsächlichen pyroelektrischen Koeffizienten zu beachten.

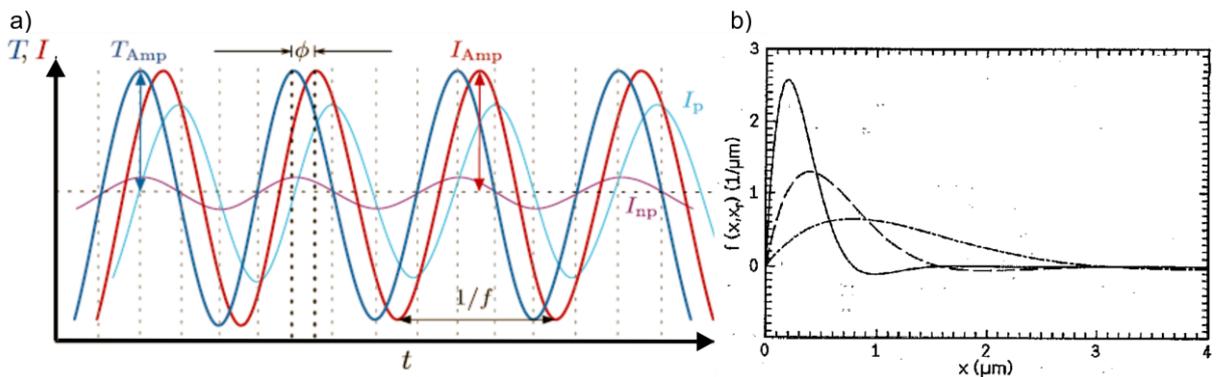


Abb. 2.19: a) Schematische Darstellung des über die Zeit gemessenen Gesamtstromes (I_{Amp}) zusammengesetzt aus einem pyroelektrischen (I_p) und einem nicht-pyroelektrischen Anteil (I_{np}) in Folge eines um θ phasenverschobenen sinusförmig modulierten Temperaturverlaufes (T_{Amp})¹⁰⁹ und b) die räumliche Ausprägung der Abtast- bzw. Scanfunktion $f_a(x, x_r)$ für verschiedene thermische Diffusionslänge $x_r = 0,25 \mu m$ (—), $x_r = 0,5 \mu m$ (- - -) und $x_r = 1 \mu m$ (- . -)¹¹².

Wie bereits unter 2.2.2 erwähnt, verknüpft in (Gl. 2.8) der pyroelektrische Koeffizient p die Änderung der spontanen Polarisation mit der Temperaturänderung. Für den Fall, dass kein äußeres elektrische Feld und keine mechanische Spannung anliegt, gilt:

$$p = \frac{dQ}{A \cdot dT} \quad (2.17)$$

Mit

$$dQ = I \cdot dt \quad (2.18)$$

und

$$I = I_{\sim} \cdot e^{i\omega t} \quad (2.19)$$

bzw.

$$T = T_{\sim} \cdot e^{i\omega t} \quad (2.20)$$

ergibt sich der komplexwertige pyroelektrische Koeffizient:

$$p_{\sim} = \frac{I_{\sim} \cdot e^{i\omega t}}{A \cdot dT/dt} = \frac{I_{\sim}}{A \cdot i\omega T_{\sim}} \quad (2.21)$$

Durch die Messung der Strom- und Temperaturamplitude sowie deren Phasenbeziehungen ergeben sich die komplexen Strom- und Temperaturamplituden, so dass der komplexe pyroelektrische Koeffizient berechnet werden kann.

Mit $I_{\sim} = \Re I + i\Im I$ und $T_{\sim} = \Re T + i\Im T$ ergibt sich aus (2.21):

$$p_{\sim} = \frac{\Im I \cdot \Re T - \Re I \cdot \Im T}{A\omega[(\Re T)^2 + (\Im T)^2]} + i \frac{\Re I \cdot \Re T - \Im I \cdot \Im T}{A\omega[(\Re T)^2 + (\Im T)^2]} \quad (2.22)$$

Auf diese Weise ermöglicht die sinusförmige Temperaturmodulation die Zerlegung des komplexen pyroelektrischen Koeffizienten in Real- und Imaginärteil, wodurch eine Aussage über den realen pyroelektrischen Koeffizienten und den Störanteilen z.B. in Form von TSC ermöglicht wird. Der Realteil stellt den in (2.8) definierten tatsächlichen pyroelektrischen Koeffizienten dar. Der Imaginärteil wird durch Ströme hervorgerufen, die proportional zur angeregten Sinusmodulation der Temperatur sind, z.B. TSC.

2.4.2 Theoretische Grundlagen der Laser Intensity Modulation Method

Wie bereits erwähnt zählt die LIMM zu den dynamischen Methoden, wobei hier im Gegensatz zur HVT die Probe nicht direkt, z.B. durch ein Peltier-Element, sondern indirekt, durch die Absorption eines in seiner Intensität zeitlich periodisch modulierten Laserstrahles, erwärmt wird.¹⁰⁹ Erstmals beschrieben wurde diese Methode durch *Lang und Das-Gupta*.^{113,114} Eine Erweiterung vor allem hinsichtlich der analytischen Auswertung der gemessenen Daten fand anschließend durch *Ploss et al.* statt.¹¹² LIMM stellt neben anderen eine zerstörungsfreie Messmethode zur Ermittlung der räumlichen Verteilung der Polarisation dar. Die meisten dieser Messverfahren basieren auf einer ungleichförmigen Anregung des Ferroelektrikums durch Druck oder Temperatur (z.B. im Gegensatz zu HVT, bei der eine homogene Erwärmung notwendig ist). Die bei der LIMM durch die Absorption der intensitätsmodulierten Laserstrahlung (periodisch) hervorgerufene Temperaturwelle führt zu einer harmonischen Antwort in Form eines pyroelektrischen Stroms, welcher ausgewertet wird. Die Absorption

findet an der Oberfläche (Elektrode) der Probe statt, so dass die entstehende Temperaturwelle vom jeweils bestrahlten Rand in die (pyroelektrische) Probe eindringt. Mit zunehmender Eindringtiefe klingt die Amplitude der Temperaturwelle ab und wird in ihrer Phasenlage gegenüber der Anregung verzögert. Da sowohl die Polarisierung als auch die Volumengröße und die dielektrische Konstante von der Temperatur abhängig sind, variieren die lokale Polarisierung und Ladungsträgerdichte mit der Zeit. Diese Veränderung können nach außen hin als pyroelektrischer Strom zwischen den Oberflächenelektroden der Probe als messbare Größe wahrgenommen werden. Mit der Variation der Modulationsfrequenz der Laserintensität ändert sich die Eindringtiefe der Temperaturwelle und der pyroelektrische Strom liefert somit, abhängig von der Modulationsfrequenz, Informationen über die lokale Polarisierung. Infolgedessen wird mit der Variation der Modulationsfrequenz ein Spektrum des pyroelektrischen Stroms aufgenommen, aus welchem die räumliche Verteilung der Polarisierung bzw. der Raumladungen berechnet werden kann. Im Vergleich zu den Messmethoden, die auf Druckwellen basieren wie die „Laser-Induced-Pressure-Pulse“ (LIPP) oder die „Piezoelectric-Pressure-Step“ (PPS) Methoden, ist die LIMP besonders für die Untersuchung der Polarisierung in der Probenrandschicht geeignet, da mit ihr eine höhere Auflösung in oberflächennahen Schichten erreicht wird. Der Grund hierfür ist die geringe Ausbreitungsgeschwindigkeit von thermischen Wellen gegenüber Druckwellen. Ein Nachteil ist jedoch die eher komplexe Berechnung der lokalen Polarisierung und somit des Polarisierungsprofils aus dem pyroelektrischen Strom, während das Messsignal der LIPP- oder PPS-Methode direkt proportional zur Polarisierung bzw. zum Gradienten der Polarisierung ist. Dennoch soll im Folgenden basierend auf der Weiterentwicklung der analytischen Auswertung durch *Ploss et al.*¹¹² kurz auf die theoretischen Grundlagen zur Berechnung eingegangen werden. Hierbei wird eine Probe der Dicke d mit einem Laser, dessen zeitlicher Intensitätsverlauf:

$$J(t) = J_0 + J_{\sim} e^{2\pi i f t} \quad (2.23)$$

sinusförmig mit der Modulationsfrequenz f moduliert ist, bestrahlt. Ein Teil η der Laserintensität wird an der Elektrodenoberfläche absorbiert und erwärmt die Probe. Die Temperaturverteilung innerhalb der Probe wird durch die eindimensionale Wärmeleitungsgleichung (Fick'sches Gesetz) gegeben:

$$\kappa \frac{\partial^2 \Delta T(x,t)}{\partial x^2} = c\rho \frac{\partial \Delta T(x,t)}{\partial t} \quad (2.24)$$

Hierbei ist $\Delta T(x,t)$ die transiente Temperaturverteilung, κ die Wärmeleitfähigkeit, c die spezifische Wärmekapazität und ρ die Dichte. Die letzten drei Materialkonstanten können in der Temperaturleitfähigkeit:

$$D = \frac{\kappa}{c\rho} \quad (2.25)$$

zusammengefasst werden. Folglich findet mit dieser Methode jedoch nur eine Auflösung der Polarisation über die Probendicke, nicht aber über die Probenfläche statt. Aufgrund der Tatsache, dass nur die Vorderseite der Probe durch den Laser erwärmt wird und somit an der Rückseite thermische Verluste auftreten, bildet sich in der Probe ein Temperaturgradient aus. Unter der realistischen Annahme infinitesimal dünner Metallelektroden mit einer Absorptionsquote η und der Vernachlässigung der Wärmeverluste in die Umgebung ergibt sich als Ergebnis der Wärmeleitungsgleichung (2.24) für Proben der Dicke d unter diesen Randbedingungen folgende komplexe Temperatur $\Delta T_{\sim}(x, t)$:

$$\Delta T_{\sim}(x, t) = \frac{\eta J_{\sim}}{\kappa k} \cdot \frac{\cosh(k \cdot (d-x))}{\sinh(k \cdot d)} e^{i\omega t} \quad (2.26)$$

mit k als komplexer thermischer Wellen-Vektor:

$$k = (1 + i)k_r \quad (2.27)$$

des thermischen Wellen-Vektor k_r :

$$k_r = \sqrt{\omega/2D} \quad (2.28)$$

Die Eindringtiefe der thermischen Welle in die Probe ist als die thermische Diffusionslänge x_r :

$$x_r = \frac{1}{k_r} = \sqrt{2D/\omega} \quad (2.29)$$

definiert. Die Tatsache, dass $\Delta T_{\sim}(x, t)$ komplexwertig ist, deutet daraufhin, dass die Oszillation der Temperatur innerhalb der Probe phasenverschoben gegenüber der modulierten Laserintensität auftreten kann. Da nun die Temperaturverteilung im Inneren der Probe bekannt ist, kann das pyroelektrische Signal, welches durch die oszillierende Temperatur generiert wird, berechnet werden. Der experimentell bestimmte pyroelektrische Koeffizient p beschreibt die auf die Fläche A normierte Änderung der Ladung dQ , hervorgerufen durch die Temperaturveränderung dT (2.17). Somit kann der lokale pyroelektrische Koeffizient $p_{(x)}$ über die lokale Polarisation $P_{(x)}$ und deren relative Temperaturabhängigkeit α_p definiert werden:

$$p_{(x)} = \alpha_p \cdot P_{(x)} \quad (2.30)$$

Der Beitrag einer dünnen Scheibe dx der Probe zum pyroelektrischen Strom hängt vom lokalen pyroelektrischen Koeffizienten $p_{(x)}$ und der Rate der Veränderung der transienten Temperatur ab. Soll nun der gesamte Pyrostrom, gemessen zwischen den beiden Elektroden, berechnet werden, so muss unter Berücksichtigung der Probendicke ($1/d$) über die gesamte Probe integriert werden:

$$I(t) = I_{\sim} \cdot e^{i\omega t} = \frac{A}{d} \cdot \int_0^d p_{(x)} \frac{\partial}{\partial t} \Delta T_{\sim}(x, t) dx \quad (2.31)$$

Mit der Kenntnis des pyroelektrischen Stroms $I(t)$ und der Annahme des Temperaturprofils $\Delta T_{\sim}(x, t)$ ist es möglich, die Polarisation abzuschätzen. Hierzu muss eine geeignete mathematische Entfaltung von (2.31) vorgenommen werden. Ein solcher Gleichungstyp wird als Fredholm-Gleichung der ersten Art bezeichnet, bei der $p(x)$ die unbekannte Funktion ist. Diese führt jedoch aufgrund der großen Empfindlichkeit der Lösung gegenüber experimentellen Fehlern oft zu einer schwierigen numerischen Inversion. Folglich können auch unendlich viele Lösungen bei einer bestimmten Menge an gemessenen Daten auftreten. Unter Verwendung der Näherung von (2.26) ergibt sich für hohe Frequenzen ($k_r \gg d^{-1}$):

$$\Delta T_{\sim}(x, t) = \frac{\eta J_{\sim}}{\kappa k} \cdot e^{-kx} \cdot e^{i\omega t} \quad (2.32)$$

Fügt man dies in (2.31) ein, so erhält man:

$$I_{\sim} = \frac{\eta J_{\sim} A}{c \rho d} \cdot \int_0^{\infty} p(x) k e^{-kx} dx \quad (2.33)$$

Da $p(x)$ außerhalb der Probe gleich Null ist, kann die Integration bis auf ∞ ausgedehnt werden, ohne das Resultat zu beeinflussen. Spaltet man (2.33) nun in Real- und Imaginärteil auf, so erhält man:

$$\Re I_{\sim} = \frac{\eta J_{\sim} A}{c \rho d} \cdot \int_0^{\infty} p(x) k_r [\cos(k_r x) + \sin(k_r x)] e^{-k_r x} dx \quad (2.34)$$

$$\Im I_{\sim} = \frac{\eta J_{\sim} A}{c \rho d} \cdot \int_0^{\infty} p(x) k_r [\cos(k_r x) - \sin(k_r x)] e^{-k_r x} dx \quad (2.35)$$

Mit (2.29) definieren wir:

$$p_a(x_r) = \frac{c \rho d}{\eta J_{\sim} A} \cdot [(\Re - \Im) I_{\sim}(\omega = 2D/x_r^2)] \quad (2.36)$$

Wird (2.34) und (2.35) eingefügt, so erhält man:

$$p_a(x_r) = \int_0^{\infty} p(x) \frac{2}{x_r} \sin\left(\frac{2x}{x_r}\right) e^{-x/x_r} dx \quad (2.37)$$

Dies stellt eine Integralfunktion mit folgendem Wesen dar:

$$f_a(x, x_r) = \frac{2}{x_r} \sin\left(\frac{x}{x_r}\right) e^{-x/x_r} \quad (2.38)$$

, welche sowohl für $x = 0$ als auch $x \rightarrow \infty$ verschwindet.

Somit erfüllt $f_a(x, x_r)$ die Funktion einer normalisierten Abtastfunktion (Scanfunktion), die einen Näherungswert von $p(x)$ an der Stelle $x = x_r$ liefert. Die räumliche Auflösung in einer gegebenen Tiefe x_r wird durch die Breite der Funktion (2.38) bestimmt. Aus Abb. 2.19 b) ist zu erkennen, dass die räumliche Auflösung hin zur beheizten Oberfläche der Probe (wo der Laserstrahl auftrifft), welches gleichermaßen einer höheren Modulationsfrequenz der

Laserintensität entspricht, zunimmt. Hinter der Mitte der Probe ist die räumliche Auflösung so unzureichend, dass keine fundierte Aussage bezüglich des lokalen pyroelektrischen Koeffizienten mehr gemacht werden kann. Des Weiteren gilt auch die Abschätzung der Wärmeleitungsgleichung (2.32) in diesem Bereich nicht mehr. Um dennoch ein komplettes Tiefenprofil zu erhalten, muss die gleiche Messung an der Rückseite der Probe durchgeführt werden. Abschließend lässt sich feststellen, dass die Gleichungen (2.29) und (2.37) die Basis der LMM-Analyse sind. Zu jeder Modulationsfrequenz, bei der das pyroelektrische Signal bestimmt wurde, muss nur x_r berechnet und p_a gegenüber x_r aufgetragen werden. Ohne eine Kalibrierung kann dies jedoch nur in relativen Einheiten erfolgen, wobei auch hierfür garantiert werden muss, dass für ein und dieselbe Probe die Amplitudenmodulation der Laserintensität J_{\sim} von Messung zu Messung gleich ist. Bei verschiedenen Proben muss darüber hinaus durch den Herstellungsprozess noch sichergestellt werden, dass die Absorptionsquote η der einzelnen Elektroden annähernd gleich ist. Die Kenntnis der jeweiligen Absorptionsquote η der Elektroden ist jedoch oftmals nicht vorhanden, da diese vom verwendeten Material, der Anregungswellenlänge, der Oberflächenrauigkeit sowie dem möglichen Oxidationsgrad (z.B. bei Aluminium) abhängig ist. Folglich ist eine direkte Berechnung des absoluten pyroelektrischen Tiefenprofils direkt aus Gl. 2.33 nicht realisierbar. Ermöglicht wird diese jedoch dennoch durch eine direkte Messung der transienten Temperatur ΔT_{\sim} an der beheizten, also dem Laserstrahl zugewandten Probenseite ($x = 0$).¹¹⁵ Wird diese Messung bei niedrigen Frequenzen ($k_r \ll d^{-1}$), d.h. für thermische Diffusionslängen x_r , die viel größer sind als die Probendicke d durchgeführt, so lässt sich eine Kalibrierung vornehmen. Denn für diesen Fall ($k_r \ll d^{-1}$) kann mittels der Abschätzung der Wärmeleitungsgleichung:

$$\Delta T_{\sim}(x) = -i \frac{\eta J_{\sim}}{cpd} \cdot \frac{1}{\omega} \quad (2.39)$$

das pyroelektrische Signal aus (2.31) bestimmt werden:

$$\Re I_{\sim} = \frac{\eta J_{\sim} A}{cpd} \cdot p_0 \quad (2.40)$$

Hierbei ist p_0 der durchschnittliche pyroelektrische Koeffizient der Probe:

$$p_0 = \frac{1}{d} \int_0^d p(x) dx \quad (2.41)$$

Unter Verwendung von (2.39) kann ηJ_{\sim} eliminiert werden, so dass wir

$$p_0 = \frac{\Re I_{\sim}}{A \omega \Im(\Delta T_{\sim}(x=0))} \quad (2.42)$$

erhalten, wobei \Re und \Im die (gemessenen) Real- bzw. Imaginärteile darstellen. In diesem Fall wurde ΔT_{\sim} an der bestrahlten ($x = 0$) und somit beheizten Seite der Probe gemessen.

2.5 Grundlagen der Photoakustik

Wie aus dem vorherigen Abschnitt deutlich wird, spielen bei der Charakterisierung des pyroelektrischen und somit auch des Polarisations-Profiles mit Hilfe der LMM materialspezifische Kennwerte eine entscheidende Rolle. So ist z.B. der pyroelektrische Strom I_{\sim} (Gl. 2.33) bzw. dessen Kalibrierung (Gl. 2.40) von der spezifischen Wärmekapazität c und der Dichte ρ der Probe abhängig. Der Einfluss von dispergierten Partikeln innerhalb eines Komposites auf diese beiden Kennwerte im Vergleich zu den Ausgangswerten des reinen Polymers (hier P(VDF-TrFE)) kann über die Mischungsregel abgeschätzt werden. Auf diese Abschätzung wird in Kapitel 3.1.1 näher eingegangen. Darüber hinaus hat vor allem die Temperaturleitfähigkeit D über die thermische Diffusionslänge x_T nicht nur einen direkten Bezug zum absoluten pyroelektrischen Polarisationsprofil (Gl. 2.37), sondern auch zum relativen. Diese wechselseitigen Beziehungen machen es notwendig, dass der Einfluss der dispergierten Partikel auf die Temperaturleitfähigkeit D untersucht werden muss, um eine Aussage darüber treffen zu können, ob die zur Berechnung verwendeten materialspezifischen Konstanten noch die Werte des reinen Polymers als Grundlage annehmen können oder nicht. Im Folgenden soll daher näher auf die Basics der Photoakustik eingegangen werden, welche eine solche Methode darstellt, die auch bei dünnen Proben eine (vergleichende) Aussage über die Temperaturleitfähigkeit D von Kompositen mit unterschiedlichem Feststoffgehalt zulässt. Der Effekt, welcher der Photoakustik zugrunde liegt, wurde bereits 1880 von Alexander Graham Bell entdeckt.¹¹⁶ Mit seinen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass modulierte Sonnenlicht, welches auf eine feste, Licht absorbierende Oberfläche trifft, einen hörbaren Ton erzeugt. Die Ursache hierfür ist die Erzeugung von Schallwellen durch die modulierte Erwärmung eines Stoffes, hervorgerufen durch die Absorption des Lichtes. Auf diese Weise kann mit Hilfe von photoakustischen Methoden wie der photoakustischen Spektroskopie der Teil des absorbierten Lichtes detektiert werden, welcher in Wärme umgewandelt wird. Umgekehrt ist es natürlich auch durch vergleichende Untersuchungen mittels Standards oder unter Berücksichtigung der optischen Konstanten der Probe möglich, die thermischen Eigenschaften dieser zu ermitteln.¹¹⁷ Mit dieser Technik können sowohl Gase und Flüssigkeiten als auch Festkörper charakterisiert werden.^{117,118} Für Letzteres existieren im Wesentlichen zwei Methoden, um die in Wärme umgewandelte absorbierte Lichtenergie indirekt mittels akustischen Sensoren zu messen. Einerseits kann die Volumenexpansion des Festkörpers selber über Piezodetektoren bestimmt werden oder die Oszillation des umgebenden Gases (Schallwellen) können mit Hilfe eines Mikrofons aufgenommen werden. Die im Folgenden detailliert dargestellten Zusammenhänge beziehen sich ausschließlich auf feste Proben innerhalb einer gasdichten Kammer (Photoakustische-Zelle), bei der die Schallwellen mittels eines Kontaktgases übertragen werden. Die erste umfassende Theorie zu dieser Form der

Photoakustik wurde 1976 von Allen Rosenzweig und Allen Gersho als Rosenzweig-Gersho-Theorie (RG-Theorie) vorgestellt. Das der RG-Theorie zugrunde liegende Modell gilt für Proben der Dicke d_p , die auf einer Unterlage der Dicke d^U liegen, wobei sich eine Gasschicht der Stärke d_G über der Probe befindet. Die im Vergleich zu Kapitel 2.4.2 mathematisch ebenfalls komplexe Problematik bezüglich verschiedener Differentialgleichungen der Wärmediffusion und Temperaturverteilung lässt sich unter bestimmten Randbedingungen in einem eindimensionalen Modell lösen.¹¹⁹⁻¹²¹ Die dazu notwendigen Größen Temperaturleitfähigkeit D , thermischen Wellen-Vektor k_r und die thermische Diffusionslänge χ_r wurden bereits in 2.4.2 definiert. Darüber hinaus stellt für die in Abb. 2.20 dargestellten Spezialfälle die optische Eindringtiefe α^{-1} als Kehrwert des linearen Absorptionskoeffizienten α , ebenfalls einen entscheidenden Parameter dar. Alle Größen sind jeweils mit den entsprechenden Indizes für die Unterlage (U), Probe (P) oder Gas (G) als entsprechendes Bezugssystem gekennzeichnet.

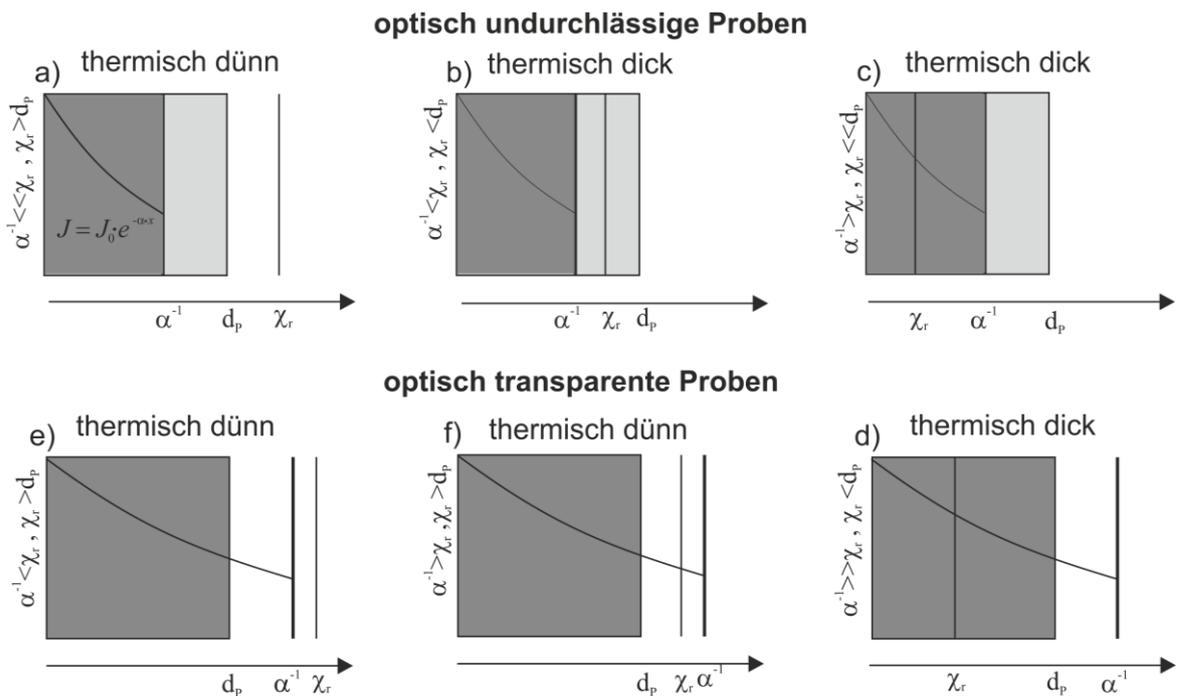


Abb. 2.20: Schematische Darstellung der auf der RG-Theorie beruhenden Spezialfälle für optisch undurchlässige (a)-(c) und transparente (d)-(f) Proben.^{119,122}

Gemäß der RG-Theorie wird die Probe mit Licht (Laser), dessen Intensitätsprofil $J_p(t)$:

$$J_p(t) = \frac{J_0}{2} \cdot (1 + \cos(\omega \cdot t)) \quad (2.43)$$

zeitlich moduliert ist bestrahlt. Nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz fällt die Intensität innerhalb der Probe exponentiell in x-Richtung ab:

$$J_p(z, t) = J_p(t) \cdot e^{-\alpha \cdot x} \quad (2.44)$$

Der absorbierte Teil der Lichtes, welcher in Wärme umgewandelt wird, führt zu einer Erwärmung und in Folge dessen einer Expansion der Gasatmosphäre nahe der Probenoberfläche. Diese zeitlich modulierte Gasexpansion kann als Schallwelle mit Hilfe eines Mikrofons gemessen werden. Da zusätzlich zur Wärme an der Probenoberfläche auch die Wärme, welche vom angeregten Bereich im Inneren der Probe hin zur Oberfläche diffundiert, einen Beitrag zum resultierenden photoakustischen Signal leistet, spielt die thermische Diffusionslänge x_r und somit die spezifische Temperaturleitfähigkeit D der Probe eine entscheidende Rolle. Basierend auf der RG-Theorie lassen sich 6 verschiedene Spezialfälle identifizieren, die einen eindeutigen Zusammenhang zwischen der photoakustischen Signalamplitude (SA) und den optischen sowie thermischen Eigenschaften zulassen. Hierbei wird einerseits zwischen optisch undurchlässigen und transparenten sowie andererseits zwischen thermisch dicken und dünnen Proben unterschieden. Die einzelnen Varianten sowie die Abhängigkeiten der SA sind in Abb. 2.20 für die einzelnen Spezialfälle dargestellt. Im Folgenden soll jedoch nur beispielhaft detaillierter auf den Fall einer optisch undurchlässigen ($\alpha^{-1} < d_p$) und thermisch dünnen Probe ($x_r > d_p$, $x_r \gg \alpha^{-1}$) eingegangen werden (Abb. 2.20 a)). In einem solchen Fall liegt die thermische Diffusionslänge x_r außerhalb der Probe. Die komplette Umwandlung des Teils der absorbierten optischen Leistung, welcher in Wärme transferiert wird, findet jedoch bereits innerhalb der Probe statt, d.h. es wird nichts transmittiert. Diese Randbedingungen haben zur Folge, dass die photoakustische Signalamplitude (SA) unabhängig von den thermischen Eigenschaften sowie der optischen Eindringtiefe der Probe selbst ist und mit der optischen Anregungsleistung (proportional) ansteigt. Des Weiteren hängt die SA vielmehr von den thermischen Eigenschaften der Unterlage x_r^U , κ_U und dem umgebenden Gas x_r^{Gas} über einen Proportionalitätsfaktor G , welcher vom verwendeten photoakustischen System bestimmt wird, wie folgt ab:¹¹⁹

$$SA \cong \frac{x_r^{Gas} \cdot x_r^U}{2 \cdot \kappa_U} \cdot G \quad (2.45)$$

Aus diesem proportionalen Verhalten (2.45) wird deutlich, dass für exakte Messwerte eine Eichung des Messsystems vorgenommen werden muss, vergleichende Relativaussagen jedoch ohne weiteres gemacht werden können.

3. Experimentelle Durchführung

3.1 Herstellung der Kompositproben

3.1.1 Materialeigenschaften

Zur Herstellung der 0-3 Komposite aus einer ferroelektrischen Polymermatrix und dispergierten Halbleiterpartikeln wurden 70/30 P(VDF-TrFE) (70 mol% VDF, 30 mol% TrFE, Molekulargewicht 450000 g/mol, Piezotech Arkema, Pierre-Benite Cedex, Frankreich) bzw. (Cd:Zn)S Pulver (<500 nm, Kremer Pigmente, Aichstetten, Deutschland) verwendet. Neben ihrer kommerziellen Verfügbarkeit sprechen vor allem materialspezifische bzw. physikalische Eigenschaften der reinen Ausgangsmaterialien für die Kombination aus P(VDF-TrFE) und (Cd:Zn)S als Kompositmaterial. So unterscheiden sich einerseits die relativen Dielektrizitätskonstanten ϵ_r von 70/30 P(VDF-TrFE) mit 9 bis 12 (laut Herstellerangaben: Piezotech Arkema, Pierre-Benite Cedex, Frankreich) und der (Cd:Zn)S-Partikel, welche im Bereich von 8,5 bis 8,9 liegen,¹²³ nur unwesentlich und andererseits eignet sich (Cd:Zn)S prinzipiell, um dem Komposit photoleitfähige Eigenschaften zu verleihen (Kapitel 2.3.4). Darüber hinaus spielen sowohl die Dichte ρ als auch die spezifische Wärmekapazität c der Ausgangsstoffe in Bezug auf die thermischen Eigenschaften und somit die LMM-Messung (Abschnitt 2.4.2) eine entscheidende Rolle. Aus diesen lassen sich bekanntlich unter Verwendung der Mischungsregel bei den jeweiligen Volumenverhältnissen ρ und c für das jeweilige Komposit abschätzen.¹²⁴ In Anlehnung an Gleichung 2.33 und 2.36 spielt jedoch nur das Produkt aus ρ und c eine entscheidende Rolle. Mit $c = 0,468 \text{ J/g} \cdot \text{K}$ und $c = 0,380 \text{ J/g} \cdot \text{K}$ für ZnS und CdS¹²⁵ sowie deren Dichten $\rho = 4,089 \text{ g/cm}^3$ ¹²⁶ und $\rho = 4,82 \text{ g/cm}^3$ ¹²⁷ ergeben sich für $c \cdot \rho = 1,913 \text{ J/cm}^3 \cdot \text{K}$ bzw. $c \cdot \rho = 1,83 \text{ J/cm}^3 \cdot \text{K}$. Folglich können die Werte für $c \cdot \rho$ der Komposite mit bis zu 15 vol% (Cd:Zn)S um maximal 2 % und somit vernachlässigbar von dem Wert für reines P(VDF-TrFE) mit $1,99 \text{ J/cm}^3 \cdot \text{K}$ ¹²⁸ abweichen.¹²⁴

3.1.2 Parameter zur Erzeugung der Kompositfolien

Um die unterschiedlichen Abhängigkeiten und Einflüsse (optische Anregung, Partikelkonzentration usw.) zu untersuchen, musste eine Vielzahl an Proben angefertigt werden. Diese unterscheiden sich teilweise sowohl in ihrer Partikelkonzentration (0 bis 20 vol% (Cd:Zn)S) als auch in dem Herstellungsprozess der Folien selbst (Lagenanzahl) sowie den Konfigurationen der Goldelektroden. Die genauen Mengenverhältnisse sowie Herstellungsparameter sind Tabelle 1 zu entnehmen. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass der Volumenanteil der Halbleiterpartikel konservativ abgeschätzt wurde, so dass die maximal mögliche Dichte von $\rho = 4.82 \text{ g/cm}^3$ ¹²⁷ für diese sowie für die P(VDF-TrFE)-Matrix $\rho = 1,9 \text{ g/cm}^3$ angenommen wurde.¹²⁸

Tabelle 1: Proben und deren Parameter für die ferroelektrischen Untersuchungen bezogen auf 100 mg P(VDF-TrFE). Die jeweilige Probenbezeichnung PXYM setzt sich zusammen aus: P für Probe gefolgt von der verwendeten Lagenanzahl XL sowie dem Volumenanteil der (Cd:Zn)S-Partikel Y und abschließend einer möglichen probenspezifischen Messmethoden M (Pyro: pyroelektrischer Koeffizient, LIMM: LIMM-Messung, ISO: Isolationsschicht, PA: Photoakustik).

Probenbezeichnung	(Cd:Zn)S [mg]	Volumenanteil (Cd:Zn)S [%]	Lagenanzahl beim Heißpressen	Probindicke [µm]	Au-Frontelektrode		Au-Rückelektrode		Probenhalter
					Dicke [nm]	Ø [mm]	Dicke [nm]	Ø [mm]	
P2L0	0	0	2	33	30	6	60	10	Al-Folie
P2L0,1	0,27	0,1	2	33	30	6	60	10	Al-Folie
P2L1	2,7	1	2	33	30	6	60	10	Al-Folie
P2L5	13	5	2	33	30	6	60	10	Al-Folie
P2L10	27	10	2	33	30	6	60	10	Al-Folie
P2L15	40	15	2	33	30	6	60	10	Al-Folie
P2L20	54	20	2	35	30	6	60	10	Al-Folie
P4L10Pyro	27	10	4	34	30	6	30	8	Al-Folie
P4L10LIMM	27	10	4	34	30	6	30	8	LIMM-Träger
P4L10ISO*	27	10	4	31; total: 47	30	6	30	8	Al-Folie
P4L0PA	0	0	4	34	200	8	-	-	-
P4L0,1PA	0,27	0,1	4	34	200	8	-	-	-
P4L1PA	2,7	1	4	34	200	8	-	-	-
P4L5PA	13	5	4	34	200	8	-	-	-
P4L10PA	27	10	4	34	200	8	-	-	-
P4L15PA	40	15	4	34	200	8	-	-	-

*: bei der Probe P4L10ISO befindet sich zwischen den Elektroden und der Kompositfolie eine elektrische Isolationsschicht (Plastik 70 Schutzlack) mit einer Dicke von jeweils 8 µm.

Allen Proben gemein ist, dass die Ausgangsmenge an Polymer immer 100 mg betrug, welche zunächst in 100 mL Methylethylketon (Carl Roth, Karlsruhe, Deutschland) unter ständigem Magnetrühren von ca. 5 Stunden vollständig aufgelöst wurde. Anschließend wurde gemäß Abb. 3.1 die entsprechende Menge (Cd:Zn)S Pulver abgewogen und mittels eines Ultraschallbades (US-Bad), gefolgt von einem erneuten Magnetrühren bei 50 °C über 3 Stunden, dispergiert. Nach einer abschließenden Ultraschallbehandlung der Dispersion wurde diese in eine Petrischale gegeben und das Lösungsmittel MEK konnte unter einem Abzug abdampfen. Als Ergebnis verblieb in der Petrischale ein Kompositfilm bestehend aus P(VDF-TrFE) und den dispergierten (Cd:Zn)S-Partikeln. Vorwiegend zur Untersuchung des Einflusses der Partikelkonzentration wurden 2 annähernd quadratische, gleich große Streifen aus dem jeweiligen Kompositfilm herausgeschnitten und übereinander in die Pressmatrize einer Heißpresse gelegt. Auf diese Weise konnte garantiert werden, dass die Dicke der Proben durch

den Pressvorgang selber bestimmt wurde, da die beiden Streifen zusammen dicker waren als der durch den Abstandsring garantierte Abstand von ca. 50 μm . Demzufolge war ein thermoplastisches Fließen der Kompositfolien vorgesehen, so dass sich die beiden einzelnen Streifen zu einem einzigen verbinden und die dadurch wirkenden Scherkräfte eine bessere Partikelverteilung bewirken, da sie mögliche Agglomerate aufbrechen können.¹²⁹⁻¹³¹ Um ein Anhaften der gepressten Kompositfilme an den Presswerkzeugen zu verhindern, wurde zwischen diesen und den Kompositstreifen auf jeder Seite eine Aluminiumfolie gelegt, so dass bei den 2-lagigen Proben eine endgültige Dicke von 32 μm entstand (Tabelle 1), da die Aluminiumfolien jeweils ca. 10 μm dick waren. Die Aluminiumfolien konnten anschließend von den Proben abgezogen werden.

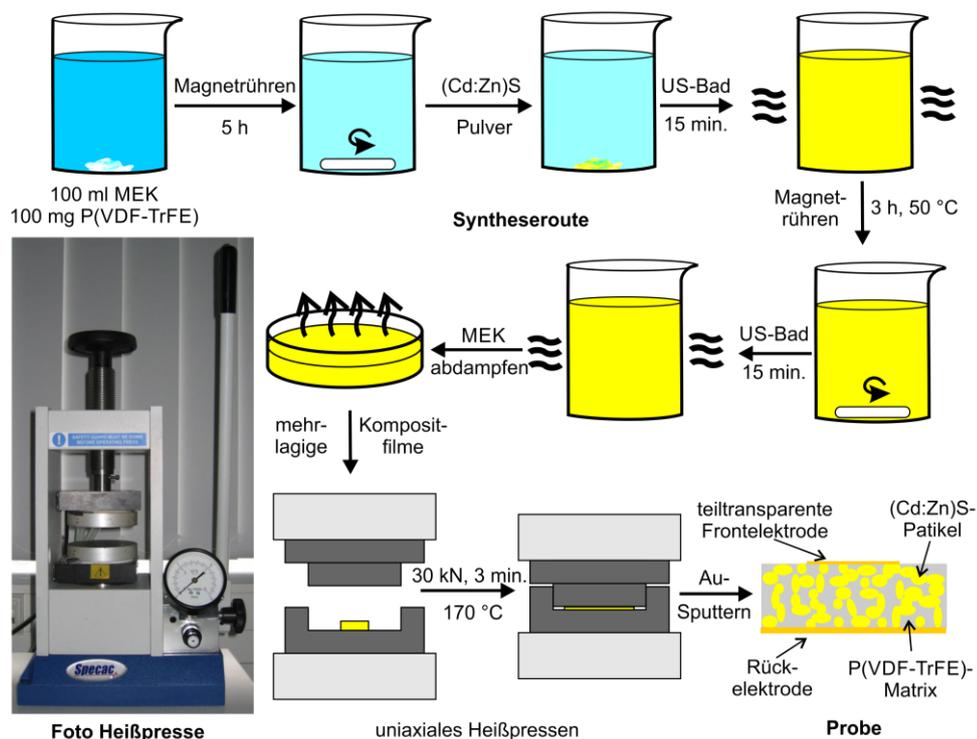


Abb. 3.1: Chronologischer Ablauf der Herstellungsrouten und Foto der uniaxialen Heißpresse.

Wie in den folgenden Kapiteln noch näher beschrieben wird, erwies sich eine Partikelkonzentration von 10 vol% (P2L10) als sehr vielversprechend hinsichtlich des Einflusses einer optischen Anregung auf das ferroelektrische Polarisationsverhalten. Aus diesem Grund wurden zwei weitere Proben (P4L10Pyro und P4L10LIMM) angefertigt, um das Verhalten (Polarisation, Pyrokoeffizient usw.) der Probe über die optische Anregung während der Polarisation hinaus detaillierter zu untersuchen und die zugrunde liegenden Mechanismen basierend auf diesen Ergebnissen (z.B. LIMM) besser zu verstehen. Mit dem Ziel einer noch homogene Durchmischung wurden bei diesen Proben 4 Lagen der annähernd quadratischen Kompositstreifen übereinander gelegt und heiß verpresst. Auch hierbei wurde wieder die Aluminiumfolie verwendet, so dass sich eine finale Dicke von 34 μm einstellte, wobei die

Dickendifferenz von 2 μm zu den vorherigen Proben sicherlich auf die 4-lagige und somit größeren Stapelstärke zurückzuführen ist. Für den Vorgang des uniaxialen Heißpressens wurde eine hydraulische Handpresse mit 2 temperierbaren Heizplatten (Specac-Manual Hydraulic Press 15t mit Heated platens, Specac Ltd, Oprington, Kent, Großbritannien) verwendet (Abb. 3.1 b). Der Pressvorgang wurde bei 170 °C und 30 kN für 3 min. durchgeführt. Anschließend wurden die Proben samt Matrizen der Heißpresse entnommen und abgekühlt. Diese Schritte waren für alle Proben identisch.

3.1.3 Abscheidung der (teiltransparenten) Goldelektrode und Probenfixierung

Abschließend wurden zur elektrischen Kontaktierung Goldelektroden mit Hilfe des „JFC-1200 FINE COATER“ (JEOL, Akishima, Japan) aufgesputtert. Die Verwendung von Gold als Elektrodenmaterial erfolgte aus unterschiedlichen Gründen, die über die Vermeidung der potentiellen Bildung von Fluorwasserstoff durch Aluminiumelektroden hinausgeht.⁸² Des Weiteren ermöglicht Gold nämlich einen homogenen elektrischen Kontakt, da es im Vergleich z.B. zu Aluminium keine störende Oxidschicht aufweist. Dadurch kann es auch andererseits so dünn aufgebracht werden, dass eine gewisse optische Durchlässigkeit (Transparenz) vorliegt, welche eine notwendige Voraussetzung für die optische Anregung während der Polarisation darstellt. Darüber hinaus zeigt gerade Gold im für das Komposit interessanten Wellenlängenbereich um die 500 nm (Kapitel 4.1.2, Abb. 4.4 b)) eine maximale Transmission. Die zur Erstellung dieser Arbeit notwendige Kombination aus elektrischer Leitfähigkeit und optischer Transparenz wurde folglich basierend auf diesen Eigenschaften bei allen relevanten Proben durch das Aufsputtern einer 30 nm dicken Goldschicht mit einem Durchmesser von 6 mm als Frontelektrode realisiert. Die „Schichtstärke“ wurde über die Sputterzeit (10 nm pro 100 s) und der Durchmesser mit Hilfe einer Maske eingestellt. Alle 2-lagigen Proben (Tabelle 1) erhielten eine 60 nm dicke Rückelektrode, ebenfalls aus Gold mit einem Durchmesser von 10 mm. Bei dieser war eine optische Transparenz nicht notwendig, wodurch die doppelte Dicke zu einer erhöhten mechanischen Festigkeit führte und die größere Fläche garantierte, dass ein vollständiger Überlapp der Rückelektrode gegenüber der Frontelektrode gewährleistet ist. Den Proben P4L10Pyro und P4L10LIMM wurde jedoch auch eine 30 nm dicke Rückelektrode mit einem Durchmesser von 8 mm aufgesputtert, so dass weiterführende Untersuchungen vorgenommen werden konnten. Auf diese Weise wurde vor allem im Hinblick auf die angestrebten LIMM-Untersuchungen garantiert, dass sich die beiden Elektroden einerseits vollständig überlappen, andererseits aber auch die thermischen und optischen Eigenschaften beider Elektroden möglichst identisch sind. Eine solche Elektrodenkonfiguration wurde auch für die Probe P4L10ISO verwendet, wobei diese jedoch nicht direkt auf die Kompositoberfläche aufgesputtert wurden, da zuvor eine 8 μm dicke Isolationsschicht (Plastik 70 Schutzlack, CRC Industries Deutschland, Iffezheim, Deutschland) auf beiden Seiten der

Kompositfolie aufgebracht wurde. Unter diesen Bedingungen sollte für die Probe P4L10ISO gewährleistet werden, dass kein direkter elektrischer Kontakt zwischen den Elektroden und der reinen Kompositprobe besteht. Ein Großteil der Proben (Tabelle 1) wurde auf einer Aluminiumfolie fixiert (geklebt), so dass diese als „Probenhalter“ fungieren konnte und ein einfacher Transfer zwischen den einzelnen experimentellen Aufbauten zur Polarisierung und Charakterisierung ermöglicht wurde. Die Probe P4L10LIMM hingegen musste auf einen speziellen LIMM-Träger gehalten werden, so dass diese problemlos in dem LIMM-Aufbau implementiert werden konnte. Für die Proben zur photoakustischen Untersuchung galt dies nicht. Bei diesen lag der Fokus eher darauf, dass sie den Maßen der photoakustischen Zelle (Durchmesser: 8mm) entsprechend angepasst wurden und so optimale Untersuchungsbedingungen gewährleistet werden konnten. Die spezielle Methode der Photoakustik zur Charakterisierung der thermischen Eigenschaften der Kompositproben erforderte „dickere“ Goldelektroden, die mit 200 nm keine optische Transparenz mehr aufwiesen. Sie mussten aber nur einseitig (Frontelektrode) aufgesputtert werden.

3.2 Charakterisierung

Die Proben wurden zunächst mit Hilfe der im Folgenden beschriebenen Methoden einzeln analysiert. Hierzu wurde ein nicht mit Gold beschichteter Bereich abgeschnitten, um die jeweilige Kompositprobe hinsichtlich ihrer (Kristall-)phasen, optischen Transparenz, Morphologie und thermischen Eigenschaften zu charakterisieren.

3.2.1 Attenuated Total Reflection Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (ATR-FTIR)

Die ATR-FTIR zählt zur Infrarot-Spektroskopie im Wellenlängenbereich zwischen 1 μm und 1000 μm bzw. einer Wellenzahl von ca. 12000 cm^{-1} bis 10 cm^{-1} . Das Messprinzip basiert auf der Anregung von molekülspezifischen (Normal-)schwingungen und der damit verbundenen Absorption der eingestrahlten elektromagnetischen Welle für die jeweilige Frequenz. Infolgedessen können die jeweiligen Moleküle, Substanzen oder einzelne Phasen an sich durch spezifische Absorptionspeaks bzw. verschiedene Absorptionsbanden und deren Zuordnung zueinander charakterisiert werden. Dies gilt ebenfalls für Polymere und deren Komposite, hierbei im Besonderen auch für Komposite mit P(VDF-TrFE) als Matrixmaterial. Aus den IR-Spektren können Rückschlüsse auf die kristallinen Phasen der ferroelektrischen Matrix gezogen werden.^{20,105-107,132,133} Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurden mit Hilfe einer ATR-FTIR vorgenommen, welches eine spezielle Methode der FTIR ist. Bei der FTIR wird das IR-Absorptionsspektrum mittels einer Fourier-Analyse aus dem probenspezifischen Interferogramm berechnet. Die Abkürzung ATR steht, wie oben bereits erwähnt, für Attenuated Total Reflection (abgeschwächte Totalreflexion). Diese Spezialmethode der FTIR

eignet sich vor allem für Oberflächenuntersuchungen von Lackschichten, Polymerfilmen und auch Flüssigkeiten. Der Unterschied zur rein auf Transmission basierenden Spektroskopie ist durch die Verwendung eines Lichtwellenleiters gegeben. Dieser kann ein Prisma, eine Faser oder ein spezieller ATR-Kristall, in dem Mehrfachreflexion möglich ist, sein. Die Wechselwirkung zwischen Probe und IR-Strahlung erfolgt nur in dem Bereich, in welchem sich ein evaneszentes Feld (Welle) der IR-Strahlung ausbildet. Die Reichweite liegt im Bereich der verwendeten Wellenlänge. Das in dieser Arbeit benutzte ATR-FTIR Spektrometer (Alpha-P, Bruker, Billerica, MA, USA) verwendet als ATR-Kristall einen Diamanten. Der für P(VDF-TrFE) bereits aus der Literatur bekannte relevante Messbereich von 750 cm^{-1} bis 1450 cm^{-1} ^{105-107,132-134} wurde mit einer Schrittweite von $1,4\text{ cm}^{-1}$ überfahren und die einzelnen Proben nacheinander auf diese Weise charakterisiert.

3.2.2 (Pulver-)Röntgendiffraktometrie

Eine weitere Möglichkeit zur Identifizierung und Charakterisierung kristalliner Phasen sowohl bei organischen als auch bei anorganischen Materialien ist die Röntgendiffraktometrie (XRD). Hierbei entstehen durch die Wechselwirkung der Röntgenstrahlen mit der jeweiligen Kristallstruktur winkelhabhängige Röntgenbeugungsdiagramme. Diese sind nicht nur vom Material abhängig, sondern lassen auch eine Aussage über die vorherrschende Phase bzw. Phasen und deren Verhältnisse zu. Dies gilt insbesondere auch für PVDF und dessen Copolymer P(VDF-TrFE).¹³⁴ So können in Anlehnung an *Tajitsu et al.* aus den XRD-Spektren von P(VDF-TrFE) die jeweiligen Kristallinitäten X_C berechnet werden.⁸⁴ Hierzu wird der charakteristische Peak um $2\theta = 20^\circ$ in zwei Unterpeaks zerlegt.¹⁰¹ Durch das Anfitzen eines kristallinen Peaks C und eines nichtkristallinen Peaks N, welcher die Schulter abbildet, kann die Kristallinität aus dem Flächeninhalt für den kristallinen Bereich C, normiert auf die gesamte Fläche C+N, berechnet werden ($X_C = C / (C+N)$).⁸⁴ In Bezug auf Komposite können mit Hilfe der XRD aber nicht nur die Matrix, sondern auch die dispergierten Partikel charakterisiert werden.^{20,105,132,133} Für diese Arbeit bedeutet dies, dass sich für die Komposite jeweils ein Röntgenbeugungsdiagramm einstellen sollte, welches aus den Diffraktogrammen der einzelnen Bestandteile P(VDF-TrFE) und (Cd:Zn)S zusammengesetzt ist. Die Messungen wurden mittels eines D5000 (Siemens Diffractometer, München, Deutschland) durchgeführt, wobei die CuK_α -Strahlung ($\lambda = 0,15405\text{ nm}$) bei einer Röhrenspannung von 40 kV und einem Strom von 30 mA verwendet wurde. Die Scanrate betrug $0,02^\circ$ pro Sekunde bei einem 2θ - Bereich von 10° bis 60° .

3.2.3 UV-VIS Spektroskopie

Die optischen Eigenschaften der verschiedenen Kompositfilme wurden mit Hilfe der UV-VIS-Transmissionspektroskopie untersucht. Hierbei wurden die reinen Proben ohne

Goldbeschichtung gemessen, um eine maximale Auflösung zu erreichen. Die Transmission der 30 nm dicken Goldschicht wurde separat ermittelt. Zu diesem Zweck wurden Quarzglassubstrate zusätzlich in die Sputteranlage eingeschleust, so dass sich auf diesen auch eine Goldbeschichtung mit der gleichen Dicke einstellte. Der Aufbau der UV-VIS-Transmissionspektroskopie ist in Abb. 3.2 schematisch dargestellt. Um neben dem veränderten Absorptionsverhalten auch dem Einfluss der dispergierten (Cd:Zn)S-Partikel auf das optische Verhalten in Form von Streuung Rechnung zu tragen, wurden die Messungen, wie für Komposite üblich, mit Hilfe einer Ulbrichtkugel (Integrating Sphere IS236A-4, Thorlabs GmbH, New Jersey, USA) durchgeführt.¹³⁵⁻¹³⁷ Wie in Abb. 3.2 dargestellt, wurde hierzu die totale Transmission, bestehend aus diffuser und direkter Transmission, detektiert, denn für den Einfluss der optischen Anregung auf das Polarisationsverhalten innerhalb der Probe spielt primär die absorbierende und eben nicht die streuende Wirkung der Partikel eine entscheidende Rolle. Hierbei gilt es jedoch zu berücksichtigen, dass der Effekt der Streuung auch die Lichtpropagation und somit die potentiell für die Absorption zur Verfügung stehende Lichtmenge in der jeweiligen Schichttiefe beeinflussen kann. Als Strahlungsquelle stand eine 75 W Xenon-Bogenlampe (Tunable Power Arc Illuminator, OBB, Edison, NJ, USA) zur Verfügung, die ein nutzbares Emissionsspektrum im Wellenlängenbereich von 400 nm bis 1050 nm aufweist.

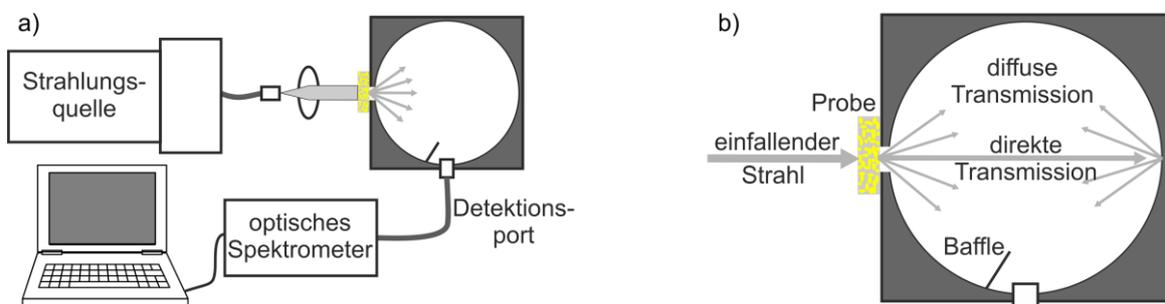


Abb. 3.2: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur UV-VIS Transmission a) insgesamt und b) speziell für die totale Transmission bestehend aus diffuser und direkter Transmission mit Hilfe einer Ulbrichtkugel.

Die gesamte Strahlung mit ihrer spezifischen spektralen Verteilung wurde mittels einer optischen Faser zum Teleskop geführt und durch dieses kollimiert. Zur Bestimmung der totalen Transmission wurden die jeweiligen Proben vor den Eingangsport der Ulbrichtkugel positioniert und an dem gegenüberliegenden Anschluss der Ulbrichtkugel wurde ein Referenzport, welcher mit dem gleichen Material (optisches Polytetrafluorethylen) wie die Innenseite der Ulbrichtkugel beschichtet ist, montiert. Auf diese Weise fand eine Homogenisierung des transmittierten Lichtes statt, welches durch einen um 90° zum Eingangsport versetzten Detektionsports analysiert werden konnte (Abb. 3.2). Das austretende Spektrum wurde unter Verwendung eines weiteren Teleskops auf eine Faser fokussiert, die das

Licht zu einem optischen Spektrometer (Maya2000 Pro, Ocean Optics, Largo, USA) weiterleitete. Unter Berücksichtigung des Dunkelstroms konnte durch die Normierung des transmittierten, probenspezifischen Spektrums auf das reine Spektrum ohne Probe die totale Transmission ermittelt werden. Dies gilt sowohl für die Kompositfilme als auch für die auf dem Quarzsubstratglas abgeschiedene Goldschicht.

3.2.4 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) stellt eine zerstörungsfreie Methode zur Untersuchung und Abbildung der mikroskopischen Morphologie von Proben mit einer Auflösung im Nanometerbereich dar.¹³⁸ Grundlage hierfür ist die Wechselwirkung oberflächennaher Atome mit einem Elektronenstrahl.¹³⁹ Die Abbildung der Oberflächenstruktur entsteht durch das Abrastern der Oberfläche mit diesem Elektronenstrahl, der zuvor mittels elektromagnetischer Linsen geformt und schließlich fokussiert wurde.¹⁴⁰ In der Elektronensäule und der Probenkammer muss als notwendige Voraussetzung ein Hochvakuum herrschen, um eine Wechselwirkung zwischen den Elektronen und den ansonsten vorliegenden Gasmolekülen zu vermeiden. Die Abbildung der Oberflächenmorphologie erfolgt vorwiegend durch die Detektion der Sekundärelektronen (SE), die kurz unter der Oberfläche (ca. 1 nm für Metalle, ca. 10 nm für Isolatoren¹⁴¹) durch inelastische Wechselwirkungen der Probe mit dem Elektronenstrahl ausgelöst werden. Das von der Probe ausgehende Elektronensignal wird global gemessen und mit der Position des Elektronenstrahls zeitlich korreliert. Aus diesem Abgleich des Messsignals der SE und der Position des Fokus des Elektronenstrahles auf der Probe entsteht die zweidimensionale Bildinformation, d.h. die Abbildung der Oberfläche.¹³⁸ Neben den SE lassen sich auch die zurückgestreuten Elektronen des Elektronenstrahles detektieren. Dies ermöglicht im generierten Bild vor allem einen elementspezifischen Kontrast, da der Streuquerschnitt quadratisch von der Kernladungszahl abhängt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde jedoch für die Abbildungen der einzelnen Probenquerschnitte der SE-Detektor des REMs (Helios i600 Nano Lab, FEI Company, Oregon, USA), welches mit einer Beschleunigungsspannung von 2 kV bis 3 kV betrieben wurde, verwendet.

3.2.5 Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Neben der morphologischen Charakterisierung bietet das oben genannte REM durch die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) auch die Möglichkeit der Elementenanalyse. Hierbei wird sich der Effekt zu Nutze gemacht, dass die Bestrahlung der Proben mit hochenergetischen Elektronen, hier speziell im Bereich zwischen 10 keV und 25 keV, eine kontinuierliche sowie charakteristische Röntgenstrahlung zur Folge hat. Letztere wird dadurch hervorgerufen, dass die energiereichen Elektronen des Elektronenstrahles in den Atomen der

Probe Elektronen aus einer der inneren, kernnahen Schalen herausgeschlagen. Ein derartiger Zustand ist jedoch äußerst instabil, so dass diese „Lücke“ sofort durch ein Elektron aus einem energetisch höheren Orbital wieder aufgefüllt wird. Die dabei entstandene Energiedifferenz wird in Form eines Röntgenquants freigesetzt und ist charakteristisch für einen spezifischen Übergang in dem jeweiligen Atom bzw. Element. Demzufolge lässt die Analyse der Energie und der Intensität der entstandenen Röntgenstrahlung eine Aussage über die Zusammensetzung und die Stöchiometrie der untersuchten Probe zu. Der Untergrund des gemessenen EDX-Spektrums wird durch die kontinuierliche Röntgenbremsstrahlung hervorgerufen, welche ihren Ursprung in den durch das Coulomb-Feld der Atomkerne abgebremsten Elektronen hat.

3.2.6 Photoakustik

Wie bereits unter Abschnitt 2.5 erwähnt wurde, spielt vor allem für die Bestimmung des pyroelektrischen bzw. des Polarisations-Profiles die Temperaturleitfähigkeit D der jeweiligen Kompositprobe eine entscheidende Rolle. Dies äußert sich über die thermische Diffusionslänge x_r (Gl. 2.29) und deren direktem Bezug zum pyroelektrischen Polarisationsprofil (Gl. 2.37). Da es sich bei den Kompositfilmen um vergleichsweise dünne Proben handelt, soll die notwendige Untersuchung des Einflusses der (Cd:Zn)S-Partikelkonzentration auf D im Vergleich zur reinen P(VDF-TrFE)-Probe mit Hilfe der Photoakustik erfolgen. Hierbei werden sich die Eigenschaften des nach der RG-Theorie definierten Spezialfalls einer optisch undurchlässigen und thermisch dünnen Probe (Abb. 2.20 a)) zu Nutze gemacht, da für diesen Spezialfall nach Gl. 2.45 die unterschiedlichen optischen Eigenschaften (Streuung, Absorption) der Proben (P4L0PA bis P4L15PA), hervorgerufen durch die verschiedenen Partikelkonzentrationen von 0 vol% bis 15 vol%, keinen Einfluss auf das generierte photoakustische Signal haben. Die SA der verschiedenen Proben wird bei ansonsten gleichen Randbedingungen (Gasart, -volumen, PA-Kammer usw.) allein durch die thermischen Eigenschaften der Unterlage x_r^U , κ^U bestimmt. Um diesen Spezialfall einer optisch undurchlässigen und thermisch dünnen Probe zu generieren, wurden von den Kompositen mit den Partikelkonzentrationen 0, 0,1, 1, 5, 10 und 15 vol% jeweils 34 μm dünne Proben (Tabelle 1) hergestellt.¹²⁴ Diese in ihren Durchmessern auf die Abmaße der photoakustischen Kammer angepassten Proben wurden jeweils mit einer Goldschicht der Dicke $d_{Au} = 200 \text{ nm}$ besputtert. Entsprechend der RG-Theorie erfüllt diese Goldschicht mit einer optischen Eindringtiefe $\alpha_{Au}^{-1} < 200 \text{ nm}$ ¹⁴² und einer großen thermischen Diffusionslänge $x_r^{Au} = \sqrt{2\kappa_G/\omega \cdot \rho_G \cdot c_G}$ ($x_r^{Au} = 160 \mu\text{m}$ bei 1500 Hz und $x_r^{Au} = 90 \mu\text{m}$ bei 4500 Hz mit $c_{Au} = 132 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ ¹⁴³, $\rho_{Au} = 19,3 \text{ g}/\text{cm}^3$ ¹⁴³ und $\kappa_{Au} = 317 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ¹⁴⁴) den Spezialfall einer optisch undurchlässigen und thermisch dünnen Probe ($\alpha^{-1} < d_p$, $d_p < x_r^{Au}$, Abb. 2.20 a)) auf einer thermisch dicken Komposit-Unterlage¹¹⁹, d.h. der jeweiligen Kompositprobe (Abb. 3.3 c)). Nach Gl. 2.45 bezeichnet x_r^{Gas} die thermische Diffusionslänge

des Gases in der PA-Zelle und G ist ein Proportionalitätsfaktor des verwendeten PA-Messaufbaus. Da $x_r^{Gas} = \sqrt{2\kappa_{Gas}/\omega \cdot \rho_{Gas} \cdot c_{Gas}}$ nur von ω abhängig ist, bleibt bei gleicher Frequenz und gleichen Messbedingungen der Faktor $x_r^{Gas} \cdot G$ unabhängig von der jeweiligen Probe konstant. Somit wird bei einer bestimmten Frequenz die SA nur durch die thermischen Eigenschaften der Unterlage, d.h. in diesem speziellen Fall der einzelnen Kompositproben (P4L0PA bis P4L15PA), wie folgt bestimmt¹²⁴:

$$SA \sim \sqrt{\frac{1}{c_p \cdot \rho_p \cdot \kappa_p}} = \frac{1}{c_p \cdot \rho_p} \cdot \sqrt{\frac{1}{D_p}} \quad (3.1)$$

Demzufolge lassen die Ergebnisse der PA-Messungen in Form der einzelnen SA eine Aussage darüber zu, ob die verwendeten Partikelkonzentrationen einen Einfluss auf die Temperaturleitfähigkeit D_p der einzelnen Kompositproben im Vergleich zum reinen P(VDF-TrFE) 70/30 mit $D_p = 1.09 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ ¹²⁸ haben. Eine solch komparative Aussage ist deshalb möglich, da sich $c_p \cdot \rho_p$ auch bei einer (Cd:Zn)S-Konzentration von 15 vol% um weniger als 2 % im Vergleich zu reinem P(VDF-TrFE) 70/30 unterscheidet, wie bereits in Abschnitt 3.1.1 gezeigt wurde. Der spezifische photoakustische Messaufbau wurde in Anlehnung an *Kuhn et. al.* mit Hilfe einer photoakustischen Zelle (PAZ) bestehend aus Quarzglas (Infrasil 301, Heraeus, Deutschland) realisiert.¹⁴⁵ Die Verwendung von Quarzglas sowohl als Einkoppelfenster als auch für die Kammer selber minimiert störende Hintergrundsignale während der photoakustischen Messung, da es ein optisch transparentes Material ist.^{122,146} Diese könnten unter Umständen entstehen, wenn gestreute bzw. reflektierte Strahlung auf die Kammerwand trifft, von dieser absorbiert wird und dies zu einem eigenen photoakustischen Signal führt. Durch die hohe optische Transparenz des verwendeten Quarzglases wird ein solch disruptiver Einfluss unterbunden, da die sekundäre Strahlung die Kammerwand näherungsweise ohne Wechselwirkungsprozesse passiert.¹⁴⁷ Der spezifische Messaufbau ist in Abb. 3.3 a) schematisch dargestellt. Hierbei wurde die modulierte Strahlung einer Laserdiode auf die Oberfläche der mit Gold beschichteten Kompositproben fokussiert. Die Proben wurden innerhalb der gasdichten photoakustischen Zelle auf einem Messingzylinder (Dicke: 4mm, Durchmesser: 8 mm) positioniert, um das Kammervolumen zu minimieren (Abb. 3.3 b)). Infolgedessen steigt die SA rein messtechnisch bedingt an, so dass exaktere photoakustische Messungen möglich sind¹²⁴ Die Laserdiode (LDM-0980-300m-92, Roithner Lasertechnik GmbH, Österreich) wird über einen Controller (LDC 205C und Mount LDM21, Thorlabs GmbH, New Jersey, USA) angesteuert und in seiner Leistung konstant gehalten. Die Strahlung der Laserdiode ist durch eine Wellenlänge von 980 nm mit einer spektralen Halbwertsbreite (FWHM) von 5.5 nm charakterisiert. Da das aktive Medium der Laserdiode ein Halbleiter ist, musste die Temperatur mittels eines Peltier-Elements (Temperatur-Controller, TTC001, Thorlabs GmbH, New Jersey, USA) konstant gehalten

werden, um einen Drift der Wellenlänge zu verhindern. Die mittlere Anregungsleistung betrug 18 mW und wurde für alle Messungen konstant gehalten. Das Strahlprofil auf der Goldschicht hatte eine quadratische Form, mit einer Fläche von 16 mm². Die Modulation der kontinuierlichen Laserstrahlung erfolgte mit Hilfe einer Chopperscheibe (MC 2000, Thorlabs GmbH, New Jersey, USA), indem die Frequenzen $f_1 = 1500$ Hz bzw. $f_2 = 4500$ Hz eingestellt wurden. Unter Berücksichtigung der thermischen Konstanten von reinem P(VDF-TrFE) 70/30 werden durch f_1 die thermischen Eigenschaften der Kompositproben bis zu einer thermischen Diffusionslänge $x_r^P = \sqrt{2D_P/\omega}$ von ca. 5 μm betrachtet. Um sicherzustellen, dass der zusätzliche Messingzylinder das photoakustische Messverfahren nicht durch eine verstärkte Wärmeableitung verfälscht, wurden weitere Messungen bei f_2 vorgenommen. Dies bietet den weiteren Vorteil, dass die SA bei f_2 verglichen mit den SA bei f_1 eine Aussage über die Homogenität der thermischen Eigenschaften der Komposite zulässt, da für f_2 , unter der Annahme der thermischen Konstanten des reinen Polymers die thermische Diffusionslänge x_r^P rund 2,7 μm beträgt. Die durch die modulierte Laserstrahlung generierten periodischen Schallwellen wurden mit Hilfe eines Mikrofon (VEB Mikrofontechnik, Gefell, DDR) in ein elektrisches Signal transferiert. Dieses relativ schwache Mikrofonsignal wurde anschließend gemäß Abb. 3.3 a) in einen Lock-In-Verstärker (Lock-In-Nanovoltmeter Typ 232B, Unipan, Polen) gegeben, so dass sowohl eine Verstärkung als auch eine Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnis erreicht wurde. Das notwendige Referenzsignal konnte direkt an dem Chopper abgegriffen werden. Abschließend wurde das sich ausbildende Lock-In-Signal in Abhängigkeit von der am Lock-In-Verstärker einstellbaren Zeitkonstante mit Hilfe eines Transienten-Recorders (Tektronix 2510) über 60 s aufgenommen.

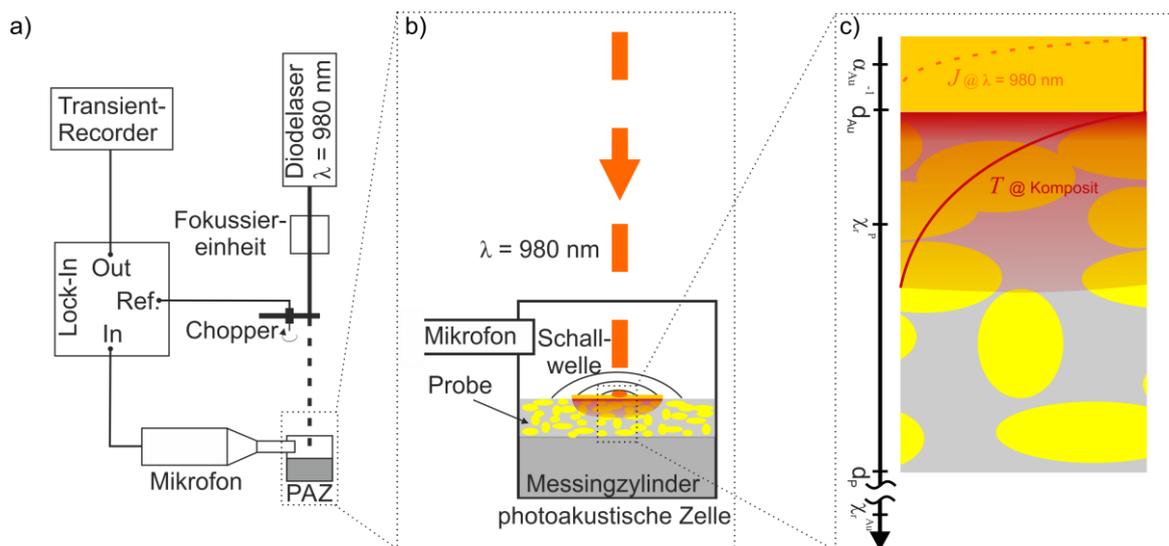


Abb. 3.3: Schematische Darstellung a) des photoakustischen Messplatzes mit b) der PA-Zelle und c) des Spezialfalles einer optisch undurchlässigen und thermisch dünnen Probe (Goldschicht) auf einer thermisch dicken Komposit-Unterlage nach der RG-Theorie.^{119,124}

3.3 Elektrische, ferroelektrische und pyroelektrische Eigenschaften in Abhängigkeit von der optischen Anregung

3.3.1 I-U Kennlinie

Die elektrische Charakterisierung der verschiedenen Kompositproben hinsichtlich ihrer elektrischen Leitfähigkeit (bzw. Widerstand) erfolgte durch die Messung der Strom-Spannungs-Kennlinie (I-U Kennlinie). Hierbei wurden sowohl der Einfluss der (Cd:Zn)S-Partikelkonzentration (P2L0 bis P2L20 in Tabelle 1) als auch die Wirkung der optischen Anregung in Abhängigkeit von ihrer Intensität und teilweise der Wellenlänge auf die elektrischen Eigenschaften der Kompositproben untersucht. Aus Voruntersuchungen war bereits bekannt, dass die Widerstände der relevanten Proben viel größer sind als $1 \text{ M}\Omega$. Durch diese sehr hohen Probenwiderstände war es ausreichend, die Zwei-Punkt-Methode zur Bestimmung des elektrischen Widerstandes zu verwenden. Hierbei werden sowohl die elektrische Spannung, die über die Probe abfällt, als auch der Strom, welcher die Probe durchfließt, über die gleichen Anschlüsse gemessen. Als integrierte Messeinheit wurde zur elektrischen Charakterisierung die Source-Measurement-Unit (SMU) B2901A (Keysight Technologies, Santa Rosa, CA, USA) verwendet. Diese kann Spannungen und Ströme sowohl messen als auch ausgeben. Der Messverlauf erstreckte sich von -200 V bis $+200 \text{ V}$, um abschließend wieder auf -200 V zu sinken. Als optische Anregungsquellen dienten vier verschiedene Leuchtdioden (LED). Um den Einfluss der Partikelkonzentration (P2L0 bis P2L20) in Verbindung mit der optischen Anregung zu untersuchen, wurde eine LED mit einer zentralen Wellenlänge von 460 nm und einer spektralen Halbwertsbreite von 24 nm verwendet. Die optische Leistung auf der Probenoberfläche betrug hierbei $0,2 \text{ mW/mm}^2$. Basierend auf den Ergebnissen zu den elektrischen und ferroelektrischen Eigenschaften der Proben P2L0 bis P2L20 wurden detaillierte Untersuchungen zur Abhängigkeit der I-U Kennlinie von der optischen Anregungsleistung bei den Proben P4L10Pyro und P4L10LIMM vorgenommen. Hierfür war es notwendig, leistungsstärkere LEDs zu verwenden, die in die entsprechenden Versuchsaufbauten implementiert werden konnten. So konnten mit den LEDs: LXML-PE01-0070, LXML-PB01-0023 und LXML-PR01-0500 (LUMILED, Amsterdam, Niederlande) nicht nur größere Intensitäten zur optischen Anregung erzielt werden, sondern auch der Einfluss der verschiedener zentraler Wellenlängen (LXML-PE01-0070: $\lambda = 445 \text{ nm}$ (FWHM = 20 nm), LXML-PB01-0023: $\lambda = 470 \text{ nm}$ (FWHM = 20 nm), LXML-PR01-0500: $\lambda = 505 \text{ nm}$ (FWHM = 30 nm)) auf die Photoleitfähigkeit untersucht werden. Jedoch konnte für die Probe P4L10LIMM mit $J = 8 \text{ mW/mm}^2$ statt $J = 12 \text{ mW/mm}^2$ bei $\lambda = 470 \text{ nm}$ (LXML-PB01-0023) nur eine geringere maximale Ausgangsleistung erreicht werden, da diese Probe für die anstehenden LIMM-Untersuchungen in eine spezielle Leiterplattenanordnung fixiert (geklebt) werden musste. Diese vordefinierte Platine besaß für den LIMM-Messplatz

angepasste elektrische Kontaktstifte, die etwa 6 mm herausstanden (Abb. 3.4 b)), so dass der Abstand zwischen Probenoberfläche und optischer Anregung bei Probe P4L10LIMM größer war als bei P4L10Pyro. Hieraus ergab sich die etwas geringere maximale optische Anregung (gegenüberliegende Seite der Stifte konnte nicht bestrahlt werden, da diese mit Hilfe des Peltier-Elements temperiert wurde). Die elektrische Kontaktierung erfolgte üblicherweise über Kontaktstifte an der Vorderseite und eine leitfähige Aluminiumfolie an der Rückseite. Lediglich bei Probe P4L10LIMM mit ihren vordefinierten Kontaktstiften mussten dünne Kupferdrähte an den Oberflächen der beiden Au-Elektroden mit Silberleitpaste (Schnelltrocknendes Leitsilber G302, Plano GmbH, Wetzlar, Deutschland) fixiert werden, so dass diese wiederum den Kontakt zu den Kontaktstiften der LIMM-Platine herstellten (Abb. 3.4 b). Mit der Verwendung der Silberleitpaste wurde gleichzeitig eine elektrische Kontaktierung garantiert. Die Einstellung der optischen Leistung der LED erfolgte über ein regelbares Netzteil (Laboratory Power Supply PS 2403d, Voltcraft, Wernberg-Köblitz, Deutschland). Vor jeder Messung wurde mit Hilfe eines optischen Leistungsdetektors (S130VC, Thorlabs GmbH, New Jersey, USA) die entsprechende Leistung bei der zentralen Wellenlänge kontrolliert und, wenn erforderlich, durch das Netzteil angepasst. Um eine Übersteuerung des optischen Leistungsdetektors zu verhindern, wurde ein optischer Dichtefilter (NE10A, Thorlabs GmbH, New Jersey, USA) zur Intensitätsabschwächung verwendet, wobei dessen 10 %-ige Transmission bei der Ermittlung der tatsächlichen optischen Leistung berücksichtigt wurde. Die Temperatur, bei welcher die LEDs betrieben wurden, lag bei 25 °C, was durch ein Peltier-Element (Temperatur-Controller, TTC001, Thorlabs GmbH, New Jersey, USA) garantiert wurde. Auf diese Weise konnte sowohl ein Drift der Wellenlänge als auch der Leistung unterbunden werden. Die Proben selbst wurden ebenfalls auf einem Peltier-Element (OEM Peltiermodul Plattenkühler/-heizer, Belektronik GmbH, Freital, Deutschland) montiert, welches auf 25 °C geregelt wurde. Um diese Temperatur auch an der Probe und somit eine gute Abführung der aus der optischen Anregung resultierenden Wärme zu garantieren, wurde optisch transparentes Silikonöl (Silikon Öl B5, Silikon Profis, QUAX GmbH, Oetzberg, Deutschland) verwendet. Der sich so ausbildende Ölfilm zwischen Probenunterseite und dem Peltier-Element gewährleistete eine konstante Temperatur der Probe, unabhängig von der optischen Anregungsintensität. Auf diese Weise konnte ein thermischer Einfluss auf die gemessenen I-U Kennlinien ausgeschlossen werden.

3.3.2 Polarisation

Die ferroelektrischen Eigenschaften der verschiedenen Proben hinsichtlich ihres Polarisationsverhaltens bzw. ihrer Polarisierbarkeit wurden unter anderem mit einem Sawyer-Tower Aufbau (Abb. 3.4 a)) untersucht.¹⁴⁸ In Anlehnung an Eisenmenger et. al.^{30,34} wurden innerhalb dieser Arbeit kleine Feldstärken ($E < 100$ MV/m) verwendet, da vor allem in diesem Bereich injizierte

Ladungsträger eine entscheidende Rolle für die Polarisation der jeweiligen Probe spielen (Abb. 2.15). Basierend auf den dispergierten Halbleiterpartikeln (Cd:Zn)S konnte hierzu explizit die durch optische Anregung zum Teil steuerbare Leitfähigkeit und somit auch die gezielte Beeinflussung der Ladungsträgerinjektion während der Polarisation untersucht werden.

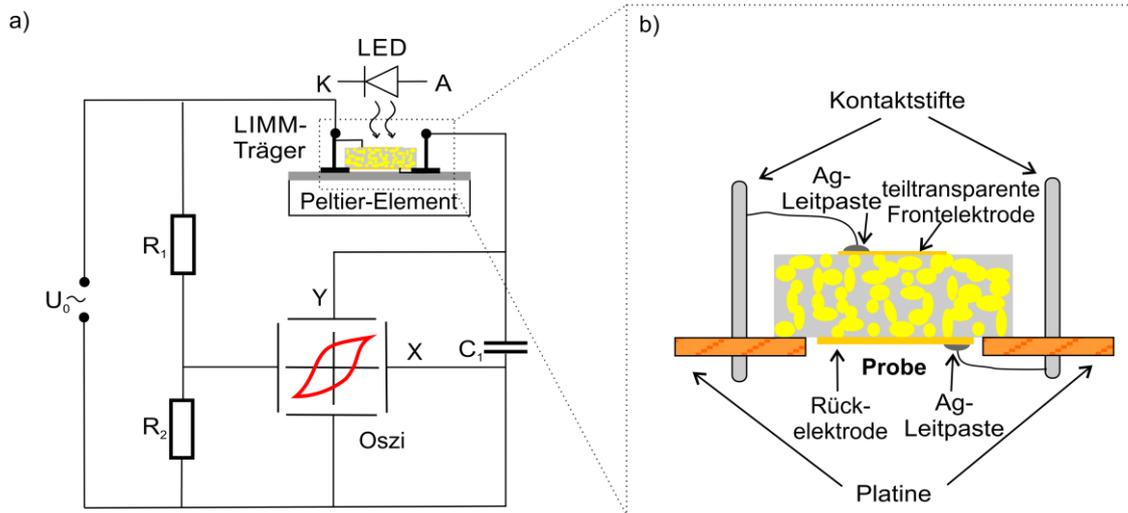


Abb. 3.4: a) Sawyer-Tower Aufbau in Kombination mit einer simultanen optischen Anregung und deren durch b) den LIMM-Träger bedingten notwendigen Abstand zur Probe P4L10LIMM.

Für den in Abb. 3.4 a) schematisch dargestellten Sawyer-Tower Aufbau zur Bestimmung der ferroelektrischen Polarisationshysterese werden sich die Eigenschaften von Kondensatoren zu Nutze gemacht. Die an einem Kondensator anliegende Spannung ist definiert durch den Quotient aus der aufgebracht Ladungsmenge Q und der Kapazität C des Kondensators. Werden Kondensatoren in Reihe geschaltet, so besitzen sie jeweils die gleiche Ladungsmenge. Die Spannung, welche über C_1 und der Probe (C_P) abfällt, entspricht der Spannung, welche an R_1 und R_2 anliegt. Diese beiden Widerstände dienen als Spannungsteiler, so dass die am Eingang X des Oszilloskops (Oszi) anliegende Spannung von Probe und Kondensator (C_1) mit einem Verrechnungsfaktor ($R_2/(R_1 + R_2)$) multipliziert werden muss. In dem verwendeten Aufbau sind diese beiden Widerstände bereits im Spannungsverstärker (Model 609C-6, Trek, New York, USA) implementiert, so dass sich ein Verrechnungsfaktor von $R_2/(R_1 + R_2) = 0,001$ ergibt. Wird die Kapazität des Kondensators (hier $C_1 = 1 \mu\text{F}$) viel größer gewählt als die Probenkapazität, so wird am Oszi-Eingang X in erster Näherung nur die Probenspannung ($U_{C_1} \ll U_P$) unter Berücksichtigung des Verrechnungsfaktors wie folgt gemessen:

$$U_X = \frac{R_2}{R_1 + R_2} \cdot (U_P + U_{C_1}) \approx \frac{R_2}{R_1 + R_2} \cdot U_P = \frac{R_2 \cdot d_1}{R_1 + R_2} \cdot E_P \quad (3.2)$$

Legt man für die Probe als hinreichende Näherung einen Plattenkondensator mit einem Plattenabstand, welcher der Probendicke d_P entspricht, zugrunde, so kann (wie in Gleichung 3.2 dargestellt) aus U_X direkt auf das an der Probe anliegende elektrische Feld E_P

geschlossen werden ($U_P = d_1 \cdot E_P$). Betrachtet man den Y-Eingang des Oszis, so wird hier die Spannung U_{C_1} , welche über den Kondensator abfällt, gemessen. Sie ergibt sich aus dem Produkt der Probenspannung U_P mit dem Quotienten der Probenkapazität C_P zur Kondensatorkapazität C_1 . Da die Probe als Plattenkondensator angesehen werden kann, lassen sich auf diese die Beziehungen $C_P = \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0 \cdot A_P/d_P$ und $E_P = U_P/d_P$ anwenden, wobei A_P der Flächeninhalt des Plattenkondensators und somit die kleinere der sich gegenüberliegenden Elektrodenflächen ist. Folglich gilt unter Berücksichtigung von Gleichung 2.1:

$$U_Y = U_{C_1} = \frac{C_P}{C_1} \cdot U_P = \frac{A_P}{C_1} \cdot D_F \quad (3.3)$$

Unter der Berücksichtigung des dominierenden Anteils der Polarisierung P an der dielektrischen Verschiebung D_F bei Ferroelektrika ($D_F \approx P$) stellt sich für die zu untersuchende Probe folgender Zusammenhang dar:

$$U_Y = \frac{A_P}{C_1} \cdot D_{F,P} \approx \frac{A_P}{C_1} \cdot P_P \quad (3.4)$$

Somit kann von U_Y auf die Polarisierung der Probe P_P geschlossen werden. Kombiniert man beide Eingänge des Oszilloskops, so lässt sich feststellen, dass durch die Sawyer-Tower Schaltung eine Polarisationshysterese (P-E Hysterese) auf dem Oszilloskop generiert wird. Die für die Hysterese notwendige Wechselspannung wurde mit Hilfe eines Funktionsgenerators (Model DS345, Sanford Research Systems, Sunnyvale, USA) mit einer Frequenz von 10 Hz und einer dreiecksförmigen Ausprägung generiert. Dessen Ausgangssignal wurde anschließend von einem Spannungsverstärker erhöht, so dass Peak-to-Peak Spannungen in einem Bereich von 2,4 kV bis 3,8 kV erzeugt und somit auch an den Sawyer-Tower Aufbau bzw. die jeweilige Probe angelegt werden konnten. Auf diese Weise konnte das zeitliche Verhalten der jeweiligen P-E Hysterese online am Oszilloskop überwacht werden. Eine P-E Hysterese wurde erst dann aufgenommen bzw. gemessen, wenn sich ein statischer Zustand der Polarisationshysterese eingestellt hat (i.d.R. bei einer Zyklenzahl größer 50). Die einzelnen Polarisierungen erfolgten jeweils bei 25 °C, wobei die Temperatur, wie in Kapitel 3.3.1 dargestellt, durch die Verwendung eines Peltier-Elements in Kombination mit einem Ölfilm konstant gehalten wurde. Auf diese Weise konnte ein möglicher thermischer Einfluss durch die optische Anregung während der Polarisierung ausgeschlossen werden, was durch temperaturabhängige Polarisationsuntersuchungen bestätigt wurde (Anhang: Abb. A.1). Als Strahlungsquellen dienten ebenfalls die bereits in Kapitel 3.3.1 erwähnten LEDs mit den zentralen Wellenlängen bei 460 nm bzw. 470 nm. Der untersuchte Einfluss der optischen Anregungsintensitäten auf das Polarisationsverhalten der verschiedenen Proben sowie deren Kontrolle verhält sich äquivalent zu den in Kapitel 3.3.1 dargestellten Messregimen. Dies gilt auch für die Einschränkungen der optischen Anregungsintensität bei Probe P4L10LIMM, die durch den LIMM-Träger (Abb. 3.4 b)) hervorgerufen wird.

3.3.3 Pyroelektrischer Koeffizient

Zur Bestimmung des pyroelektrischen Koeffizienten wurde die in Kapitel 2.4.1 beschriebene Methode der harmonischen thermischen Anregung verwendet. Auf diese Weise sollten nicht nur die Ergebnisse der Polarisationsuntersuchungen (Sawyer-Tower) qualitativ bestätigt werden,^{124,149} da diese eventuell durch parasitäre Leckströme (Photostrom) verfälscht sein können, sondern es wurden auch die tatsächlichen, quantitativen pyroelektrischen Koeffizienten der gesamten Proben gemessen. Mit Hilfe dieser Absolutwerte ist es prinzipiell möglich, eine potentielle Korrelation zwischen der remanenten Polarisation und dem pyroelektrischen Koeffizienten herzustellen. Untersucht wurden hierbei, basierend auf den zuvor vorgenommenen Polarisationsuntersuchungen (P-E Hysteresen), die verschiedenen Einflüsse: Stärke der maximalen Polarisationsspannung (Peak-to-Peak), Partikelkonzentration und Intensität der optischen Anregung während der Polarisation. Darüber hinaus wurde auch das zeitliche Verhalten des pyroelektrischen Koeffizienten nach der Polarisation aufgenommen, so dass Effekte, welche nach der Polarisation auftreten, betrachtet werden konnten. Wie in Abb. 3.5 a) schematisch dargestellt ist, wurde der bestehende Aufbau um die Möglichkeit der optischen Anregung während der pyroelektrischen Messung erweitert. Auf diese Weise konnte nicht nur der Einfluss der optischen Anregungsintensität, sondern auch der Wellenlänge auf den pyroelektrischen Koeffizienten untersucht werden, da gleichsam zur Bestimmung der I-U Kennlinien (Kapitel 3.3.1) die 3 verschiedenen LEDs: LXML-PE01-0070, LXML-PB01-0023 und LXML-PR01-0500 verwendet wurden. Die Untersuchungen fanden mit $f = 23,5$ mHz und der Temperaturamplitude $T_{\sim} = 1$ K bei einer sinusförmigen Temperaturmodulation $[T_m(t) = T_0 + T_{\sim} \cdot \sin(2\pi f t)]$ der zentralen Temperatur $T_0 = 28$ °C statt. Die Modulation der Temperatur selbst wurde über ein Peltier-Element (TEC1-12706, Roßmann Electronic GmbH, Dießen am Ammersee, Deutschland) realisiert, welches mit Hilfe eines Proportional-Integral-Differential (PID)-Reglers angesteuert wurde.²² Der daraufhin gemessene (pyroelektrische) Strom wurde anschließend durch einen Strom-Spannungswandler (Digital Electrometer 616, Keithley, Ohio, USA) verstärkt. Anschließend wurden sowohl die Anteile des detektierten Stromes, welche im Hinblick auf $T_m(t)$ um 90° phasenverschoben (d.h. in Phase mit der zeitlichen Ableitung $dT_m(t)/dt$) waren, als auch diejenigen, die phasengleich auftraten mit einem (digitalen) Lock-In-Verstärker bestimmt. Auf diese Weise konnten, wie bereits im Kapitel 2.4.1 erwähnt, der Realteil als tatsächlicher pyroelektrischer Strom und der Imaginärteil (z.B. durch TSC) gemessen werden. Die Auswertung und somit die Berechnung des pyroelektrischen Koeffizienten bei $f = 23.5$ mHz erfolgte unter Berücksichtigung der tatsächlich gemessenen Temperaturamplitude und des Flächeninhaltes der Probe mit Hilfe einer in der Arbeitsgruppe von Ploss *et al* geschriebenen Software.¹⁵⁰ Um eine homogene Temperaturmodulation der gesamten Probe während der Messung zu gewährleisten, wurde

auch hier vor jeder Messung ein Silikonölfilm (Silikon Öl B5) aufgetragen. Dieser verhindert zusätzlich Lufteinschlüsse und garantiert so einen störungsfreien thermischen Kontakt. Darüber hinaus erlaubt seine Transparenz zwischen $\lambda = 200$ nm und 1000 nm wiederum die optische Anregung während der pyroelektrischen Messung.

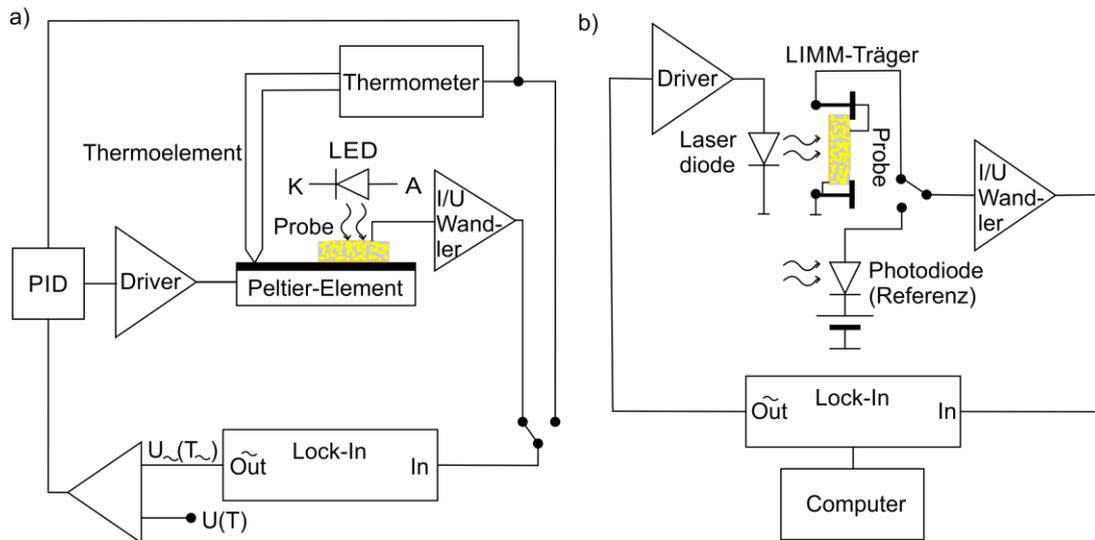


Abb. 3.5: Schematische Darstellung der experimentellen Aufbauten zur Bestimmung a) des pyroelektrischen Koeffizienten mit der Möglichkeit zur simultanen optischen Anregung und b) des pyroelektrischen Tiefenprofils (Polarisationsprofil, LIMM-Messung).

3.4 Pyroelektrisches Tiefenprofil mittels LIMM-Messung

Um ein tieferes Verständnis über den Mechanismus des Polungsprozesses von ferroelektrischen Materialien zu erhalten, existiert eine Reihe an zerstörungsfreien Messmethoden zur Ermittlung der räumlichen Verteilung der Polarisation. Im Speziellen wurde in dieser Arbeit die in Abschnitt 2.4.2 theoretisch erklärte LIMM-Methode verwendet, um das Polarisationsprofil qualitativ zu ermitteln. Hierzu wurde der in Abb. 3.5 b) schematisch dargestellte experimentelle Aufbau der LIMM-Methode genutzt, um zunächst das Tiefenprofil des lokalen pyroelektrischen Koeffizienten und somit auch das räumliche Polarisationsprofil über die Dicke der Probe in Abhängigkeit der Polarisationsbedingungen zu bestimmen.^{112,113,115,151} Hierzu wurde die auf dem LIMM-Träger fixierte Probe P4L10LIMM (Abb. 3.4 b)) mit Hilfe einer Laserdiode (IQ 1A55/6499, Laser Components GmbH, Olching, Deutschland) mit der Wellenlänge $\lambda = 685$ nm bestrahlt, wobei deren eingestellte Leistungsamplitude von ca. 18 mW bei einem 3 mm großen Strahldurchmesser in einem Frequenzbereich zwischen 10 Hz und $10,4 \cdot 10^5$ Hz sinusförmig moduliert wurde. Dies fand für beide Seiten der Probe statt, so dass ein pyroelektrisches Tiefenprofil (qualitativ) über die gesamte Probe ermittelt werden konnte.¹¹² Die Justage der Laserstrahlung erfolgte in der Form, dass die Elektrodenoberflächen jeweils zentrisch beleuchtet wurden. Auf diese Weise generierte die modulierte, absorbierte optische Leistung in den Elektroden eine thermische Welle, welche in die Kompositprobe

eindringt. Gemäß Gl. 2.29 sinkt die Eindringtiefe dieser thermischen Welle bzw. die thermische Diffusionslänge x_r mit steigender Frequenz. Basierend auf dem pyroelektrischen Effekt verursacht die lokale Temperatur eine pyroelektrische Respons, welche nach Gl. 2.31 in Form einer Faltung aus dem Tiefenprofil des pyroelektrischen Koeffizienten $p(x)$ und dem Temperaturprofil $\Delta T_{\sim}(x, t)$ über die Probendicke dargestellt werden kann. In Anlehnung an Abschnitt 2.4.2 kann durch die Messung des frequenzabhängigen pyroelektrischen Stromes I_{\sim} eine Abschätzung von $p(x)$ und somit auch des Polarisationsprofils über die Dicke $P(x)$ erfolgen. Hierzu wurde I_{\sim} zwischen Ground- und Topielektrode mit einem phasensensitiven Lock-In-Verstärker gemessen. Da der integrale pyroelektrische Koeffizient eines gesamten Komposites bereits an Probe P4L10Pyro mit Hilfe des in Abschnitt 3.3.3 beschriebenen experimentellen Aufbaus ermittelt wurde, waren für die Probe P4L10LIMM nur qualitative Untersuchungen des pyroelektrischen Tiefenprofils und somit des Polarisationsprofils vorgesehen. Darüber hinaus würde eine quantitative Bestimmung entweder die Kenntnis der Absorptionsquote η der Elektrode oder die direkte Messung der transienten Temperatur ΔT_{\sim} voraussetzen. Letzteres könnte rein messtechnisch realisiert werden, hätte jedoch weitere elektrische Kontaktierungen zwischen dem LIMM-Träger und der aufgesputterten Probenelektrode mit Hilfe von Silberleitpaste zur Folge. Dies jedoch würde zu Abschattungseffekten bei der optischen Anregung während der Polarisation führen, was wiederum sowohl die Polarisations- als auch die LIMM-Untersuchungen verfälschen würde, da der tatsächlich optisch angeregte Bereich nicht genau verifiziert werden kann. Aus diesen Gründen wurde auf eine Bestimmung des absoluten pyroelektrischen Tiefenprofils verzichtet. Da für die verschiedenen Polarisationschritte sowohl die Probe selbst (bzw. die Elektroden) und somit deren Absorptionskoeffizient als auch die Positionierung der Probe im experimentellen Aufbau (Abb. 3.5 b)) identisch waren, sind vergleichende Aussagen über den Einfluss der optischen Anregungsintensität auf das Polarisationsprofil prinzipiell möglich. Dennoch ist gemäß Abschnitt 2.4.2 die Kenntnis der frequenzabhängigen thermischen Diffusionslänge x_r (Gl. 2.29) und somit der Temperaturleitfähigkeit D der verwendeten Kompositprobe P4L10LIMM aufgrund der Anwendung der Abtastfunktion (Gleichung 2.38) zur Ermittlung des Näherungswertes von $p(x)$ an der Stelle $x = x_r$ erforderlich.¹¹² Diesbezüglich fanden die in Abschnitt 3.2.6 dargestellten photoakustischen Untersuchungen statt, um den Einfluss der (Cd:Zn)S-Partikel auf die thermischen Eigenschaften der Komposite zu verifizieren. Basierend auf diesen Ergebnissen in Kombination mit der Mischungsregel für c und ρ (Abschnitt 3.1.1) können Aussagen darüber getroffen werden, ob die bereits in den Berechnungsalgorithmus implementierten thermischen Kennwerte (wie z.B. die Temperaturleitfähigkeit D) von reinem P(VDF-TrFE) zur Ermittlung des pyroelektrischen Tiefenprofils Anwendung finden können.

4. Ergebnisse

Die verschiedenen Kompositproben, bestehend aus einer 70/30 P(VDF-TrFE) Matrix und dispergierten (Cd:Zn)S-Partikeln, sind mit ihren unterschiedlichen Ausprägungen hinsichtlich Volumenanteil, Probendicke, Elektrodenparameter usw. in Tabelle 1 aufgelistet. Mit Hilfe dieser gepressten Kompositfolien konnten die in Kapitel 3 beschriebenen Experimente durchgeführt werden, was zu den im Folgenden dargestellten Ergebnissen führte. Hierbei sei erwähnt, dass die von der Herstellungsrouten abhängige Spreizung der Homogenität der Partikelverteilung zur Folge hatte, dass die Proben trotz gleichen Partikelgehaltes unterschiedliche elektrische sowie ferroelektrische Eigenschaften vor allem auch unter optischen Anregungsbedingungen aufwiesen. Aus diesem Grund sind zwar im Hinblick auf den Partikelgehalt Trends eindeutig zu erkennen, quantitative Fehleraussagen in Bezug auf den Einfluss der Partikelkonzentration waren jedoch unter Berücksichtigung der statistischen Absicherung in Anbetracht der Vielzahl an untersuchten Parametern nicht möglich. Dies gilt jedoch nicht im Hinblick auf die Fehlerbetrachtung der jeweiligen Probe für sich genommen, da hier die elektrischen, ferroelektrischen und pyroelektrischen Eigenschaften quantitativ gesehen jeweils eindeutig waren.

4.1 Kompositfolien

4.1.1 Mikrostruktur

In Abb. 4.1 sind die REM-Aufnahmen verschiedener Querschnitte der P(VDF-TrFE)-Kompositfolien (P2L1, P2L10, P2L20) mit den (Cd:Zn)S-Partikelkonzentrationen von 1 vol% (Abb. 4.1 a)) über 10 vol% (Abb. 4.1 b)) bis zu 20 vol% (Abb. 4.1 c, d)) dargestellt. Aus diesen wird ersichtlich, dass die Oberfläche des Querschnittes der Probe P2L1 sehr homogen und einheitlich ist. Eine ähnliche Morphologie der Mikrostruktur kann vor allem im oberen Bereich der Probe mit 10 vol% (Cd:Zn)S beobachtet werden. Der überwiegende Anteil dieser Kompositfolien ist jedoch durch eine erhöhte Rauigkeit und Heterogenität charakterisiert. Diese resultiert sowohl aus verschiedenen Bruchstücken als auch aus Agglomeraten der einzelnen Partikel. Eine solche Neigung zur Bildung von Agglomeraten ist mit der Erhöhung der Partikelkonzentration wesentlich stärker ausgeprägt, wie an Probe P2L20 mit 20 vol% (Abb. 4.1 c, d)) gezeigt werden konnte. Dies kann unter Umständen soweit reichen, dass die Partikel bzw. deren Agglomerate Netzwerke ausbilden, die die gesamte Probendicke (vom einen zum anderen Ende) zumindest lokal durchdringen können (Abb. 4.1 c)). In einem solchen Fall kann man nicht mehr von einem 0-3 Komposit sprechen.

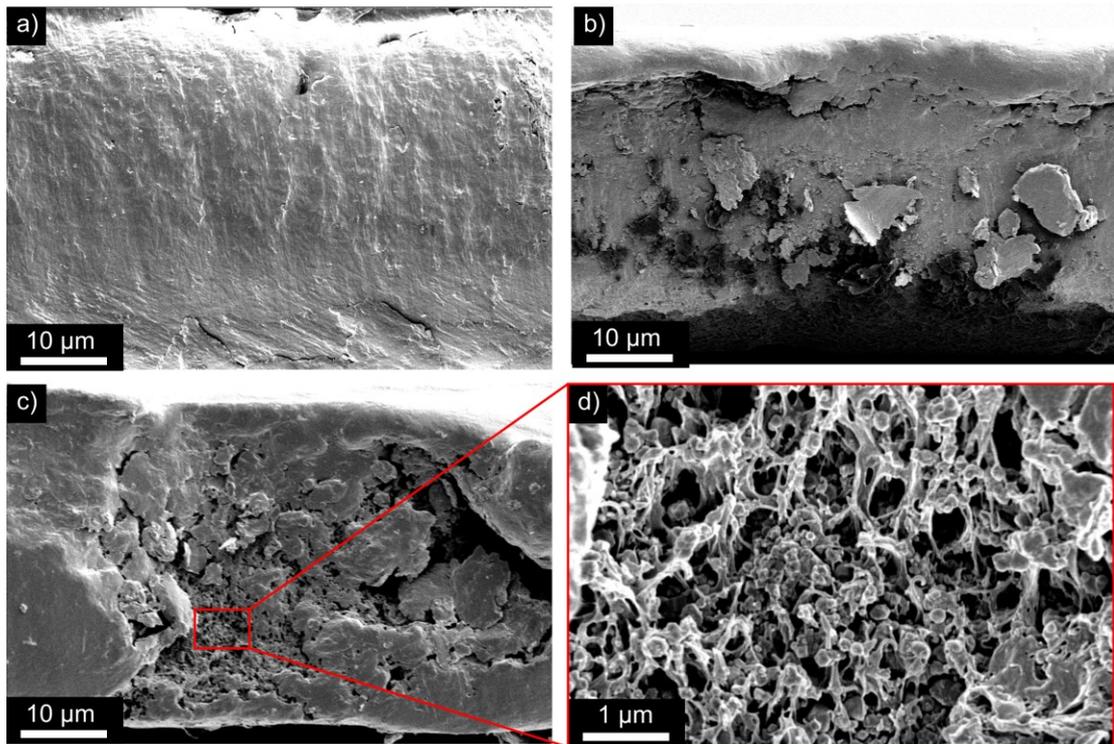


Abb. 4.1: REM-Aufnahmen der Querschnitte der Kompositproben a) P2L1, b) P2L10 und c,d) P2L20 mit einer (Cd:Zn)S-Partikelkonzentration von 1 vol%, 10 vol% bzw. 20 vol%.¹⁴⁹

Ergänzend zu den REM-Aufnahmen wurde das Vorliegen der (Cd:Zn)S-Partikel in den Kompositen mit Hilfe von EDX-Aufnahmen bestätigt. So ist in Abb. 4.2 a) eine REM-Aufnahme der Probe P2L10 stellvertretend für die weiteren Kompositproben gezeigt. Die korrespondierenden EDX-Mappings zeigen einerseits den Fluoranteil als Bestandteil der P(VDF-TrFE)-Polymermatrix (Abb. 4.2 b)) und andererseits den Schwefelanteil als Element der dispergierten (Cd:Zn)S-Partikel (Abb. 4.2 c)) an. Aus diesen Aufnahmen wird nicht nur die Neigung zur Agglomeration der Partikel deutlich, sondern auch, dass die morphologische Zuordnung der Bereiche zu den jeweiligen Phasen ((Cd:Zn)S im Zentrum von Abb. 4.2 a) und P(VDF-TrFE) drum herum) zutrifft.

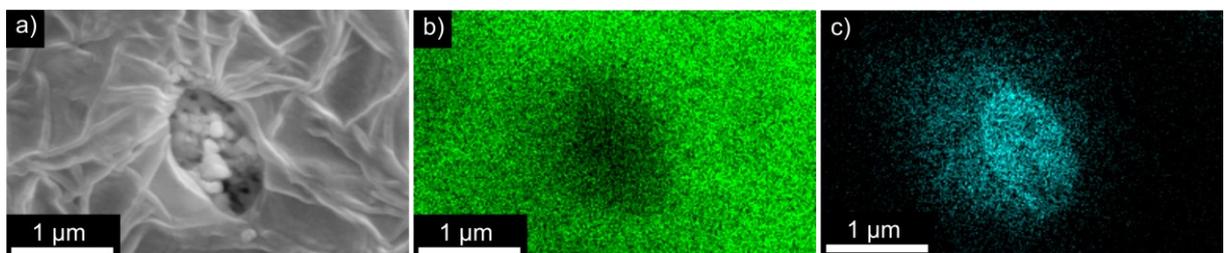


Abb. 4.2: a) REM-Aufnahme der Probe P2L10 mit den korrespondierenden EDX-Analysen dieses Bereiches hinsichtlich b) Fluor bzw. c) Schwefel.

In Abb. 4.3 a) sind die ATR-FTIR Spektren der Kompositfilme mit einer Partikelkonzentration von 0 vol% bis 20 vol% dargestellt. Der Einfluss der (Cd:Zn)S-Partikel auf die Originalspektren kann vernachlässigt werden. Zwar weist auch das reine (Cd:Zn)S-Pulver zwischen 1050 cm^{-1} und 1150 cm^{-1} einen breiten Absorptionspeak auf, welcher jedoch im Vergleich zu den Kompositproben sehr gering ausfällt (Anhang: Abb. A.2) und darüber hinaus in einem Wellenzahlbereich liegt, der für P(VDF-TrFE) eher unspezifisch ist. Des Weiteren kann davon ausgegangen werden, dass der Signalanteil in einer Kompositprobe, welcher durch die (Cd:Zn)S-Pulver hervorgerufen wird, noch niedriger ausfällt als bei reinem Pulver. Aus Abb. 4.3 a) wird vor allem im Hinblick auf die für die β -Phase spezifischen Peaks deutlich, dass alle Spektren einen ähnlichen Verlauf in der Form aufweisen, dass sowohl die Lage der verschiedenen Maxima als auch deren relativen Verhältnisse untereinander für die betrachteten Proben nahezu identisch sind. Darüber hinaus lassen die Peaks in den Bereichen um 840 cm^{-1} , 878 cm^{-1} , 1167 cm^{-1} , 1288 cm^{-1} und 1400 cm^{-1} den Schluss zu, dass eine β -Phase in der P(VDF-TrFE)-Polymermatrix vorliegen muss.^{105-107,132-134} Das nahezu identische Verhalten aller gemessenen Proben in Verbindung mit der Tatsache, dass das reine (Cd:Zn)S-Pulver kein spezifisches ATR-FTIR-Spektrum aufweist, deutet darauf hin, dass die dispergierten (Cd:Zn)S-Partikel einen vernachlässigbaren bis gar keinen Einfluss auf die molekulare Struktur der Filme und somit der internen Struktur der P(VDF-TrFE)-Matrix ausüben.^{20,133}

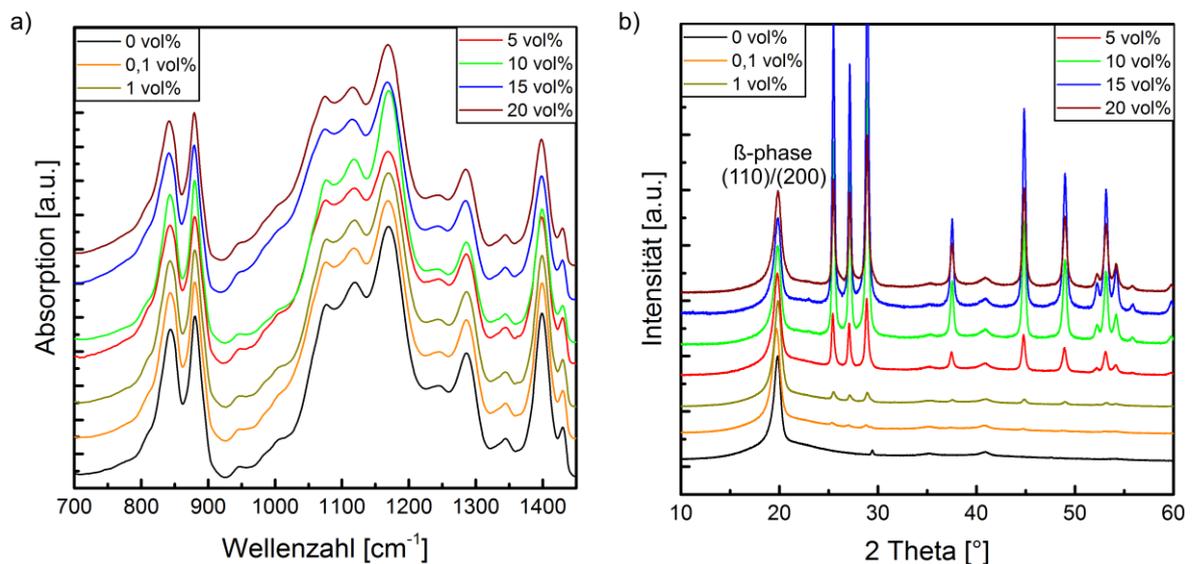


Abb. 4.3: a) ATR-FTIR Spektren und b) XRD-Spektren der Proben P2L0, P2L0,1, P2L1, P2L5, P2L10, P2L15 und P2L20.

Diese Annahme wird durch die entsprechenden XRD-Spektren, welche in Abb. 4.3 b) dargestellt sind, bestätigt. Sie weisen verschiedene, charakteristische Reflexe auf, die die Ausbildung der polaren Phase innerhalb der ferroelektrischen Matrix bestätigen. So ist in den XRD-Spektren nicht nur der für die β -Phase charakteristische Reflex bei ca. $2\theta = 19,9^\circ$, welcher

aus dem Überlapp der Reflexe der (110) und (200) Ebenen resultiert, sehr deutlich ausgeprägt,^{20,105,132,134} sondern es sind auch die schwächeren Reflexe bei $2\theta = 35,5^\circ$ und $2\theta = 40,9^\circ$ der (001) bzw. (201, 111) Ebenen der β -Phase zu erkennen.¹⁵² Mit steigender Partikelkonzentration treten innerhalb der XRD-Spektren die für kristallines (Cd:Zn)S charakteristischen Reflexe immer stärker in Erscheinung.¹⁵³ Da diese jedoch keinen Überlapp mit dem (110/200)-Peak der β -Phase der Polymermatrix aufweisen, welcher für alle XRD-Spektren (Abb. 4.3 b)) einen ähnlichen Verlauf zeigt, kann die Kristallinität der jeweiligen Polymermatrix X_C mit der in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Methode nach *Tajitsu et al.* berechnet werden.⁸⁴ So ergibt sich für alle Proben durch die Auswertung der Flächeninhalte unter den Fitfunktionen eine Kristallinität der P(VDF-TrFE)-Matrix, die mit $X_C = 75\%$ abgeschätzt werden kann¹²⁴ (Anhang: Abb. A.3). Es lässt sich folglich feststellen, dass die Charakterisierungen mittels REM, EDX, ATR-FTIR und XRD den Schluss zulassen, dass die dispergierten (Cd:Zn)S-Partikel als zusätzliche, separate Phase innerhalb des Komposites vorliegen und einen vernachlässigbaren Einfluss auf die innere kristalline sowie amorphe Struktur der teilkristallinen P(VDF-TrFE)-Matrix haben.

4.1.2 Optische Eigenschaften

Die Transmission reiner Kompositproben ohne Goldelektroden sind in den UV-VIS Spektren in Abb. 4.4 a) für verschiedene Partikelkonzentrationen dargestellt. Hierbei weist das reine P(VDF-TrFE) fast über den gesamten Wellenlängenbereich (400 nm – 1050 nm) eine Transmission größer als 90 % auf. Die Abweichungen von der totalen Transmission können sowohl auf die Reflexion an beiden Grenzflächen als auch auf Streueffekte zurückgeführt werden. Letztere bieten auch einen Erklärungsansatz für die leicht sinkende Transmission des reinen P(VDF-TrFE) bei kürzeren Wellenlängen, da das teilkristalline P(VDF-TrFE) selbst als eine Art „intrinsisches Sub-Komposit“ aufgefasst werden kann. So führen innerhalb des reinen Polymers die kristallinen Bereiche umgeben von einer amorphen Matrix selbst zu Streueffekten, die in Abhängigkeit von den Strukturgrößen und dem Grad der Kristallinität mit sinkender Wellenlänge zunehmen und somit die Transmission verringern¹⁵⁴ Für die Kompositproben lässt sich feststellen, dass die Transmission über das gesamte Wellenlängenspektrum mit zunehmender Partikelkonzentration sinkt. Für den Wellenlängenbereich über 510 nm kann dies wiederum mit Hilfe der anwachsenden Streuung, diesmal jedoch vorwiegend durch die (Cd:Zn)S-Partikel und somit einer dritten Phase im Komposit, erklärt werden. Hierbei steigt die Streuung mit sinkender Wellenlänge und bewirkt den relativ gleichmäßigen Abfall der Transmission bis ca. 510 nm.¹³⁷ Eine Ausnahme dieses Trends bildet die Probe 2PL20, die mit ihrem Partikelanteil von 20 vol% eine etwas erhöhte Transmission in diesem Wellenlängenbereich (510 nm – 1050 nm) aufweist als die niedriger konzentrierte Probe 2PL15 mit 15 vol% Partikelanteil. Dieses Verhalten kann unter

Berücksichtigung der in Abschnitt 4.1.1 charakterisierten Mikrostruktur erklärt werden, die bei der Kompositfolie 2PL20 durch die Ausbildung von Agglomeraten bzw. Netzwerken geprägt ist (Abb. 4.1 c, d)). Somit wird die Anzahl der Streuzentren innerhalb der Probe reduziert und demzufolge auch die gesamte Streuwirkung selbst, was zu einer erhöhten Transmission der Probe 2PL20 für Licht mit $\lambda \geq 490$ nm führt.¹²⁴

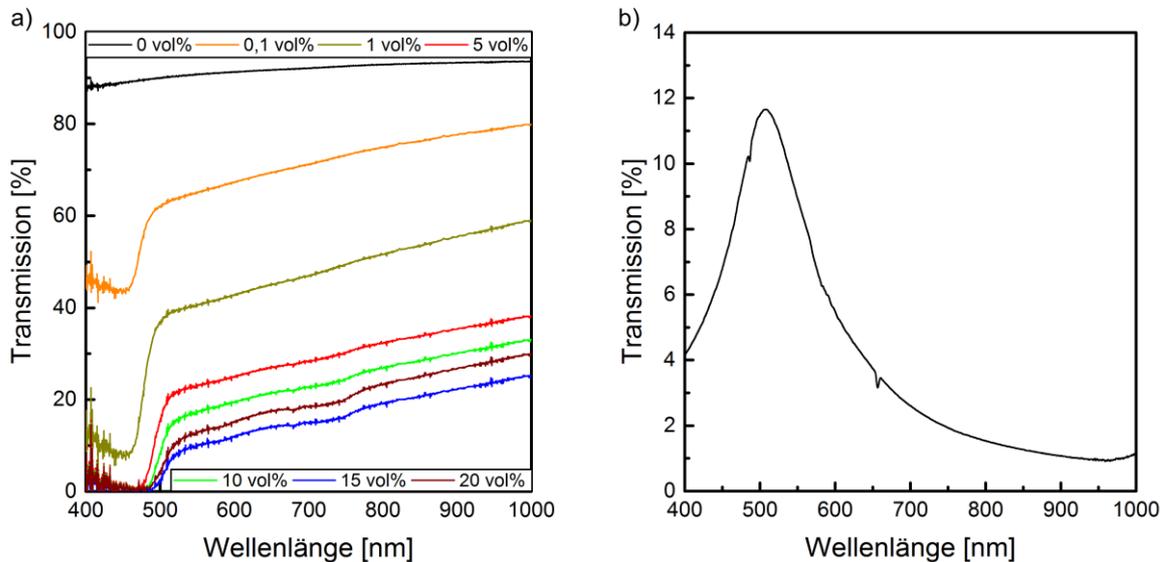


Abb. 4.4: UV-VIS Transmissionsspektren der a) reinen Kompositproben P2L0, P2L0,1, P2L1, P2L5, P2L10, P2L15 und P2L20 ohne Goldelektrode und b) der 30 nm dicken Goldschicht auf Quarzglas.

Aus Abb. 4.4 a) wird auch deutlich, dass alle P(VDF-TrFE) Kompositfilme, die (Cd:Zn)S-Partikel beinhalten, durch einen relativ scharfen Abfall der Transmission im Wellenlängenbereich $\lambda \leq 510$ nm charakterisiert sind. Dieses optische Verhalten ist auf die Halbleitereigenschaften und somit die Höhe der Bandlücke der (Cd:Zn)S-Partikel zurückzuführen. Demnach reicht die Photonenenergie ab diesem spektralen Bereich aus, um die Bandlücke zu überwinden und folglich eine optische Anregung der (Cd:Zn)S-Partikel in Form von freien Ladungsträgern, Elektronen im Leitungsband und Löchern im Valenzband zu erreichen.¹⁵⁵ Für die untersuchten Proben mit einer Partikelkonzentration ≥ 5 vol% hat dies im Wellenlängenbereich $\lambda \leq 490$ nm eine verschwindend geringe Transmission und somit eine maximale Absorption bzw. optische Anregung zur Folge. Da jedoch die Untersuchungen der Wirkung einer optischen Anregung auf verschiedene Eigenschaften der ferroelektrischen Komposite eine teiltransparente Elektrode voraussetzt, wurde auch ein UV-VIS-Spektrum der reinen 30 nm dicken Goldelektrode aufgenommen (Abb. 4.4 b)). Dabei zeigt sich, dass die Goldelektrode gemäß *Axelevitch et al.*¹⁴² genau in dem für die optische Anregung der (Cd:Zn)S-Partikel interessanten Wellenlängenbereich zwischen 450 nm und 550 nm eine maximale Transmission aufweist. (An dieser Stelle sei deshalb nochmals darauf hingewiesen, dass die

Verwendung sehr dünner Goldschichten als Elektrodenmaterial eine bewusste Entscheidung vor dem Hintergrund der notwendigen elektrischen Leitfähigkeit, der spektralen Lage des Transmissionsmaximums in Kombination mit der optischen Anregung der (Cd:Zn)S-Partikel sowie eines chemisch inerten Verhaltens war.)

4.1.3 Thermische Eigenschaften

Unter Berücksichtigung der in Abschnitt 3.1.1 dargestellten vernachlässigbaren Variation der Kompositeigenschaften in Form des Parameters $c \cdot \rho$ durch die dispergierten (Cd:Zn)S-Partikel wurde mit Hilfe der Photoakustik der relative Einfluss der Partikelkonzentration auf die Temperaturleitfähigkeit D_P der einzelnen Kompositproben im Vergleich zum reinen 70/30 P(VDF-TrFE) untersucht (Gl. 3.1).

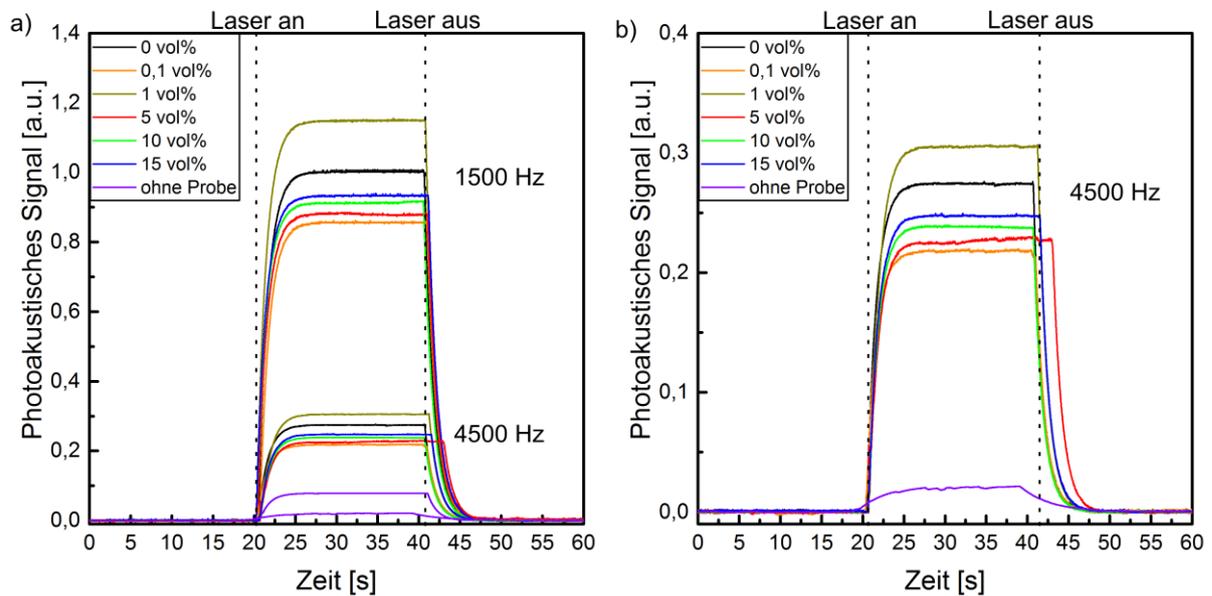


Abb. 4.5: Photoakustischer Signalverlauf der Kompositproben P4L0PA, P4L0,1PA P4L1PA, P4L5PA, P4L10PA und P4L15PA normiert auf die Signalamplitude von reinem P(VDF-TrFE) (P4L0PA) bei 1500 Hz für a) 1500 Hz, 4500 Hz und b) 4500 Hz vergrößert.

Abb. 4.5 zeigt die relativen SA der photoakustischen Signale der verschiedenen Proben P4L0PA, P4L0,1PA, P4L1PA, P4L5PA, P4L10PA und P4L15PA mit unterschiedlichem Volumenanteil an (Cd:Zn)S-Partikel über die Zeit. Als Normierungssignal wurde für alle Messungen der Verlauf der SA der reinen 70/30 P(VDF-TrFE)-Probe (P4L0PA) bei 1500 Hz verwendet. Auf diese Weise konnte festgestellt werden, dass die maximale Abweichung von diesem Bezugssignal für die restlichen Proben bei ca. 15 % liegt. Wie aus der Literatur bekannt ist,¹¹⁹ sinkt die SA mit steigender Frequenz. Dennoch bleibt auch bei $f = 4500$ Hz das Verhältnis der Kompositproben mit (Cd:Zn)S-Partikeln zu der Probe ohne Partikel gleich (Abb. 4.5 b)). Dies bedeutet auf der einen Seite, dass bei der verwendeten Frequenzen von $f = 1500$ Hz der verwendete Messingzylinder keinen weiteren Einfluss auf das experimentelle Setup hat, außer

die Reduzierung des Kammervolumens der PA-Zelle. Auf der anderen Seite scheinen die Proben über den betrachteten Tiefenbereich ($x_r \approx 5 \mu\text{m}$ bei 1500 Hz und $x_r \approx 2,7 \mu\text{m}$ bei 4500 Hz, Gl. 2.29) homogen zu sein. Bestätigt wird dies durch die geringe SA des reinen Messingzylinders ohne Probe, die für beide Frequenzen nur ca. 10 % der SA der Probe P4L0PA beträgt. Bei dieser Charakterisierungsmethode konnte keine systematische Korrelation zwischen der SA und der Partikelkonzentration festgestellt werden. Dies lässt den Schluss zu, dass die Unterschiede in der SA zwischen den Proben nicht durch signifikante Veränderungen der D_P , welche systematisch mit dem Partikelanteil erfolgen müssten, sondern auf probenspezifische Variationen der Oberflächenrauigkeiten im nm- und μm -Bereich zurückzuführen sind. Diese wiederum haben eine Fluktuation des Reflexionsvermögens der Goldschicht und somit auch der für die optische Anregung zur Verfügung stehenden Leistung unabhängig von der Partikelkonzentration zur Folge.¹⁵⁶ Unter Berücksichtigung der experimentellen Genauigkeit der durchgeführten PA-Experimente existiert demzufolge unter den untersuchten Proben mit einer (Cd:Zn)S-Partikelkonzentration zwischen 0 vol% und 15 vol% kein signifikanter Unterschied in den thermischen Transporteigenschaften. Dies gilt vor allem im Hinblick auf die notwendige Genauigkeit über die Kenntnis der thermischen Eigenschaften der Proben für die Bestimmung des pyroelektrischen Profils mit Hilfe der LMM-Messungen, da das Profil selbst einem vergleichsweise großen relativen Fehler unterliegt. Dieser hat wie in Abschnitt 2.4.2 dargestellt, vor allem im Zentrum der Probe seine Ursache, hervorgerufen durch die zur Mitte hin immer breiter werdende Scanfunktion (Abb. 2.23).¹¹² Folglich lässt sich aus den PA-Messungen ableiten, dass die Berechnung des pyroelektrischen Tiefenprofil basierend auf den LMM-Daten beider Probenseiten mit dem Wert der Temperaturleitfähigkeit von reinem 70/30 P(VDF-TrFE) $D_P = 1,09 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ ¹²⁸ in einer ausreichend hohen Genauigkeit erfolgen kann.

4.2 Elektrische, ferroelektrische und pyroelektrische Eigenschaften

4.2.1 Einfluss der Partikelkonzentration und optischen Anregung

In diesem Unterkapitel werden die Ergebnisse zum Einfluss der Partikelkonzentration sowie der Wirkung einer optischen Anregung bei $\lambda = 460 \text{ nm}$ mit einer Intensität von $0,2 \text{ mW}/\text{mm}^2$ auf die elektrischen, ferroelektrischen sowie pyroelektrischen Eigenschaften anhand der Proben P2L0, P2L0,1, P2L1, P2L5, P2L10, P2L15 und P2L20 dargestellt. Abb. 4.6 zeigt die I-U Kennlinien der verschiedenen Proben mit ihren jeweiligen Partikelkonzentrationen. Hierbei sei angemerkt, dass die Kennlinien für die Proben P2L0,1 und P2L1 nicht separat abgebildet wurden, da sie in dem untersuchten Spannungsbereich das gleiche elektrische Verhalten zeigten wie die Probe P2L0 des reinen Polymers. Im Vergleich zu den Kompositfolien mit einem Partikelanteil von mehr als 1 vol% wiesen diese Proben sowohl ohne als auch mit optischer

Anregung einen sehr geringen Stromfluss auf. Im Gegensatz dazu führte die Erhöhung der Partikelkonzentration auf 5 vol%, 10 vol% und 15 vol% zu einem signifikanten Anstieg des Stroms im untersuchten Spannungsbereich. Eine eindeutige Erhöhung der Leitfähigkeit durch die optische Anregung (Photoleitfähigkeit) wurde aber nur bei den Kompositfolien P2L10 und P2L15 (Abb. 4.6 a)) festgestellt. Jedoch lässt sich auch für diese beiden Proben erkennen, dass in dem untersuchten Spannungsbereich zwischen -200 und 200 V der Einfluss der optischen Anregung mit $0,2 \text{ mW/mm}^2$ (460 nm) auf den Stromfluss relativ gering ist. Dennoch liegen die Leitfähigkeiten in dem zu erwartenden Bereich für Polymer-Halbleiter-Komposite (Abschnitt 2.3.4), zumal sich dieser über mehrere Größenordnungen erstrecken kann.^{41,47,50}

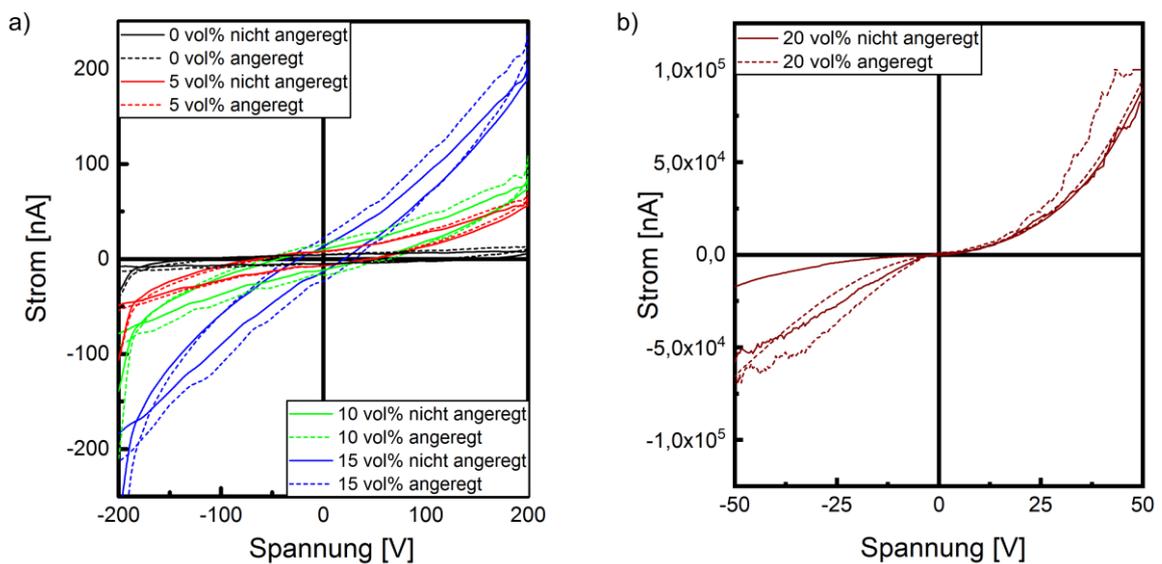


Abb. 4.6: I-U Kennlinien mit und ohne optische Anregung ($\lambda = 460 \text{ nm}$, $J = 0,2 \text{ mW/mm}^2$) für verschiedene Partikelkonzentrationen der Kompositproben a) P2L0, P2L5, P2L10, P2L15 und b) von P2L20. Die I-U Kennlinien der Proben P2L0,1 und P2L1 sind nicht dargestellt, gleichen in ihrem Verlauf aber der von P2L0, d.h. dem reinem P(VDF-TrFE).

Ein massiver Anstieg des gemessenen Stromes konnte bei 20 vol% (Cd:Zn)S festgestellt werden, so dass der betrachtete Spannungsbereich auf -50 V bis 50 V eingeschränkt wurde (Abb. 4.6 b)), um einen elektrischen Durchschlag und somit die Zerstörung der Probe zu verhindern. Der gemessene Stromfluss bei Probe P2L20 liegt drei Größenordnungen über dem der anderen Proben mit einer geringeren Partikelkonzentration. Dies trifft sowohl für den optisch angeregten als auch den optisch nicht angeregten Zustand zu. Somit ist zwar die absolute Erhöhung der Leitfähigkeit durch die optische Anregung bei P2L20 viel größer als bei den restlichen Proben, aber der relative Anstieg erweist sich als ähnlich stark (Abb. 4.6). Die für die Ermittlung der ferroelektrischen Eigenschaften notwendigen Spannungsamplituden (im kV-Bereich) hatten bei Probe P2L20 einen sofortigen elektrischen Durchschlag und somit deren Zerstörung zur Folge. Aus diesem Grund wurden alle weiteren Untersuchungen nur an Proben

vorgenommen, deren (Cd:Zn)S-Partikelkonzentration kleiner als 20 vol% war. Dementsprechend sind in Abb. 4.7 nur die Hystereseschleifen der Polarisation über das angelegte elektrische Feld der Proben P2L0, P2L5, P2L10, P2L15 mit und ohne optische Anregung dargestellt. Es sind die direkt mit dem Sawyer-Tower Aufbau (Kapitel 3.3.2) gemessenen Kurven, ohne die Berücksichtigung potentieller Leck-Ströme.

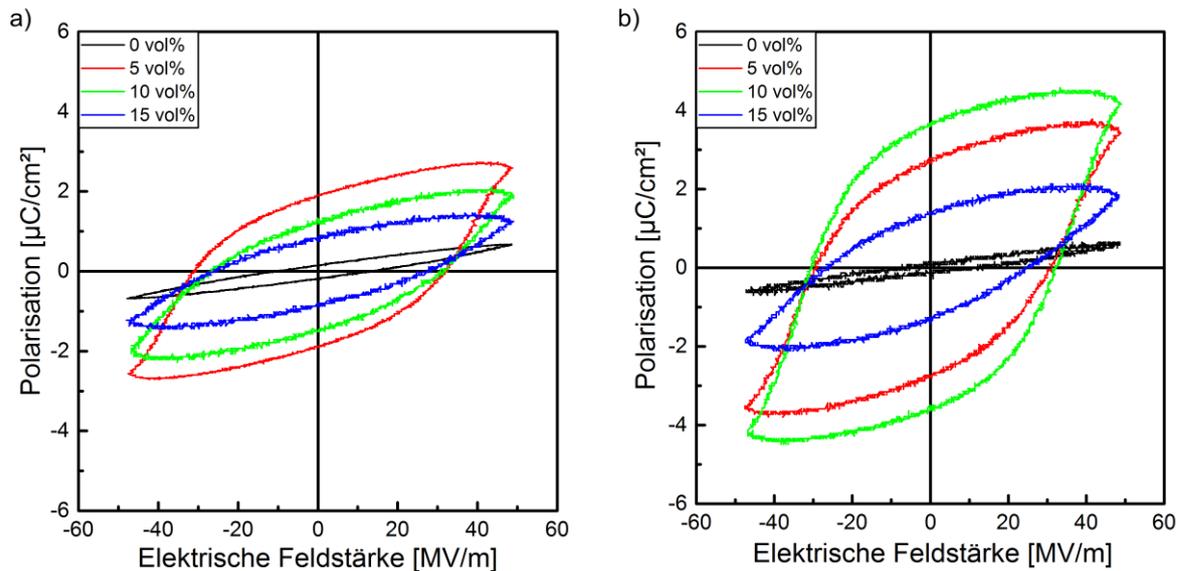


Abb. 4.7: Hysteresekurven zum Polarisationsverhalten der Kompositproben P2L0, P2L5, P2L10, und P2L15 in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke a) ohne und b) mit optischer Anregung ($\lambda = 460 \text{ nm}$, $J = 0,2 \text{ mW/mm}^2$) während des Polarisationsprozesses. Die Hysteresekurven der Proben P2L0,1 und P2L1 sind nicht dargestellt, gleichen in ihrem Verlauf aber dem von P2L0, d.h. dem reinem P(VDF-TrFE).

Ähnlich zu den I-U Kennlinien sind auch hier die Kurven der Proben mit den beiden niedrigsten Partikelkonzentrationen (0,1 vol% und 1 vol%) identisch zu denjenigen von reinem 70/30P(VDF-TrFE), so dass auf diese in Abb. 4.7 verzichtet werden konnte. Die Ausbildung einer nur minimalen Hystereseschleife für diese 3 Proben lässt erkennen, dass die verwendete maximale Feldstärke von 50 MV/m in diesen Fällen nicht ausreichte, um eine Polarisation des Kompositmaterials zu erhalten. Auf dieses Verhalten hatte auch die optische Anregung keinen Einfluss. Die restlichen Proben P2L5, P2L10 und P2L15 hingegen wiesen ein eindeutiges, ferroelektrisches Polarisationsverhalten auf. Dies äußerte sich in klaren P-E Hysterese, deren Ausprägungen für 5 vol% im optisch nicht angeregten und für 10 vol% im optisch angeregten Messregime maximal wurden. Bei allen drei Proben lässt sich feststellen, dass die Hystereseschleifen in Folge der optischen Anregung größer wurden.

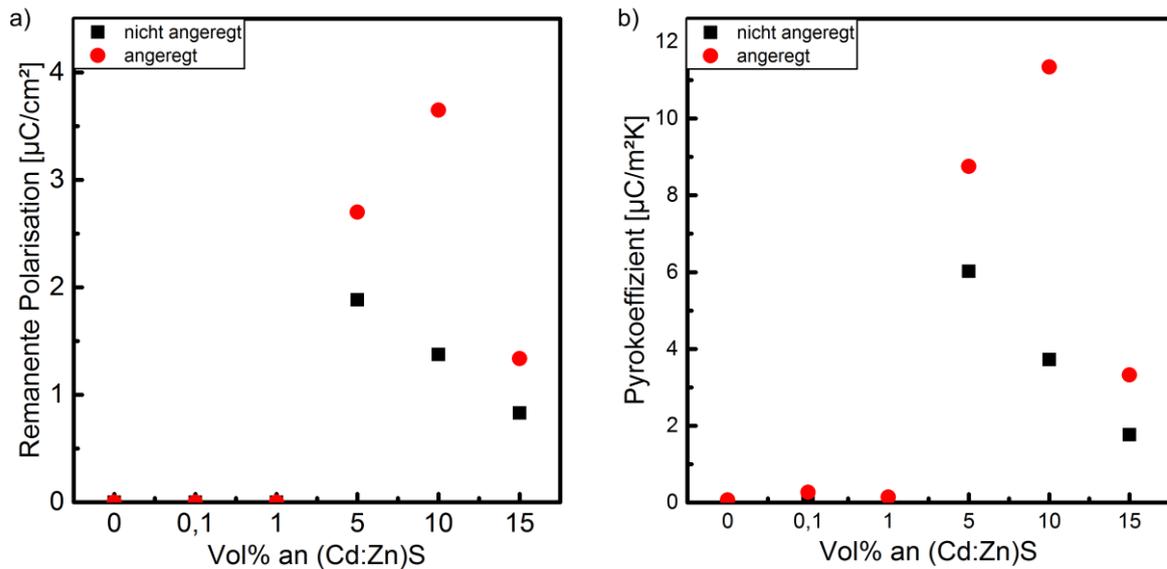


Abb. 4.8: Darstellung der a) remanente Polarisation und b) des pyroelektrischer Koeffizient der Kompositproben P2L0, P2L5, P2L10, und P2L15 als Funktion der Partikelkonzentration in Folge des Polarisationsprozesses ohne und mit optischer Anregung ($\lambda = 460 \text{ nm}$, $J = 0,2 \text{ mW}/\text{mm}^2$) während des Polarisationsprozesses.

Die Werte der als P_r definierten Schnittpunkte der jeweiligen Hysteresen mit der y-Achse sind in Abb. 4.8 a) dargestellt. Es wird deutlich, dass der maximale Wert für P_r mit ca. $1,9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ohne optische Anregung während der Polarisation bei einer (Cd:Zn)S-Partikelkonzentration von 5 vol% erreicht wird. Ein weiterer Anstieg dieser Konzentration bis auf 15 vol% resultiert in einem Absinken der P_r auf ca. $0,9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Neben diesem eindeutigen Einfluss der Partikelkonzentration auf das ferroelektrische Verhalten der untersuchten Komposite hat auch die optische Anregung bei $\lambda = 460 \text{ nm}$ ($0,2 \text{ mW}/\text{mm}^2$) während der Polarisation eine signifikanten Steigerung der P_r bei allen drei Proben (P2L5, P2L10, P2L15) zur Folge (Abb. 4.8 a)). So erfährt P2L10 hierdurch nahezu eine Verdreifachung ihrer P_r von $1,37 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ auf $3,65 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Diese Effekte hinsichtlich der Partikelkonzentration und der optischen Anregung wird durch die Ergebnisse der pyroelektrischen Messungen bestätigt. So zeigt Abb. 4.8 b) den pyroelektrischen Koeffizienten p der polarisierten Kompositproben als Funktion der (Cd:Zn)S-Partikelkonzentration mit und ohne optische Anregung. Offensichtlich äußert sich die Abhängigkeit von p sowohl gegenüber dem Partikelanteil als auch der optischen Anregung analog zu P_r (Abb. 4.8 a)). Folglich liegen die Maximalwerte für den pyroelektrischen Koeffizienten mit $p = 6 \mu\text{C}/\text{m}^2\text{K}$ bei 5 vol% unter nicht optisch angeregten Polarisationsbedingungen und bei optischer Anregung mit $p = 11,4 \mu\text{C}/\text{m}^2\text{K}$ bei 10 vol%.

4.2.2 Einfluss der optischen Anregungsintensität

Der Einfluss der optischen Anregungsintensität während der Polarisation auf die elektrischen, ferroelektrischen und pyroelektrischen Eigenschaften des untersuchten Kompositsystems

wurde basierend auf den im vorigen Kapitel beschriebenen Ergebnissen an den Proben P4L10Pyro und P4L10LIMM vorgenommen. Ausschlaggebend hierfür war, dass die Probe P2L10 mit einem (Cd:Zn)S-Volumenanteil von ebenfalls 10 % bereits in den vorangegangenen Untersuchungen (Abb. 4.7, Abb. 4.8) die maximale Reaktion in ihrem ferro- und pyroelektrische Verhalten auf die optische Anregung ($\lambda = 460 \text{ nm}$, $J = 0,2 \text{ mW/mm}^2$) während der Polarisation aufwies. Für eine weitere Intensitätssteigerung der optischen Anregung war die bisher verwendete LED jedoch ungeeignet, da sie bereits am Leistungslimit betrieben wurde und eine Fokussierung der Strahlung einer homogenen Ausleuchtung der Probe entgegenstand. Aus diesem Grund wurden für die weiterführenden Untersuchungen, deren Ergebnisse in diesem und den folgenden Kapiteln dargestellt werden, leistungsstärkere LEDs verwendet, die mit den Wellenlängen 445 nm, 470 nm und 505 nm ebenfalls im relevanten Anregungsbereich liegen (Abb. 4.4 und Anhang: Abb. A.4 und Abb. A.5). Der überwiegende Teil der Experimente wurde jedoch mit der 470 nm LED zur optischen Anregung vorgenommen, da mit dieser eine relativ hohe Intensität von bis zu 12 mW/mm^2 realisiert werden konnte und die Wellenlängendifferenz der zentralen Wellenlänge zu den vorherigen Untersuchungen lediglich 10 nm beträgt.

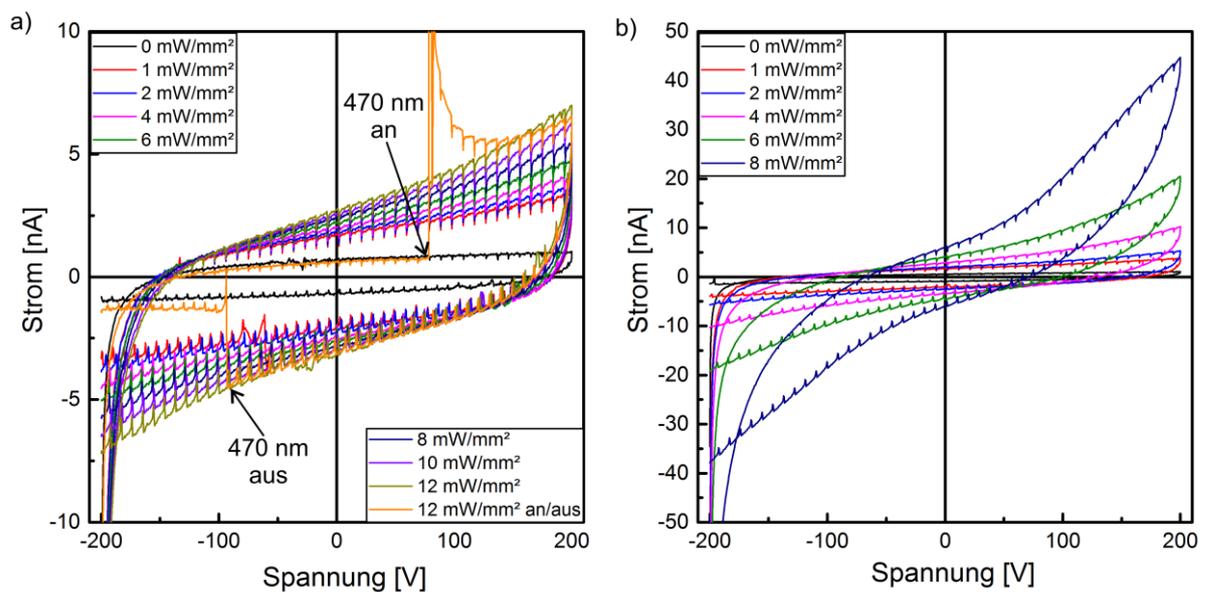


Abb. 4.9: I-U Kennlinien der Proben a) P4L10Pyro und b) P4L10LIMM für verschiedene optische Anregungsintensitäten bei der Wellenlänge $\lambda = 470 \text{ nm}$.

So zeigt Abb. 4.9 die I-U Kennlinien der Proben P4L10Pyro und P4L10LIMM in Abhängigkeit von der optischen Anregungsintensität bei $\lambda = 470 \text{ nm}$. Auf die Restriktion der Intensität bis maximal 8 mW/mm^2 bei P4L10LIMM, bedingt durch den experimentellen Aufbau, wurde bereits in Kapitel 3.3.1 eingegangen. Die Graphen lassen auf ein sehr ähnliches elektrisches Verhalten bis zu einer Anregungsintensität von $J = 2 \text{ mW/mm}^2$ schließen. Mit steigender optischer Leistung wird das I-U Verhalten im untersuchten Spannungsbereich zunehmend

nichtlinear. Dieser Effekt ist bei Probe P4L10LIMM stärker ausgeprägt, so dass I auf fast $50 \cdot 10^{-9}$ A unter $J = 8 \text{ mW/mm}^2$ anwächst (Abb. 4.9 b)). Der Anstieg der Stromstärke fällt verglichen zum Anstieg der optischen Anregungsintensität geringer aus, nimmt aber ebenfalls ab $J = 2 \text{ mW/mm}^2$ zu, vor allem bei Probe P4L10LIMM. In Abb. 4.9 a) ist ebenfalls zu erkennen, dass der Anteil der Leitfähigkeit, welcher durch die optische Anregung hervorgerufen wird, instantan darauf reagiert, ob eine Anregung vorliegt (470 nm on in Abb. 4.9 a)) oder nicht (470 nm off in Abb. 4.9 a)).

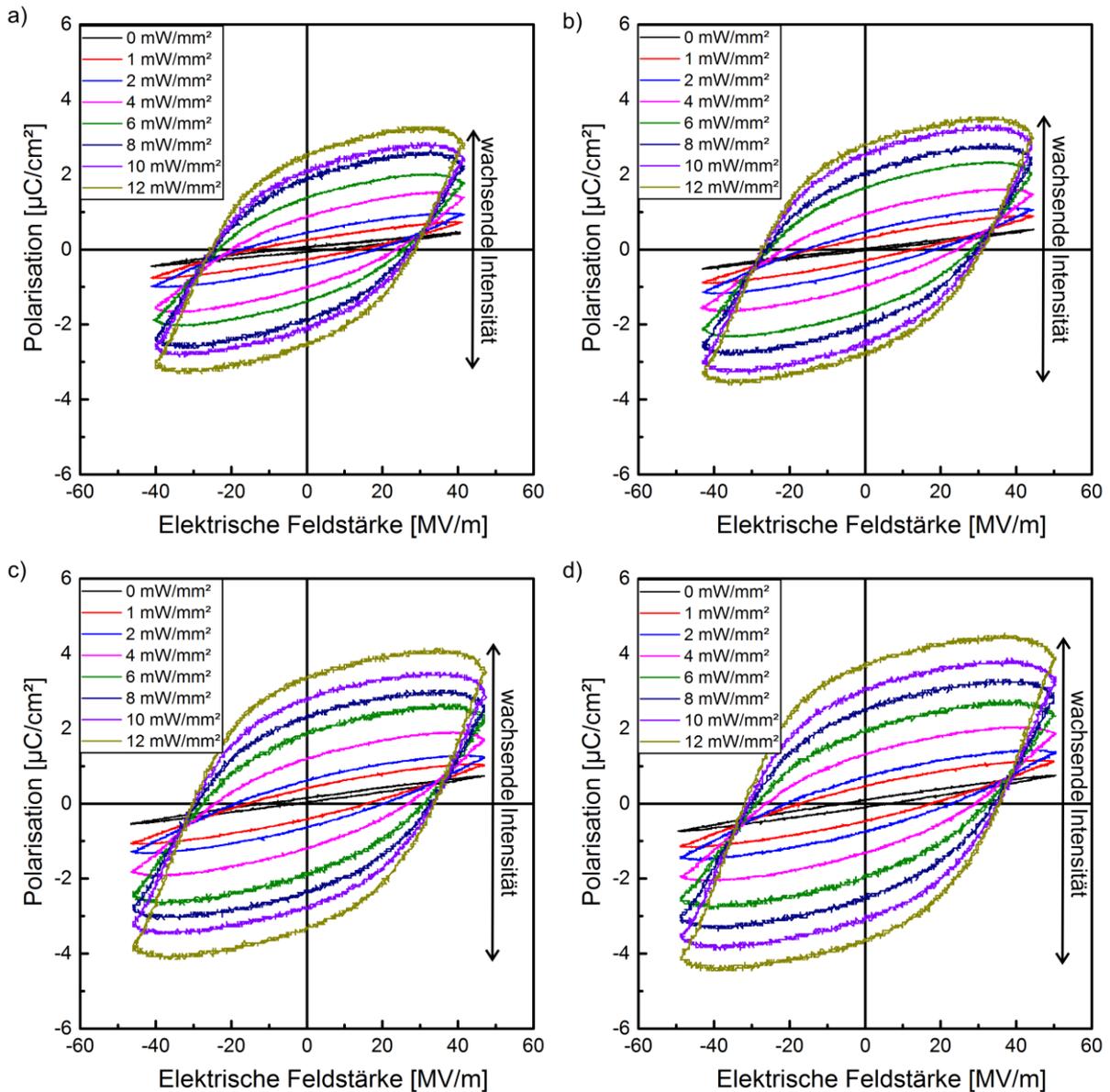


Abb. 4.10: Hysteresekurven zum Polarisationsverhalten der Kompositprobe P4L10Pyro in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke und der optischen Anregungsintensität ($\lambda = 470 \text{ nm}$) für die Peak-to-Peak Spannungen in Höhe von a) 2,8 kV, b) 3,0 kV, c) 3,2 kV und d) 3,4 kV.

Im Hinblick auf die ferroelektrischen Eigenschaften sind in Abb. 4.10 die Hystereseschleifen der Polarisation P in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke bei verschiedenen Anregungsintensitäten von $\lambda = 470$ nm dargestellt. Auch hier sind die Hysteresekurven so aufgetragen, wie sie gemessen wurden, d.h. ohne die Berücksichtigung möglicher Sekundäreffekte (z.B. Leckströme). Wie bereits im vorherigen Kapitel gezeigt wurde, konnte auch hier die Polarisation der untersuchten Kompositproben durch ergänzende Untersuchungen wie der Bestimmung des pyroelektrischen Koeffizienten p bzw. des Polarisationsprofils mittels LMM eindeutig nachgewiesen werden. Im Hinblick auf den Ausgangszustand der Probe P4L10Pyro vor jeder Polarisationsreihe mit steigender optischer Anregungsintensität (d.h. vor jedem Diagramm in Abb. 4.10) wurde die Probe getempert. Hierzu wurde sie für 3 Minuten auf $T = 120$ °C und somit über $T_C = 100$ °C (laut Herstellerangaben: Piezotech Arkema, Pierre-Benite Cedex, Frankreich) gehalten, so dass vor jeder Polarisationsreihe wieder der depolarisierte Ausgangszustand der Probe P4L10Pyro vorlag.

Im Gegensatz zu den Proben P2L5, P2L10 und P2L15 konnte bei dieser Probe P4L10Pyro unter vergleichbaren elektrischen Feldstärken keine Hystereseschleife und somit auch keine P_r ohne optische Anregung während der Polarisationsuntersuchungen mittels des Sawyer-Tower Aufbaus festgestellt werden. Der Unterschied in der Herstellung dieser beiden Probenchargen liegt in der Anzahl der zum Heißpressen genutzten Lagen der Ausgangsfolien. Diese beträgt bei Probe P4L10Pyro im Gegensatz zu den anderen Proben 4 statt 2 und könnte somit einen Erklärungsansatz für das unterschiedliche elektrische und ferroelektrische Verhalten der Probenchargen liefern. So deutet die Verwendung der 4 Lagen während des Heißpressens auf eine homogenere Durchmischung der Lagen und somit auch der Partikelverteilung innerhalb der Probe hin. Diese Homogenität resultiert zunächst unabhängig von der optischen Anregung in einer sinkenden Leitfähigkeit (Abb. 4.6, Abb. 4.9) und einem unterschiedlichen ferroelektrischen Verhalten (Abb. 4.7, Abb. 4.10). Wie in Abb. 4.10 zu erkennen ist, kann darüber hinaus auch der Grad der Polarisation durch die Höhe der optischen Anregungsintensität bestimmt werden. Denn für alle untersuchten Peak-to-Peak Spannungen von 2,8 kV bis 3,4 kV nimmt die Ausprägung der Polarisationshysterese mit der optischen Anregungsintensität zu. Nach jedem einzelnen Polarisationszyklus in Abb. 4.10 musste die Probe aus dem experimentellen Aufbau zur Polarisation (Abb. 3.4 a)) entnommen werden, um mit Hilfe des in Abb. 3.5 a) dargestellten experimentellen Aufbaus den pyroelektrischen Koeffizienten zu bestimmen. Anschließend wurde die Probe P4L10Pyro für die nächste P-E Hysterese innerhalb einer Peak-to-Peak Messreihe mit wachsender optischer Intensität wieder möglichst genau im Sawyer-Tower Aufbau positioniert. Aus diesem Grund wurde der reine Einfluss der elektrischen Feldstärke bei einer definierten optischen Anregungsintensität $J = 8$ mW/mm² separat bestimmt. Hierzu wurde der Aufbau zur Polarisation inklusive optischer

Anregung in das experimentelle Setup zur Bestimmung des pyroelektrischen Koeffizienten implementiert. Auf diese Weise konnten immer gleiche Bedingungen hinsichtlich der optischen Anregung garantiert werden, da ein Wechsel der Messplätze überflüssig wurde. Darüber hinaus ermöglichte diese Kombination die Bestimmung des zeitlichen Verhaltens des pyroelektrischen Koeffizienten direkt nach der Polarisation, ohne zeitlichen Versatz durch die Montage. Dennoch stellte sich die Verwendung dieses kombinierten Messaufbaus als nur sehr begrenzt dar, weil aufgrund der räumlichen Einschränkungen die Einstellung der optischen Anregungsintensität vor der Positionierung der Probe erfolgen musste. Folglich konnten anhand dieses experimentellen Aufbaus keine Messreihen mit einer Variation der optischen Anregungsintensität erfolgen, sondern nur bei $J = 8 \text{ mW/mm}^2$.

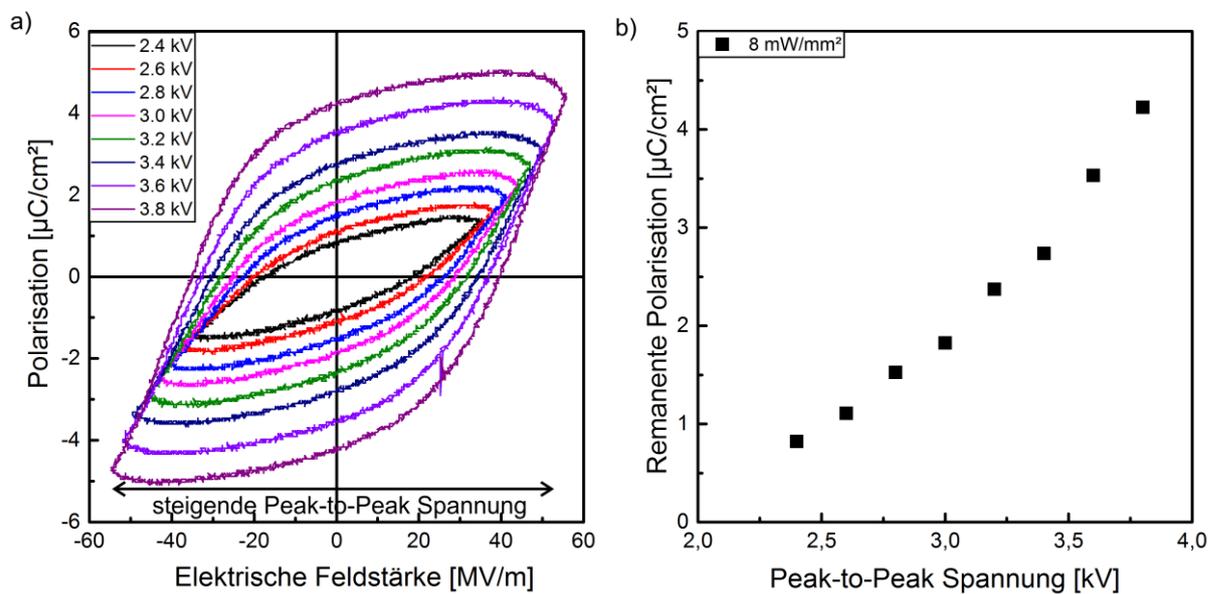


Abb. 4.11: a) Hysteresekurven zum Polarisationsverhalten der Kompositprobe P4L10Pyro in Abhängigkeit von verschiedenen Peak-to-Peak Spannungen und somit elektrischen Feldstärken bei einer optischen Anregungsintensität ($\lambda = 470 \text{ nm}$) von 8 mW/mm^2 und b) den entsprechenden Werten für die remanente Polarisation messtechnisch ermittelt an einem kombinierten Aufbau aus Sawyer-Tower und experimentellen Setup zur Bestimmung des pyroelektrischen Koeffizienten.

Aus Abb. 4.11 a) ist zu erkennen, dass ähnlich zu dem von einer optischen Anregung unabhängigen Verhalten bei ferroelektrischen Polymeren wie z.B. reinem P(VDF-TrFE) die Polarisationshysterese mit steigender Polarisationsspannung (Peak-to-Peak Spannung von 2,4 kV auf 3,8 kV) bei $J = 8 \text{ mW/mm}^2$ anwächst. Im Gegensatz zum Anstieg von P_r für reines 65/35 P(VDF-TrFE) bei einer Polarisationsfrequenz von 1 Hz mit wachsender Peak-to-Peak Spannung bis hin zu einer Sättigung¹⁶ wurde bei den Kompositen jedoch ab einer Peak-to-Peak Spannung von 3,4 kV (ca. 50 MV/m) ein nichtlinearer Zusammenhang mit einem überlinear ansteigenden P_r beobachtet (Abb. 4.11 b)).

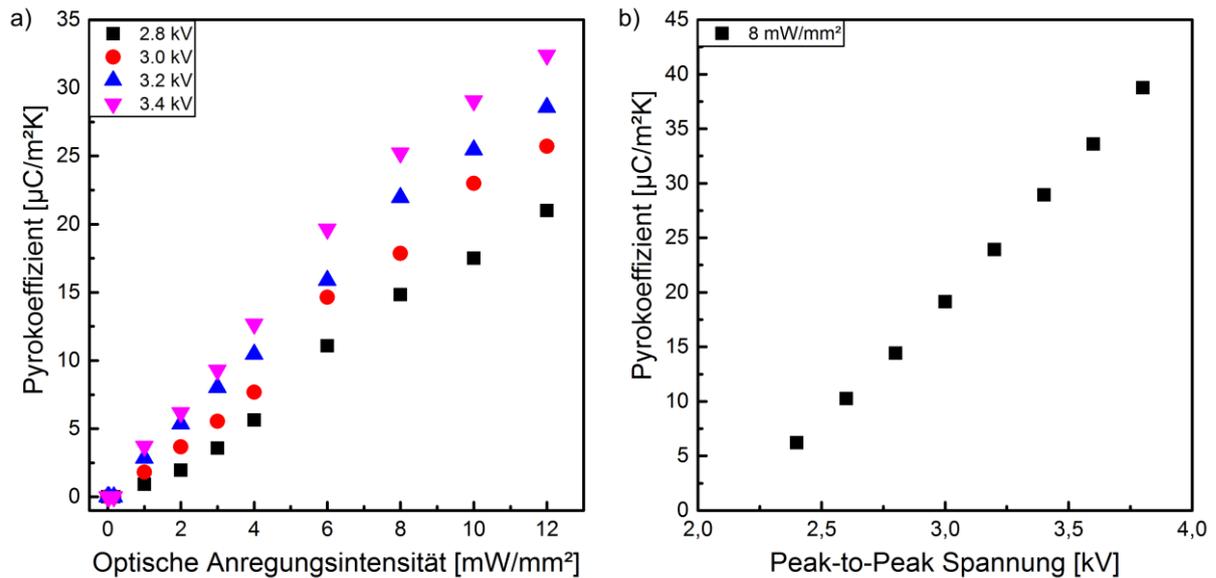


Abb. 4.12: Pyroelektrischer Koeffizient der Kompositprobe P4L10Pyro in Abhängigkeit von a) der optischen Anregungsintensität ($\lambda = 470 \text{ nm}$) bei unterschiedlichen Peak-to-Peak Spannungen und b) von den angelegten Peak-to-Peak Spannungen bei einer optischen Anregungsintensität ($\lambda = 470 \text{ nm}$) von $8 \text{ mW}/\text{mm}^2$ messtechnisch ermittelt an einem kombinierten Aufbau aus Sawyer-Tower und dem experimentellen Setup zur Bestimmung des pyroelektrischen Koeffizienten.

Diese Erkenntnisse machen eine pyroelektrische Charakterisierung umso wichtiger, da mit ihrer Hilfe die ferroelektrischen Polarisierungseigenschaften unabhängig von sekundären elektrischen Eigenschaften der Proben (z.B. Leckströme bei hohen Spannungen) nachgewiesen werden können. So ist in Abb. 4.12 a) der pyroelektrische Koeffizient p der Probe P4L10Pyro als Funktion der optischen Anregungsintensität für verschiedene Polarisationsspannungen (Peak-to-Peak) dargestellt. Nach jeder Polarisationsstufe wurde die Probe mit Hilfe der Transferfolie zum pyroelektrischen Messaufbau übertragen. Um im Zuge dessen eine vollständige thermische Anpassung der Probe mit der Temperatur des Peltier-Elements (Abb. 3.5) sicherzustellen, wurde eine angemessene Zeit gewartet. Dieses aufsummierte Zeitfenster (Transfer und thermische Anpassung) von ca. 15 min garantierte, dass keine zusätzliche und somit unerwünschte thermische Modulation aufgrund einer Temperaturanpassung stattfinden konnte. Aus Abb. 4.12 a) ist ersichtlich, dass der pyroelektrische Koeffizient p sowohl hinsichtlich der optischen Anregungsintensität als auch der verwendeten Polarisationsspannung eine Abhängigkeit aufweist, ganz ähnlich zu der, die bereits bei den Polarisationshysteresen festgestellt wurde (Abb. 4.10). Folglich existiert nicht nur zwischen p und der optischen Anregungsintensität (Abb. 4.12 a)), sondern auch zwischen p und der verwendeten Polarisationsspannung (Peak-to-Peak) (Abb. 4.12 b)) ein linearer Zusammenhang. Ein Vergleich der Werte für p in Abb. 4.12 a) und Abb. 4.12 b) bei $J = 8 \text{ mW}/\text{mm}^2$ und den gleichen Peak-to-Peak Spannungen offenbart jedoch, dass diese in Abb. 4.12: b) gegenüber denen in Abb. 4.12 a) leicht erhöht sind.

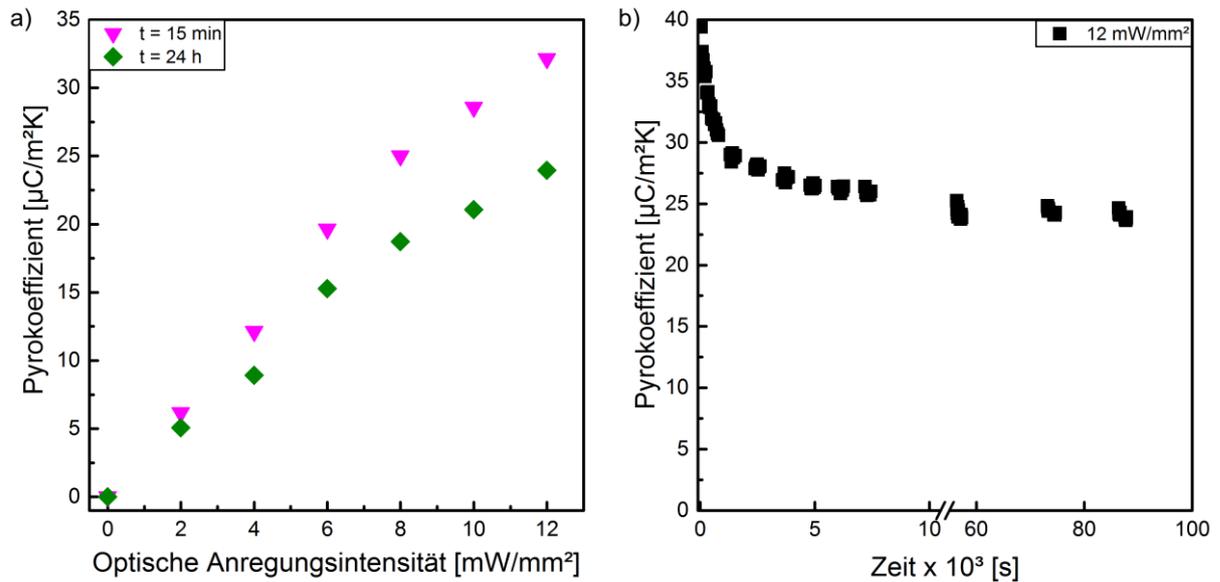


Abb. 4.13: Darstellung des zeitlichen Verhaltens des pyroelektrischen Koeffizienten der Probe P4L10Pyro anhand a) des pyroelektrischen Koeffizienten in Abhängigkeit von der optischen Anregungsintensität ($\lambda = 470 \text{ nm}$) 15 min und 24 h nach der Polarisation (Peak-to-Peak = 3,4 kV) und b) des Abfalls des pyroelektrischer Koeffizienten nach der Polarisation (Peak-to-Peak = 3,4 kV, $J = 12 \text{ mW}/\text{mm}^2$), ermittelt durch den kombinierten Aufbau aus Sawyer-Tower und experimentellem Setup zur Bestimmung des pyroelektrischen Koeffizienten.

Der wesentliche Unterschied zwischen den beiden Messreihen war der temporäre Versatz zwischen der Polarisation und der Bestimmung von p . Wie bereits erwähnt, erfolgte die Untersuchung des Einflusses des Spannungsbereiches (Peak-to-Peak) auf das Polarisationsverhalten von Probe P4L10Pyro während einer optischen Anregungsintensität von $J = 8 \text{ mW}/\text{mm}^2$ durch die Implementierung des Sawyer-Tower in das experimentelle Setup zur Bestimmung von p , um die mit dem Proben transfer verbundenen Probleme zu vermeiden. Genau dieser Wegfall des Proben transfers zwischen den Messaufbauten zur Detektion der P-E Hysterese (Sawyer-Tower) und des pyroelektrischen Koeffizienten reduzierte den zeitlichen Versatz um ca. 10 min, da eine thermische Anpassung ebenfalls überflüssig wurde. Die somit naheliegende Vermutung eines zeitlichen Abklingens des p konnte für verschiedene optische Anregungsintensitäten bei einer Peak-to-Peak Spannung von 3,4 kV anhand der gemessenen Werte für p nach 15 min und nach 24 h dokumentiert werden (Abb. 4.13 a)). Darüber hinaus wurde wie in Abb.4.13 b) dargestellt, mit dem kombinierten experimentellen Setup ein detailliertes zeitliches Verhalten des p der Probe P4L10Pyro nach einer Polarisation mit $J = 12 \text{ mW}/\text{mm}^2$ und einer Peak-to-Peak Spannung von 3,4 kV aufgenommen (ergänzend Anhang: Abb. A.6). Somit war nicht nur eine Aussage über den exponentiellen Abfall von p direkt nach der Polarisation möglich, sondern auch, dass p nach 24 h einen konstanten Wert von etwa $p = 25 \mu\text{C}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ aufweist.

4.2.3 Einfluss der Isolationsschicht zwischen Elektrode und Kompositfolie

In Anlehnung an *Bihler et al.*³³ (Kapitel 2.2.1, Abb. 2.12) wurden an der Probe P4L10ISO Untersuchungen zum Polarisationsverhalten des Komposites durchgeführt, wobei sich zwischen diesem und den 30 nm dicken Goldelektroden auf jeder Seite eine ca. 8 μm dicke elektrische Isolationsschicht befand. In Anbetracht der Tatsache, dass auch in diesem Fall der Einfluss einer optischen Anregung auf das Polarisationsverhalten verifiziert werden sollte, mussten zunächst die Transmissionseigenschaften der 8 μm dicken Isolationsschicht charakterisiert werden. Diese konnten aufgrund der großen Homogenität (keine Streuzentren) und der hohen Transparenz der Schicht durch gewöhnliche Transmissionsspektroskopie (TIDAS MCS/SP 1024/100, Analytische Meß- und Regeltechnik GmbH, Aalen, Deutschland) bestimmt werden. Das dazu notwendige Substrat bestand aus einem gewöhnlichem Objektträgerglas, wie es auch in der optischen Mikroskopie Verwendung findet. In Abb. 4.14 a) sind die Transmissionskurven für den Wellenlängenbereich von 200 nm bis 1000 nm eines Objektträgerglases mit und ohne Isolationsschicht dargestellt. Wie eindeutig zu erkennen ist, ergeben sich kaum Unterschiede im Transmissionsverhalten. Zwar verschiebt sich die Absorptionskante mit einer Isolationsschicht leicht zu größeren Wellenlängen und die Transmission im Wellenlängenbereich größer $\lambda = 550$ nm sinkt etwas. Jedoch sind diese Einflüsse sehr gering und vor allem ist das Transmissionsverhalten im relevanten Wellenlängenbereich von 400 nm bis 550 nm im Vergleich zum reinen Objektträgerglas nahezu unverändert. Hieraus lässt sich schlussfolgern, dass die zusätzliche Isolationsschicht zwischen Goldelektrode und Kompositfolie bei 470 nm keinen Einfluss auf die Intensität der optischen Anregung hat, welche an der Kompositfolie ankommt. Die Aufnahme der I-U Kennlinie bestätigte den angestrebten Einfluss der Isolatorschichten in der Form, dass der gemessene Strom äußerst gering war (Anhang: Abb. A.7). Somit lag der Gesamtwiderstand der Probe P4L10ISO mit $R > 200 \text{ G}\Omega$ teilweise weit über dem der vorher untersuchten Proben. Dies galt auch für den Probenwiderstand unter maximalen optischen Anregungsbedingungen. Die anschließenden Untersuchungen zum ferroelektrischen Polarisationsverhalten fanden ebenfalls mit dem in Abb. 3.4 dargestellten Sawyer-Tower Aufbau statt. Aus Abb. 4.14 b) wird ersichtlich, dass sich im Gegensatz zu dem Verhalten der zuvor beschriebenen Proben auch unter optischen Anregungsbedingungen keine Polarisationshysterese einstellt. Dies gilt selbst dann, wenn die Peak-to-Peak Spannung auf 9 kV gesteigert und so unter Berücksichtigung der vollständigen Dicke der Probe eine mittlere elektrische Feldstärke von bis zu 95 MV/m erreicht wurde. Unter diesen Voraussetzungen war eine permanente Polarisation der Probe P4L10ISO im Anschluss an den in Kapitel 3.3.2 beschriebenen Polarisationsprozess sowohl mit als auch ohne optische Anregung nicht zu erwarten. Bestätigt wurde dies dadurch, dass die Probe keine pyroelektrische Response zeigte.

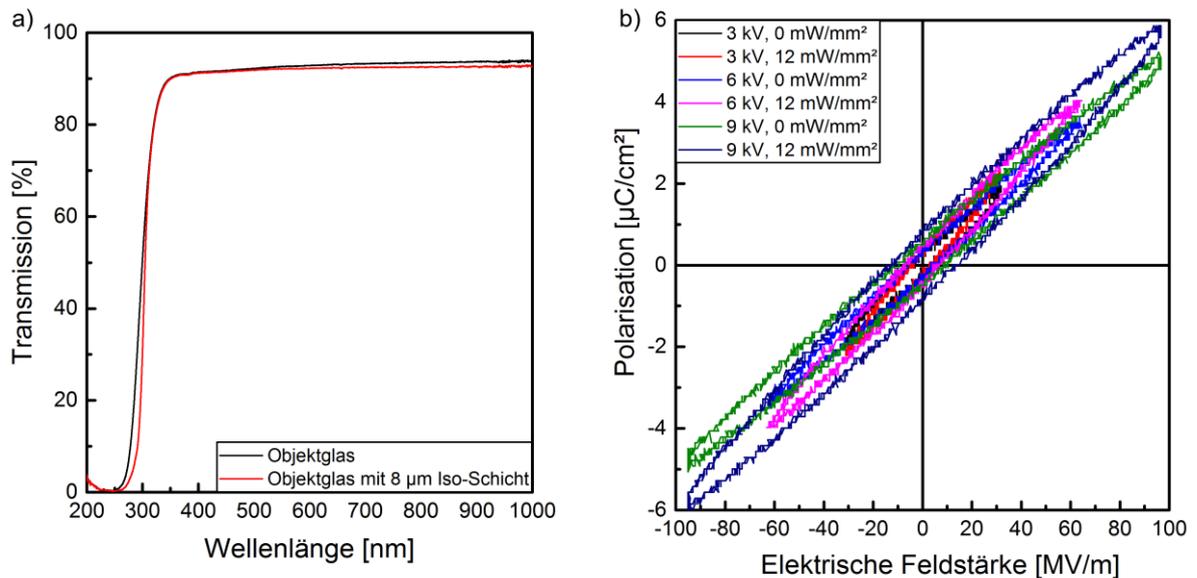


Abb. 4.14: a) Transmission der 8 μm dicken Isolationsschicht auf einem Objektglasträger und b) das Polarisationsverhalten der Probe P4L10ISO bei verschiedenen Polarisationsspannungen mit und ohne optische Anregung.

4.3 Einfluss der optischen Anregung auf den Pyrokoeffizienten

Während in den vorangegangenen Kapiteln der Einfluss der optischen Anregung auf das Polarisationsverhalten sowie die daraus resultierenden pyroelektrischen Eigenschaften untersucht wurden, soll in diesem Kapitel näher auf die Wirkung einer optischen Anregung während der Bestimmung des pyroelektrischen Koeffizienten einer zuvor polarisierten Probe eingegangen werden. Dazu wurde ebenfalls die Probe P4L10Pyro verwendet, welche es ermöglicht, den pyroelektrischen Koeffizienten direkt zu bestimmen. Wie in Kapitel 3.3.3 bereits erwähnt und in Abb. 3.5 dargestellt, sind hierzu sukzessive drei verschiedene LEDs in den experimentellen Aufbau zur Bestimmung des pyroelektrischen Koeffizienten implementiert worden. Dadurch konnte neben dem Einfluss der Intensität auch die Auswirkung der Wellenlänge bei der optischen Anregung untersucht werden. Hierzu wurde die Probe P4L10Pyro zunächst wie bisher bei 10 Hz und einer optischen Anregungsintensität von 12 mW/mm^2 mit der Wellenlänge 470 nm polarisiert (Kapitel 3.3.2). Dies geschah zunächst bei einer Peak-to-Peak Spannung von 2,8 kV und anschließend einer Peak-to-Peak Spannung von 3,6 kV. Nach jedem Polarisationsvorgang wurde die Probe 24 h gelagert, so dass der Einfluss der optischen Anregung auf den pyroelektrischen Koeffizienten nicht durch den im vorherigen Kapitel beschriebenen Effekt des zeitlichen Abklingverhaltens verfälscht wurde. Zwischen den beiden Polarisationsregimen bei 2,8 kV und 3,6 kV wurde die Probe für 5 Minuten in einem Ölbad (Silikon Öl B5) mit $T = 120^\circ\text{C}$ über die T_C erhitzt, so dass vor der nächsten Polarisation bei 3,6 kV wieder ein unpolarisierter Ausgangszustand der Probe vorlag.

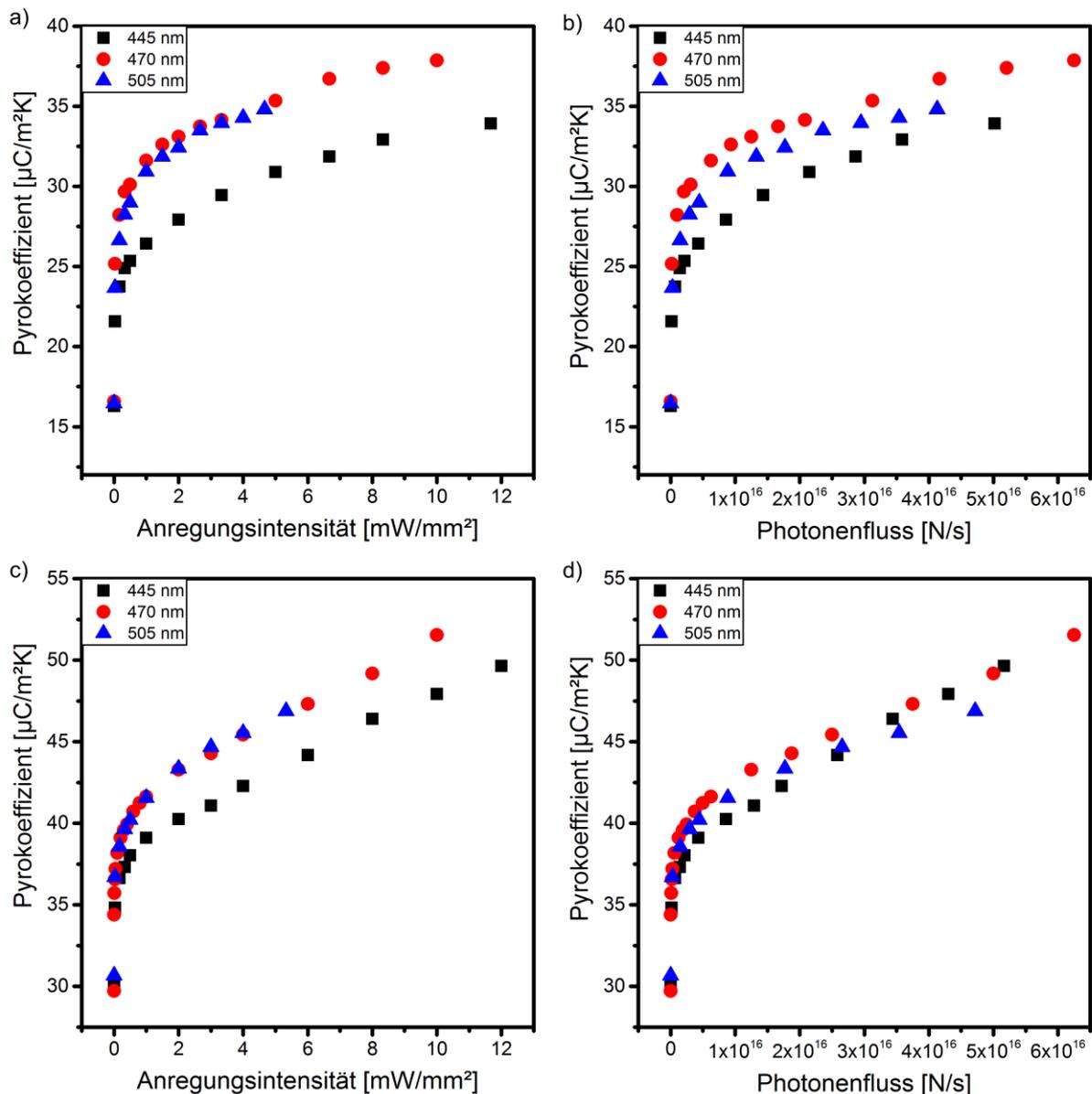


Abb. 4.15: Pyroelektrischer Koeffizient der Kompositprobe P4L10Pyro als Funktion der optischen Anregungsintensität und dem sich nach der Goldelektrode daraus ergebendem Photonenfluss während der Messung für verschiedene Wellenlängen (445 nm, 470 nm, 505 nm) 24 h nach der Polarisation mit den Parametern a,b) Peak-to-Peak = 2,8 kV, $J = 12 \text{ mW}/\text{mm}^2$ ($\lambda = 470 \text{ nm}$), sowie c,d) Peak-to-Peak = 3,6 kV, $J = 12 \text{ mW}/\text{mm}^2$ ($\lambda = 470 \text{ nm}$).

In Abb. 4.15 sind die gemessenen Pyrokoeffizienten der beiden Polarisationsregime gegenüber der Anregungsintensität für die verschiedenen Wellenlängen aufgetragen. Die maximale Anregungsintensität der jeweiligen Wellenlänge ergibt sich aus der Restriktion der Leistung der verwendeten LEDs. Die Ausgangswerte des Pyrokoeffizienten im optisch nicht angeregten Zustand ($0 \text{ mW}/\text{mm}^2$) entsprechen den aus den vorangegangenen Untersuchungen zu erwartenden Werten nach 24 h (ca. $16,5 \mu\text{C}/\text{m}^2\text{K}$ bei 2,8 kV und $30 \mu\text{C}/\text{m}^2\text{K}$ bei 3,6 kV). Für beide Polarisationszustände (Abb. 4.15 a, b)) lassen sich bei allen drei Wellenlängen sehr starke Anstiege des pyroelektrischen Koeffizienten feststellen. Dies gilt vor allem bis zu

$J = 1 \text{ mW/mm}^2$, bei welcher für den ersten Polarisationszustand sogar eine Verdopplung des Pyrokoeffizienten bestimmt werden konnte (Abb. 4.15 a)). Eine weitere Erhöhung der optischen Anregungsintensität mündet in allen Fällen in einem weitaus geringeren Anstieg des pyroelektrischen Koeffizienten. Bezogen auf die Wellenlänge ist der Einfluss der optischen Anregung im Hinblick auf die Intensität bei 470 nm und 505 nm annähernd gleich. Die 445 nm Anregung scheint bei dieser Betrachtung einen geringeren Einfluss zu haben, da sie einen niedrigeren Anstieg generiert. Allerdings müssen noch die wellenlängenabhängigen Transmissionseigenschaften der Goldelektrode (Abb. 4.4 b)) berücksichtigt werden. Dies resultiert in einer tatsächlichen optischen Anregungsintensität, welche auf der Kompositoberfläche ankommt. Des Weiteren ist es erforderlich, den Photonenfluss als entscheidende Größe zur Generation von angeregten Ladungsträgern bei einer linearen optischen Absorption zu betrachten, so dass sich die wellenlängenabhängige Abweichung der Steigerung des Pyrokoeffizienten (Abb. 4.15 c, d)) signifikant reduziert. Dies gilt vor allem für die Polarisationsbedingungen mit der größeren Peak-to-Peak Spannung, bei der die Messwerte der pyroelektrischen Koeffizienten in Abhängigkeit vom Photonenfluss annähernd übereinander liegen (Abb. 4.15 d)).

4.4 Bestimmung der relativen pyroelektrischen Tiefenprofile

Die experimentell zulässige Anwendung der LImm-Methode unter Berücksichtigung der teiltransparenten Goldelektrode in Verbindung mit den optischen Eigenschaften der Kompositproben lässt sich anhand der Ergebnisse aus Kapitel 4.1.2 ableiten. So resultiert die geringe Transmission der Elektrode selbst in Kombination mit einem großen Rückstreuungseffekt der Kompositproben bei der LImm-Wellenlänge $\lambda = 685 \text{ nm}$ in einer sehr geringen optischen Leistung, die an der Rückelektrode ankommt. Dies gilt vor allem bei einer Partikelkonzentration von 10 vol%, wie sie bei Probe P4L10LImm vorherrscht, so dass sich eine vernachlässigbare transmittierte optische Leistung von unter 0,5 % der Ausgangsleistung einstellt.

Das pyroelektrische Tiefenprofil soll die Untersuchungen zu den elektrischen, ferroelektrischen und pyroelektrischen Eigenschaften der Komposite ergänzen, da sich hieraus auf das Polarisationsprofil schließen lässt, welches wiederum ein tieferes Verständnis des Polarisationsmechanismus unter optischen Anregungsbedingungen ermöglichen kann. Die dazu notwendige LImm-Charakterisierung fand an der Probe P4L10LImm statt, die zu diesem Zweck auf einem LImm-Träger fixiert werden musste. In Abb. 4.16 a) sind die P-E Hysteresen dieser Probe bei einer Peak-to-Peak Spannung von 3,4 kV für verschiedene Intensitäten der optischen Anregung dargestellt. In diesem Zusammenhang sei nochmals darauf hingewiesen, dass durch die räumliche Restriktion der Kontaktstifte des LImm-Trägers die optische

Anregung J auf maximal 8 mW/mm^2 limitiert war. Vergleichbar zum ferroelektrischen Verhalten der Probe P4L10Pyro konnte auch hier ohne optische Anregung keine Polarisation festgestellt werden. Mit einer optischen Anregung bei $\lambda = 470 \text{ nm}$ stellte sich jedoch zunächst das nunmehr bekannte Verhalten in der Form ein, dass die Ausprägung der Hystereseschleifen mit steigender Anregungsintensität zunimmt. So wurde eine maximale remanente Polarisation P_r von ca. $2,4 \text{ }\mu\text{C/cm}^2$ bei $J = 6 \text{ mW/mm}^2$ erreicht.

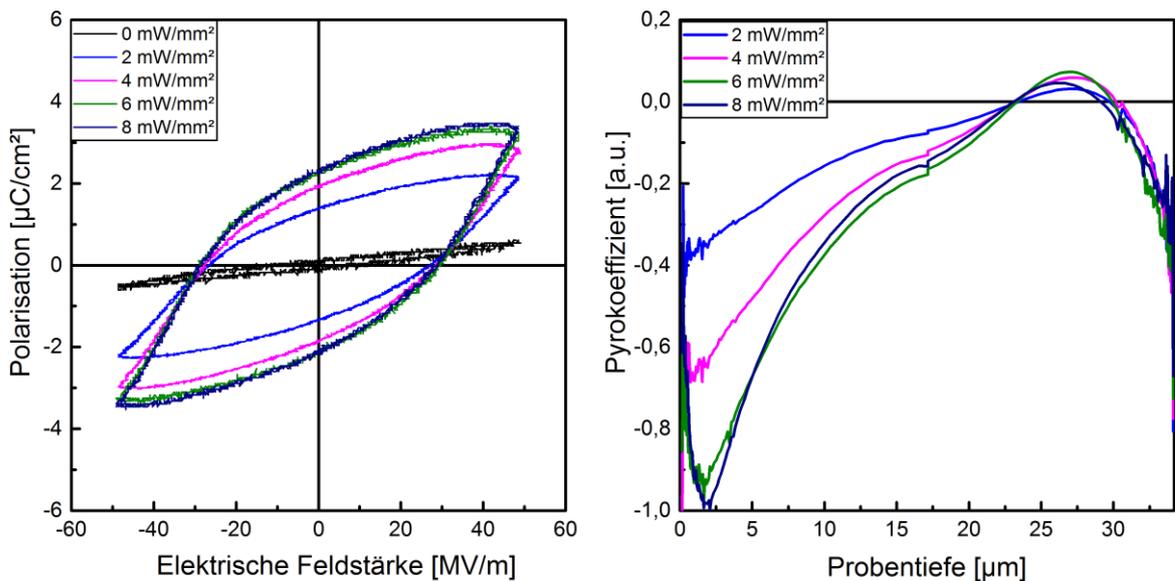


Abb. 4.16: a) Hysteresekurven zum Polarisationsverhalten der Kompositprobe P4L10LIMM in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke bei einer Peak-to-Peak Spannung von 3,4 kV und verschiedenen optischen Anregungsintensität ($\lambda = 470 \text{ nm}$) sowie b) den aus den LIMM-Messungen abgeleiteten korrespondierenden relativen pyroelektrischen Tiefenprofilen.

Es existierte jedoch kein signifikanter Unterschied in der Polarisationshysterese und somit auch nicht im Wert von P_r , als J auf 8 mW/mm^2 während des Polarisationsprozesses angehoben wurde (Abb. 4.16 a)). Nach jedem einzelnen Polarisationsvorgang wurde eine Ruhezeit von 24 h eingehalten, um dem zeitlichen Abklingverhalten des pyroelektrischen Koeffizienten so lange Rechnung zu tragen, bis sich ein stationärer Zustand eingestellt hat (Abb. 4.13 und Anhang: Abb. A.6). Anschließend wurden an beiden Seiten der Probe (Kapitel 3.4) LIMM-Messungen vorgenommen. Basierend auf der Mischungsregel und den in Kapitel 4.1.3 gewonnenen Erkenntnissen zu den thermischen Eigenschaften der Komposite konnten die Ausgangswerte des reinen 70/30 P(VDF-TrFE) sowohl für das Produkt $c \cdot \rho = 1,09 \text{ J/cm}^3 \cdot \text{K}$ als auch für $D_p = 1,09 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ ¹²⁸ zur Abschätzung des qualitativen pyroelektrischen Tiefenprofils angewendet werden.¹²⁴ Eine nahezu stufenlose Zusammenführung der einzelnen Profile, von beiden Probenseiten ausgehend, war für jede Anregungsintensität bei einer Tiefe von ca. $19 \text{ }\mu\text{m}$ möglich, da hier die lokalen Werte $p(x)$ annähernd gleich waren. Der daraus folgende Unterschied von $4 \text{ }\mu\text{m}$ zur realen Dicke der Probe P4L10LIMM lässt sich mit der

Breite der Scanfunktion und der daraus resultierenden Senkung der räumlichen Auflösung in der Mitte der Probe erklären (Abb. 2.19 b)).¹¹² Auf diese Weise konnten die in Abb. 4.16 b) dargestellten qualitativen pyroelektrischen Tiefenprofile, welche sich nach der Polarisierung bei einer Peak-to-Peak Spannung von 3,4 kV in Abhängigkeit von der optischen Anregungsintensität einstellen, ermittelt werden. Die x-Achse bezog sich hierbei auf die Dicke der Probe (34 μm) und der qualitative pyroelektrische Koeffizient $p(x)$ (y-Achse) wurde auf den Maximalwert bei $J = 8 \text{ mW/mm}^2$ normiert. Es wurden jedoch analog zur Probe P4L10Pyro keine pyroelektrischen Aktivitäten nach den Polarisationsversuchen ohne optische Anregung festgestellt. Allen anderen Tiefenprofilen ist gemein, dass sie ein Maximum von $p(x)$ an der Seite der Probe aufweisen, die während der Polarisierung direkt beleuchtet wurde (Frontelektrode bei $x = 0 \mu\text{m}$). Für $J = 2 \text{ mW/mm}^2$ liegt es sehr nahe an der Probenoberfläche und verschiebt sich für stärkere Intensitäten etwas ins Innere der Probe, so dass für $J = 6 \text{ mW/mm}^2$ bzw. $J = 8 \text{ mW/mm}^2$ das relative Maximum bei ca. 2 μm liegt. Die Profilverläufe, die sich durch diese beiden Anregungsintensitäten ergeben, weisen ebenfalls zu den P-E Hysteresen (Abb. 4.16 a)) einen sehr ähnlichen Verlauf auf. Auf der Probenseite, welche der optischen Anregung abgewendet war (Rückelektrode = 34 μm), sind die relativen pyroelektrischen Tiefenprofile unabhängig von J sehr ähnlich. So sinkt der Absolutwert von $p(x)$ über die ersten 6 μm von der Seite der Rückelektrode hin zur Probenmitte und weist sogar einen Vorzeichenwechsel über die nächsten 5 μm auf.

5. Diskussion

Ziel der Arbeit war es, den Einfluss einer optischen Anregung auf das Polarisationsverhalten von Ferroelektrika-Halbleiter-Kompositen im Feldstärkenbereich unter 100 MV/m nachzuweisen. Durch die Dispersion von (Cd:Zn)S-Pulver in P(VDF-TrFE) ist es gelungen ein entsprechendes Modellsystem mit einer ferroelektrischen Polymermatrix und dispergierten Halbleiterpartikeln zu synthetisieren. Die Grundlage der zentralen Hypothese, dass die Polarisations-eigenschaften dieser Komposite durch eine optische Anregung gezielt beeinflusst werden können, liegt in dem bereits in der Literatur vorgeschlagenem Modell der „kompletten Neutralisation“ (Abb. 2.15), welches einen Erklärungsansatz für das Polarisationsverhalten von PVDF und P(VDF-TrFE) bei Feldstärken unter 100 MV/m bietet. So spielen insbesondere Ladungsträger im Inneren des ferroelektrischen Materials sowohl bei der Ausrichtung als auch der Stabilisierung der Polarisation eine wesentliche Rolle. Dies wiederum erfordert einen Ladungsträgertransport und somit eine gewisse Leitfähigkeit, die einen solchen Ladungstransfer ins Innere der ferroelektrischen Polymerfolie ermöglicht. Darüber hinaus wohnt der definierten Regulierung der Leitfähigkeit zusätzlich noch das Potential inne, die pyroelektrischen Eigenschaften und somit die pyroelektrische Response von Sensoren zu verbessern bzw. aktiv zu steuern (Kapitel 2.3.1). Die Überprüfung sowie die Weiterentwicklung dieser Modelle führen zu dem innovativen Ansatz dieser Arbeit, die Eigenschaften von Halbleiter-Polymer-Kompositen als Photowiderstand auf Ferroelektrika-Halbleiter-Komposite zu übertragen. Unter der Annahme, dass sich die Leitfähigkeit des speziellen Komposites aus P(VDF-TrFE) und (Cd:Zn)S-Partikeln durch die Stärke der optischen Anregungsintensität spezifisch einstellen lässt, sollte es somit möglich sein, sowohl das Polarisationsverhalten als auch den pyroelektrischen Koeffizienten gezielt zu beeinflussen. Diese Voraussetzungen im Hinblick auf die zentrale Hypothese sowie diese selbst werden im Folgenden anhand der Ergebnisse auf ihre Validität überprüft und durch einen Erklärungsansatz in Form eines 3 Phasen-Modells untermauert. Somit trägt diese Arbeit nicht nur dazu bei, ein tiefgreifenderes Verständnis sowohl über das Polarisationsverhalten einerseits und das pyroelektrische Verhalten andererseits zu erlangen, sondern bietet auch die Grundlage für neuartige (Komposit-) Materialien und Anwendungen. Auf diese Weise kann das bereits in der Einleitung und Motivation skizzierte große Potential von polymerbasierten Ferroelektrika auf den Gebieten der Sensorik und Aktuatorik sowie der flexiblen Elektronik allgemein durch die Implementierung einer optischen Anregung enorm erweitert werden.

5.1 Entwicklung des 3-Phasen-Modells

Die Ergebnisse der innerhalb dieser Dissertation durchgeführten Untersuchungen zum elektrischen, ferroelektrischen und pyroelektrischen Verhalten von Ferroelektrika-Halbleiter-

Kompositen am Modellsystem P(VDF-TrFE)/(Cd:Zn)S werden im Folgenden unter Berücksichtigung des Einflusses sowohl der Partikelkonzentration als auch der optischen Anregungsintensität diskutiert und anhand eines 3-Phasen-Modells erklärt. Es konnte gezeigt werden, dass die dispergierten (Cd:Zn)S-Partikel einen vernachlässigbaren Einfluss auf die innere teilkristalline ($X_C = 75\%$) Struktur der ferroelektrischen P(VDF-TrFE)-Matrix haben. Somit konnte die Schlussfolgerung getroffen werden, dass die Halbleiterpartikel als dritte, zusätzliche, separate Phase neben der kristallinen und amorphen Phase der Polymermatrix innerhalb des Komposits vorliegen. Darüber hinaus konnte gezeigt werden (Kapitel 4.1.3), dass die thermischen Eigenschaften der Komposite nahezu identisch zu denen des reinen Co-Polymers sind. Dies trifft für das elektrische Verhalten der Komposite nicht zu. Hierbei konnte bei einer Partikelkonzentration von mehr als 1 vol% ein signifikanter Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit des Komposites festgestellt werden (Abb. 4.6). Die Erhöhung der Leitfähigkeit durch die optische Anregung ($\lambda = 460\text{ nm}$ und $J = 0,2\text{ mW/mm}^2$) bei den Proben P2L10 und P2L15 sind zwar eindeutig vorhanden, aber verglichen mit ihrem Anstieg über mehrere Größenordnungen hinweg durch die Erhöhung der Partikelkonzentration auf 20 vol% eher gering. Dieses drastische Absinken des Widerstandes der Probe P2L20 ist auf dieselbe Ursache zurückzuführen, welche auch die wieder angestiegene Transmission für $\lambda > 510\text{ nm}$ (Abb. 4.4 a)) zur Folge hat. So führen die in Abb. 4.1 c, d) nachgewiesenen Agglomerate bzw. Netzwerke nicht nur zu einer erhöhten Transmission im angesprochenen Wellenlängenbereich, sondern auch zur Ausbildung von Leitungspfaden, über die Leck-Ströme fließen können, wodurch der Gesamtwiderstand wie bei Probe P2L20 drastisch absinkt.

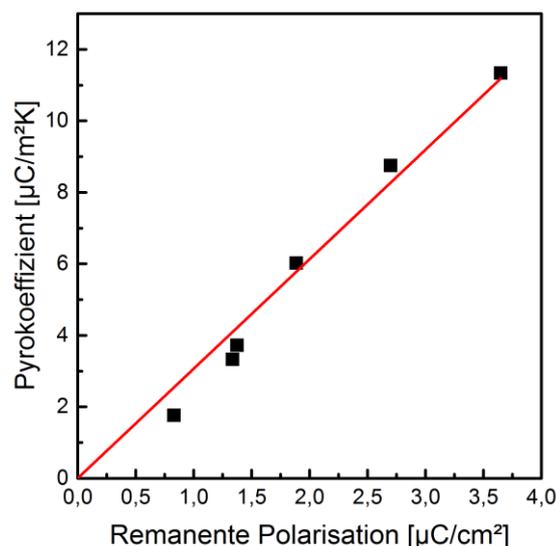


Abb. 5.1: Abhängigkeit des pyroelektrischen Koeffizienten p von der remanenten Polarisation P_r , ermittelt aus dem Polarisationverhalten der Kompositproben P2L0, P2L5, P2L10 und P2L15 sowohl ohne als auch mit optischer Anregung.

Im Hinblick auf die ferroelektrischen Eigenschaften dieser Komposite wiesen die Proben mit einer größeren Partikelkonzentration von 5 vol%, 10 vol%, und 15 vol% im Gegensatz zu denen mit einem geringeren (Cd:Zn)S-Anteil (0 vol%, 0,1 vol% und 1 vol%) eine Polarisationshysterese bei der verwendeten elektrischen Feldstärke von 50 MV/m (Abb. 4.7) auf. Die Ausprägung der jeweiligen Hysteresen wurde durch die optische Anregung ($\lambda = 460 \text{ nm}$ und $J = 0,2 \text{ mW/mm}^2$) während der Polarisation zwar unterschiedlich stark, aber dennoch für jede Probe (P2L5, P2L10, P2L15) individuell gesteigert. Darüber hinaus hat das gleiche Verhalten sowohl für P_r (Abb. 4.8 a)) als auch für p (Abb. 4.8 b)) im Hinblick auf die Partikelkonzentration im optisch angeregten und nicht angeregten Zustand eine lineare Korrelation zwischen den beiden Koeffizienten zur Folge. Dieser in Abb. 5.1 dargestellte lineare Zusammenhang zwischen P_r und p ähnelt der von *Furukawa* ermittelten Abhängigkeit bei verschiedenen Co-polymeren, vor allem denen mit einem ähnlichen VDF zu TrFE Verhältnis⁸⁵ (Abb. 2.10 b)). Auf diese Weise wird die Polarisation der jeweiligen Komposite bewiesen, da eine pyroelektrische Response und somit die Messung von p eines ferroelektrischen Materials nur im Anschluss an eine solche Polarisation erfolgen kann.¹⁴⁹

Auf der Grundlage der dargestellten Ergebnisse der P-E Hysteresen, der remanenten Polarisation und dem pyroelektrischen Koeffizienten kann deren Verhalten in Abhängigkeit von der (Cd:Zn)S-Partikelkonzentration und der optischen Anregung mit Hilfe eines „3-Phasen-Modells“ erklärt werden. Wie von *Tajitso et al.*⁸⁴ festgestellt, hat bereits bei reinem P(VDF-TrFE) nicht nur die kristalline β -Phase, sondern auch die amorphe Phase und insbesondere deren Verhältnis zueinander, welches sich in X_C ausdrückt, einen enormen Einfluss auf deren Polarisationsverhalten (Kapitel 2.2.1). Außer bei Probe P2L0 liegt neben diesen beiden Phasen in den untersuchten Kompositen jedoch noch eine dritte Phase, nämlich die (Cd:Zn)S-Partikel, als Einflussfaktor vor. Für den Fall der reinen P(VDF-TrFE)-Probe besteht die Mikro- bzw. Nanostruktur wie in Abb. 5.2 a) schematisch dargestellt demzufolge aus den zwei nebeneinander vorliegenden materialspezifischen Phasen, der kristallinen β - und der amorphen Phase. Hierbei sind die amorphen Bereiche nicht ferroelektrisch und die kristallinen Bereiche aufgrund ihres permanenten Dipolmomentes ferroelektrisch. Wie allgemein anerkannt, wird die globale Pyroelektrizität von P(VDF-TrFE) durch die Ausrichtung der Orientierung der Dipole während der Polarisation hervorgerufen.⁸⁵ Um die permanente Ausrichtung der Dipole eines ferroelektrischen Kristalls in einer amorphen Umgebung auch ohne die stabilisierende Wirkung eines externen elektrischen Feldes zu erhalten, muss die remanente Polarisation der Kristalle durch Oberflächen- und Raumladungen kompensiert werden.¹⁵⁷ In diesem Zusammenhang muss der Einfluss der in Abb. 5.2 b) dargestellten 3. Phase, d.h. der dispergierten (Cd:Zn)S-Partikel, sowie die Möglichkeit zur optischen Anregung dieses Halbleitermaterials zur Erklärung der beobachteten Eigenschaften in Betracht gezogen

werden. In Bezug auf die Komposite mit keiner bzw. einer geringen (Cd:Zn)S-Partikelkonzentration von 0 vol%, 0,1 vol% und 1 vol% war das angelegte elektrische Feld von maximal 50 MV/m nicht ausreichend, um eine Polarisation des Kompositmaterials (Abb. 4.7, Abb. 4.8) zu erreichen. Wird die Partikelkonzentration jedoch weiter erhöht, so müssen wie bei den Proben P2L5, P2L10 und P2L15 weitere Aspekte berücksichtigt werden. Erstens steigt der Partikelanteil in der amorphen Phase, welche bei allen Proben ca. 25% bezogen auf das reine Polymer beträgt, immer weiter an. Dies führt dazu, dass die Partikel untereinander räumlich immer weniger voneinander getrennt sind. Auf diese Weise erfahren die einzelnen Kristalle der β -Phase des Co-Polymers eine wenn auch geringe, aber dennoch verbesserte „elektrische Kontaktierung“ bzw. die Möglichkeit, dass Ladungen zu ihnen transportiert werden können (Abb. 5.2 b)). Dies wird durch die gemessenen I-U Kennlinien belegt (Abb. 4.6). Somit wird die bereits von *Eisenmenger et al.*³⁰ für reines P(VDF-TrFE) vermutete lokale Stabilisierung der Dipole (Kapitel 2.2.2, Abb. 2.15) auch im Inneren des Komposites durch den notwendigen Ladungsausgleich an den einzelnen Kristalliten während der Polarisation ermöglicht.⁹⁹ Dies hat die permanente Ausrichtung der Dipole und somit eine remanente Polarisation zur Folge. Als weiterer Aspekt sind ähnlich zu den Langzeit-Polarisationsversuchen von *Holdik et al.* (Abb. 2.13) lokale Felderhöhungen zu berücksichtigen.⁹³ Bei den hier untersuchten Kompositen ist dieser Effekt der lokalen Erhöhung der effektiven Feldstärke an den Bereichen der kristallinen β -Phase auf eine Senkung des lokalen Widerstandes der umgebenden amorphen Phase aufgrund der dispergierten Halbleiterpartikel zurückzuführen. Die Kombination aus den beiden Effekten der lokalen Felderhöhung und Stabilisierung der remanenten Polarisation der Kristalle durch Kompensationsladungen (Oberflächen- und Raumladungen) resultiert, wie in dieser Arbeit nachgewiesen werden konnte, in einer Polarisierbarkeit der Komposite ab einer bestimmten Partikelkonzentration (Abb. 5.2 b)). Das Absinken der Polarisierbarkeit mit steigender (Cd:Zn)S-Konzentration kann durch die Kombination aus sinkendem Volumenanteil der kristallinen β -Phase und einem wachsenden Leck-Strom erklärt werden. Letzteres reduziert die effektive lokale elektrische Feldstärke, welche an den P(VDF-TrFE)-Kristallen anliegt. Dieser Leck-Strom wird ab einer bestimmten Menge an (Cd:Zn)S-Partikeln aufgrund von sich ausbildenden Leitungspfaden dominant (Abb. 5.2 c), so dass keine Polarisation erfolgen kann, da vorher ein „Versagen“ der Proben aufgrund der hohen Stromstärke und der damit verbundenen Leistung, welche in die Probe eingebracht wird, eintritt. Diese kritische Partikelmenge lag bei den durchgeführten Untersuchungen bei ca. 20 vol%. Das 3-Phasen-Modell liefert auch eine Erklärung für die Verstärkung der ferroelektrischen Eigenschaften aufgrund der optischen Anregung des Komposites oder, präziser, der in der Polymermatrix dispergierten Halbleiterpartikel, denn sie führt zu einer Erhöhung der freien Ladungsträgermenge. Diese zusätzlichen Ladungsträger haben zwei Effekte zur Folge: erstens

einen besseren Oberflächen- bzw. Raumladausgleich und somit eine Stabilisierung der lokalen Polarisation und zweitens die Verstärkung der lokal wirksamen elektrischen Feldstärke an den P(VDF-TrFE)-Kristallen der β -Phase (Abb. 5.2 d)).

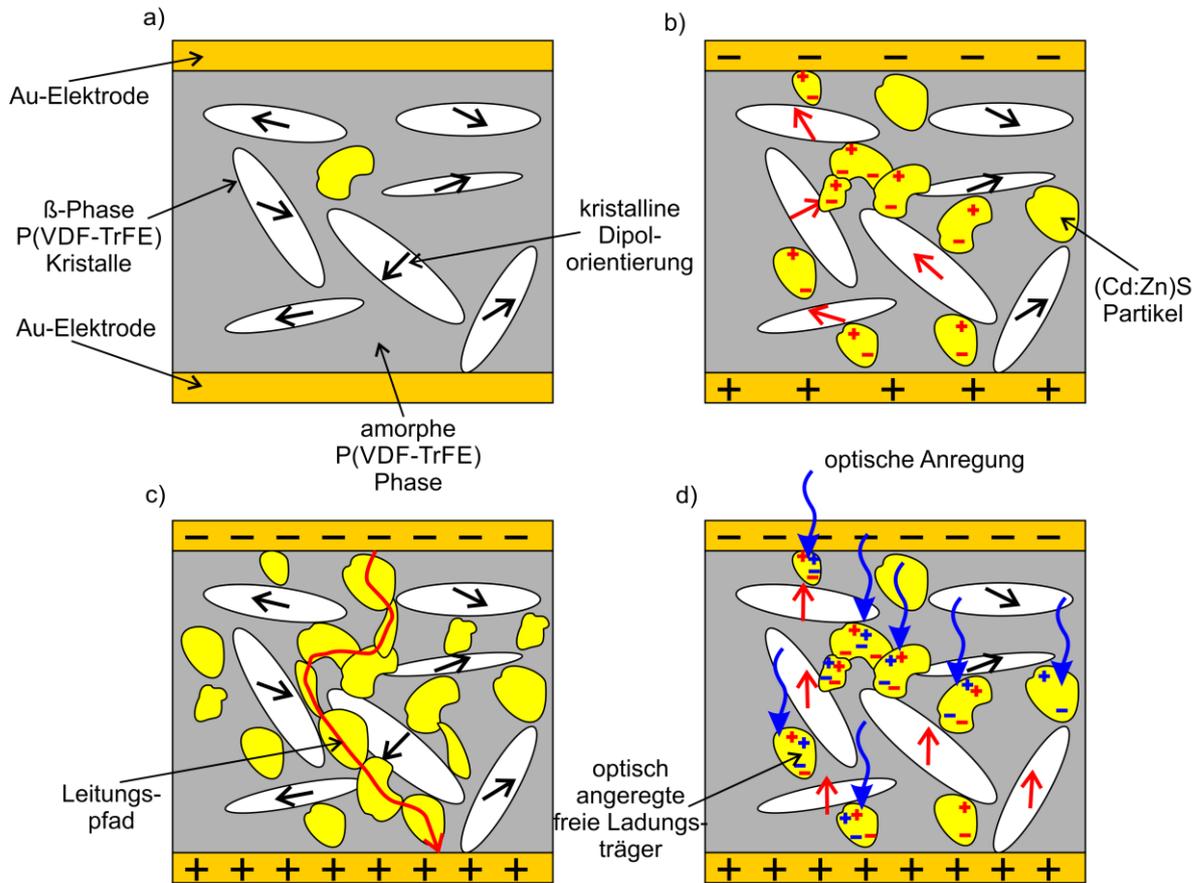


Abb. 5.2: Schematische Darstellung des vorgeschlagenen „3-Phasen-Modells“: a) Kompositfilme mit einer (Cd:Zn)S-Konzentration von 0, 0,1 und 1 vol% ohne ein nachweisbares ferroelektrisches Verhalten bei einer Feldstärke von 50 MV/m, b) die lokale Dipol-Ausrichtung (Polarisation) der ferroelektrischen β -Phase des P(VDF-TrFE) bei einer (Cd:Zn)S-Konzentration von 5, 10 und 15 vol% hervorgerufen durch Ladungsinjektion und Polarisationsstabilisierung sowie die Erhöhung der effektiven lokalen Feldstärke, c) die Bildung von Leitungspfaden ab einer (Cd:Zn)S-Partikelkonzentration von 20 vol% und d) die durch optische Anregung mögliche Injektion von zusätzlichen Ladungsträgern (Photostrom) zur Verbesserung des ferroelektrischen Verhaltens bei den (Cd:Zn)S-Konzentration von 5, 10 und 15 vol%.

5.2 Erweiterung des 3-Phasen-Modells

Um das 3-Phasen-Modell einerseits zu verifizieren und andererseits ein tiefgreifenderes Verständnis über die zu Grunde liegenden Prozesse zu entwickeln, wurden weiterführende Untersuchungen vorgenommen. Hierbei stand vor allem das Polarisations- und pyroelektrische Verhalten in Abhängigkeit der optischen Anregungsintensität im Fokus. Darüber hinaus konnte das 3-Phasen-Modell auf Basis des pyroelektrischen Tiefenprofils erweitert werden. In Anbetracht der Tatsache, dass bei 10 vol% (Cd:Zn)S der Einfluss der optischen Anregung sowohl bei der remanenten Polarisation als auch beim pyroelektrischen Koeffizienten am

stärksten ausgeprägt war (Abb. 4.8), wurden für diese Untersuchungen gezielt Komposite mit einem solchen Anteil an dispergierten Halbleiterpartikeln synthetisiert. Neben diesem definierten Partikelanteil wurden für die Herstellung der Proben P4L10Pyro und P4L10LIMM mittels uniaxialer Heißpresse vier Lagen des Polymerfilms verwendet. Auf diese Weise sollte durch die erhöhten Scherkräfte aufgrund der größeren Stapeldicken der Schichten eine homogenere Partikeldurchmischung erreicht werden.¹²⁹⁻¹³¹ Ein starkes Indiz für eine solch homogenere Durchmischung liefern die gemessenen I-U Kennlinien der Proben P4L10Pyro und P4L10LIMM (Abb. 4.9), denn diese weisen trotz des identischen Volumenanteils an (Cd:Zn)S-Partikeln wie die Probe P2L10 einen wesentlich größeren elektrischen Widerstand, auch im optisch nicht angeregten Zustand auf (Abb. 4.6 Probe P2L10). Dies lässt sich von den in Kapitel 2.3.4 dargestellten Einflussfaktoren auf die elektrische Leitfähigkeit von Kompositen ableiten (Abb. 2.18 a). Unter optischen Anregungsbedingungen konnte gezeigt werden, dass die elektrische Leitfähigkeit mit der Erhöhung der Anregungsintensität zunimmt (Abb. 4.9) und dass diese instantan (< 50 ms, da mit der SMU 1001 Messpunkte in 48 s aufgenommen wurden) auf die optische Anregung reagiert. Darüber hinaus weist der Anteil der I-U Kennlinie, welcher auf einer optischen Anregung beruht (Photoleitfähigkeit), eine nichtlineare Abhängigkeit von der angelegten Spannung auf. Dies wird speziell für die Probe P4L10LIMM ab einer optischen Anregungsintensität von 6 mW/mm^2 deutlich. Der Unterschied in der I-U Charakteristik (Abb. 4.9) der beiden Proben P4L10Pyro und P4L10LIMM lässt sich wieder über geringfügige Inhomogenitäten bei der Verteilung der dispergierten (Cd:Zn)S-Partikeln erklären, da diese zu unterschiedlichen Leitfähigkeiten führen. Dennoch wurde die elektrische Leitfähigkeit durch die Verwendung von 4 Lagen im optisch nicht angeregten Zustand im Vergleich zur 2-lagigen Probe P2L10, welche ebenfalls eine Partikelkonzentration von 10 vol% besitzt, um fast 2 Größenordnungen gesenkt. Unter diesen Umständen ist der relative Einfluss der Photoleitfähigkeit bei den Proben P4L10Pyro und P4L10LIMM viel größer, da sie im optisch nicht angeregten Zustand eine zu vernachlässigende Leitfähigkeit aufweisen. Das nichtlineare Verhalten der I-U Kennlinien unter optischen Anregungsbedingungen lässt sich in Anlehnung an Kapitel 2.3.4 durch Tunnel- und Hoppingeffekte der angeregten Ladungsträger erklären. Diese können an den Grenzflächen von Halbleiter oder Metallen zur Polymermatrix auftreten¹⁰⁸ und sind für erstere von der optischen Anregungsintensität abhängig (Abb. 2.18).^{47,50} In dem untersuchten Materialsystem gilt dies im Speziellen für die Grenzfläche zwischen den dispergierten (Cd:Zn)S-Partikeln und der P(VDF-TrFE)-Matrix.

In Bezug auf das ferroelektrische Verhalten zeigen die Proben P4L10Pyro und P4L10LIMM jedoch unabhängig von der untersuchten Höhe der angelegten elektrischen Feldstärke (im Bereich kleiner Feldstärken, d.h. $E < 100 \text{ MV/m}$) keine Polarisationshysterese ohne optische Anregung während der Polarisation. Dies steht sowohl im Gegensatz zu den zuvor untersuchten

2-lagigen Proben (P2L5, P2L10, P2L15) als auch zu reinen Polymerproben mit einer hohen Kristallinität, deren Polarisationsverhalten unabhängig von einer optischen Anregung ist. Ein Erklärungsansatz hierfür findet sich wieder im „3-Phasen-Modell“ und kann über das Zusammenwirken verschiedener Effekte erklärt werden. Zum einen stellt sich unter Berücksichtigung der Partikelkonzentration von 10 vol% eine Kristallinität in Form der β -Phase des P(VDF-TrFE) im Hinblick auf die gesamten Kompositproben von jeweils ca. 67 % ein. Zwar würde eine reine 70/30 P(VDF-TrFE) Probe mit einer X_C von ca. 67 % immer noch eine remanente Polarisation⁸⁴ und somit eine Polarisationshysterese aufweisen (Abb. 2.9 a)), wäre aber bereits nahe der minimalen Kristallinität von ca. 50 %, die nötig ist, um eine remanente Polarisation zu ermöglichen. Darüber hinaus spielt ebenfalls die Kombination der angelegten Feldstärken von maximal 54 MV/m (Abb. 4.10, Abb. 4.11) und der zur Polarisation verwendeten Frequenz von 10 Hz eine entscheidende Rolle. Aus Letzterem ergibt sich eine Zeitkonstante für die Polarisationsdauer von $t = 0,025$ s (1/4 der Periodendauer), wobei diese einen linearen Anstieg (dreiecksförmiger Spannungsverlauf der Wechselspannung) aufweist. Zur Ermittlung der Switching Time τ_s verwendete *Furukawa et al.* jedoch eine stufenförmige Polarisationsspannung^{84,88,89}, so dass prinzipiell kürzere τ_s im Vergleich zu einem linearen Spannungsanstieg zu erwarten sind. Nach Abb. 2.8 c) liegt τ_s jedoch bei einer Stufenfunktion in Kombination mit den hier verwendeten elektrischen Feldstärken in einem Bereich von 0,1 s bis 0,01 s.⁸⁴ Somit ist auch die aus den verwendeten Polarisationsparametern (Feldstärke, Frequenz) resultierende Zeitkonstante für die Polarisationsdauer von $t = 0,025$ s als zu kurz zu betrachten. Dies erklärt auch, weshalb sich bei den Proben P2L0, P2L0,1, P2L1 keine Polarisationshysteresen ausgebildet haben. Abschließend ist noch der Einfluss des Depolarisationsfeldes, welches aus der spontanen Polarisation P_s der kristallinen β -Phase selbst resultiert, zu betrachten,⁸⁴ da dieses kompensiert werden muss, um eine dauerhaft remanente Polarisation der lokalen β -Kristalle und somit der gesamten Kompositprobe zu gewährleisten.¹²⁴ Bei der verwendeten Polarisationsfrequenz von 10 Hz, welche in Kombination mit der angelegten Feldstärke für eine Ladungsträgerinjektion in reine P(VDF-TrFE)-Proben zu schnell zu sein scheint, kann diese Kompensation wenn überhaupt nur durch eine Kombination aus der Polarisierbarkeit der amorphen P(VDF-TrFE)-Phase sowie der sich gegenseitig stabilisierenden Wechselwirkung von benachbarten ferroelektrischen Domänen (β -Phase) erfolgen.⁹⁰ Es ist aber anzunehmen, dass der Einfluss beider Effekte mit zunehmender (Cd:Zn)S-Konzentration sinkt, da die in der amorphen Phase dispergierten Partikel zum einen die Polarisierbarkeit dieses „Sub-Komposites“, bestehend aus der amorphen P(VDF-TrFE)-Phase und dispergierten (Cd:Zn)S-Partikeln, reduziert und zum anderen der Abstand der interagierenden kristallinen Bereiche vergrößert wird, da die Gesamtkristallinität des Komposites bis auf ca. $X_C = 67$ % sinkt.

Betrachtet man das Polarisationsverhalten der Proben (hier speziell P4L10Pyro) unter optischen Anregungsbedingungen (Abb. 4.10), so resultiert dies in einem Anstieg von P_r mit wachsender optischer Anregungsintensität (Abb. 5.3). Des Weiteren hängt P_r ebenfalls von der maximalen Feldstärke ab und steigt mit zunehmender Peak-to-Peak Spannung an (Abb. 5.3).

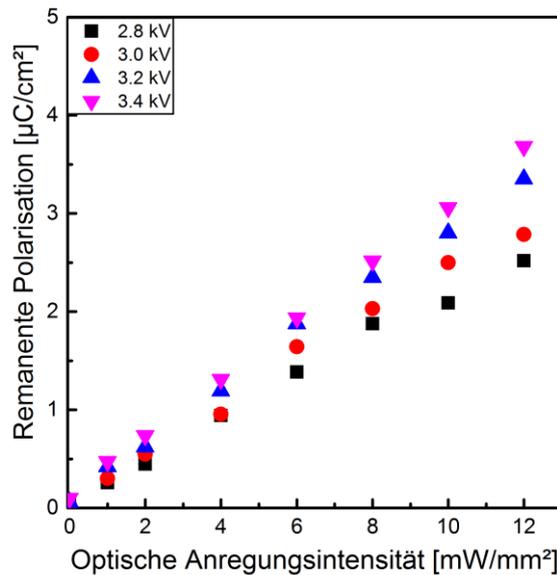


Abb. 5.3: Remanente Polarisation der Kompositprobe P4L10Pyro als Funktion der optischen Anregungsintensität während der Polarisation ($\lambda = 470$ nm) für verschiedene Peak-to-Peak Spannungen.

Aus Abb. 4.12: a) wird ersichtlich, dass auch der pyroelektrische Koeffizient, welcher 15 Minuten nach dem Polarisationsvorgang detektiert wurde, linear mit der optischen Anregungsintensität zunimmt. Somit weisen auch für die Probe P4L10Pyro, analog zu den vorherigen Messungen (Abb. 5.1 a)), p und P_r eine lineare Abhängigkeit auf (Abb. 5.4). Dies bestätigt die in Kapitel 5.1 getätigte Aussage, dass zumindest in diesem Bereich der angelegten elektrischen Feldstärke die Aufweitung der P-E Hysteresen mit größerer optischer Anregungsintensität im Wesentlichen nicht durch Leck-Ströme verursacht wird.¹³² Für niedrigere Peak-to-Peak Spannungen (2,8 kV) und somit kleinere Feldstärken ist aus Abb. 5.4 a) zu erkennen, dass der pyroelektrische Koeffizient in Abhängigkeit von der remanenten Polarisation einen leicht geringeren Anstieg aufweist, als bei größeren Peak-to-Peak Spannungen (3,4 kV). Für Peak-to-Peak Spannungen über 3,4 kV (Abb. 4.11b) in Kombination mit Abb. 4.12 b)) ist eine Abweichung vom annähernd linearen Verhalten zwischen p und P_r festzustellen (für $P_r > 3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ in Abb. 5.4 b)). Diese Abweichung kann weniger über den Einfluss der optischen Anregungsintensität auf den pyroelektrischen Koeffizienten erklärt werden, welche sich als linear darstellt (Abb. 4.12 b)), als vielmehr über deren Einfluss auf die remanente Polarisation bei Peak-to-Peak Spannungen größer als 3,4 kV (Abb. 4.11 b)). Dies lässt den Schluss zu, dass es bei größeren Feldstärken zu einem

scheinbaren Anstieg der remanenten Polarisation kommt, der auf einem Messartefakt während der Charakterisierung mit dem Sawyer-Tower Aufbau, hervorgerufen durch optisch angeregte Leck-Ströme, beruht.¹⁵⁸ In einem Sawyer-Tower Aufbau (Abb. 3.4) können Leck-Ströme zu einer scheinbaren Erhöhung der remanenten Polarisation führen, da sich durch diese der Referenzkondensator (C1) stärker auflädt, was sich wiederum in einer Erhöhung der gemessenen Spannung U_{Cl} und somit einer (scheinbaren) Polarisation widerspiegelt. Eine Bestätigung erfährt dieser Erklärungsansatz durch den nichtlinearen Anstieg des gemessenen Stromes der Probe P4L10Pyro in Abhängigkeit von der angelegten Spannung und der optischen Anregungsintensität (Abb. 4.9 a)). Folglich kann angenommen werden, dass der überlineare Anstieg des Photostroms mit steigender Spannung vor allem auch für den verwendeten Peak-to-Peak Spannungsbereich von 3,4 bis 3,8 kV während der Polarisationsuntersuchungen gilt. Auf diese Weise steigt mit zunehmender Polarisationsspannung der Anteil an Leck-Strom und somit der Anteil des Messartefakts an der remanenten Polarisation, ohne dass tatsächlich eine stärkere remanente Polarisation über den linearen Anstieg hinaus vorliegt.

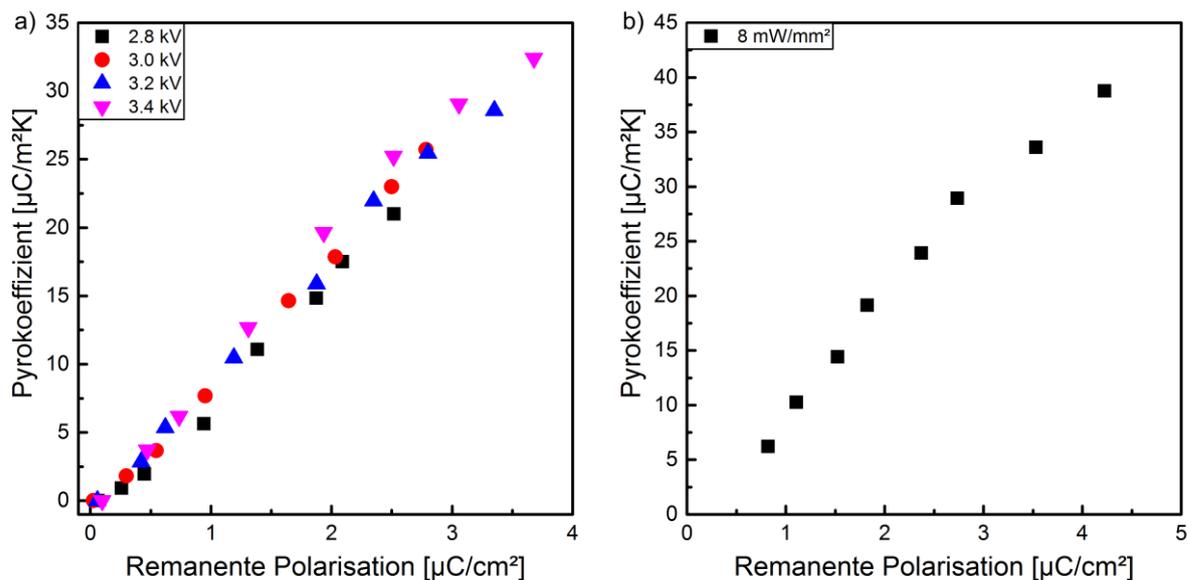


Abb. 5.4: Abhängigkeit des pyroelektrischen Koeffizienten p von der remanenten Polarisation P_r der Kompositprobe P4L10Pyro a) als Folge des Polarisationsverhalten bei verschiedenen Peak-to-Peak Spannungen und optischen Anregungsintensitäten während der Polarisation ($\lambda = 470 \text{ nm}$) sowie b) bei einer optischen Anregungsintensität $J = 8 \text{ mW}/\text{mm}^2$ während der Polarisation ermittelt durch einen kombinierten Aufbau aus Sawyer-Tower und dem experimentellem Setup zur Bestimmung des pyroelektrischen Koeffizienten.

Im Umkehrschluss kann jedoch nicht nur der Einfluss des Leck-Stromes festgestellt werden, sondern vor allem durch die Messungen sowohl der P-E Hysteresen als auch der Pyrocoefficienten der Einfluss der optischen Anregung auf die ferroelektrischen Eigenschaften der Ferroelektrika-Halbleiter-Komposite eindeutig dokumentiert werden. Diese kombinierte

Charakterisierung innerhalb dieser Arbeit unterscheidet sich somit maßgeblich von den vor allem in jüngster Zeit durchgeführten Untersuchungen zum Einfluss einer optischen Anregung auf das Polarisationsverhalten von ferroelektrischen Keramiken mit Perowskit-Struktur wie BiCoO_3 , FeWO_3 sowie $\text{Pb}_{1-x}(\text{Li}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_x(\text{Zr}_{0,2}\text{Ti}_{0,8})\text{O}_3$, BiFeO_3 ¹⁵⁹⁻¹⁶⁵. Folglich sind sowohl die von *Borkar et al.*^{159,160} als auch *Sun et al.*¹⁶¹⁻¹⁶⁵ getroffenen Schlussfolgerungen zur Steigerung der ferroelektrischen Eigenschaften dieser Keramiken durch die optische Anregung während der Polarisation kritisch zu betrachten, da weder der messtechnische Einfluss des generierten Photostroms ausreichend diskutiert wurde noch eine kombinierte Bestimmung von p erfolgte.

In dem in Kapitel 5.1 entwickelten 3-Phasen-Modell tragen (optisch angeregte) Ladungsträger sowohl zur lokalen Felderhöhung als auch zur Stabilisierung der ausgerichteten Dipole und somit zur Polarisation der Komposite bei. Dass die dazu notwendigen Ladungsträger von außen in das Bulkmaterial während der Polarisation eingespeist werden müssen, konnte durch die in Kapitel 4.2.3 beschriebenen Untersuchungen belegt werden, da die „Sandwich-Probe“ P4L10ISO mit jeweils einer Isolator-Schicht zwischen den beiden Elektroden und der Kompositfolie auch unter optischen Anregungsbedingungen und relativ hohen elektrischen Feldstärken keine Polarisationshysterese aufwies. Folglich müssen in Anlehnung an *Eisenmenger et al.* die notwendigen Ladungsträger zusätzlich von außen in das Material eingebracht werden.^{30,93,96} Dementsprechend ähnelt das P-E Diagramm der Probe in Abb. 4.14 b) eher dem eines Kondensators als dem eines Ferroelektrikums (Hysterese).¹⁵⁸ Der geringe, aber dennoch messbare Einfluss der optischen Anregung in Form einer Kippung, aber keiner Spreizung der P-E Schleife lässt sich nicht auf eine erhöhte Leitfähigkeit zurückführen, da diese zum einen aufgrund der Isolationsschicht unabhängig von der optischen Anregung vernachlässigbar gering ist (Anhang: Abb. A.7) und zum anderen hätten durch die optische Anregung generierte Leck-Ströme eine Aufspreizung und keine Verkippung der Schleife zur Folge.¹⁵⁸ Letzteres kann vermutlich durch die Erhöhung des Imaginärteils von ϵ_r (Gl. 2.15) innerhalb der Kompositschicht, hervorgerufen durch die optisch angeregten und beweglichen Ladungsträger, erklärt werden was somit eine Steigerung von ϵ_r , bezogen auf die gesamte „Sandwich-Probe“ P4L10ISO zur Folge hat. Eine solche Art des Anstiegs der relativen Dielektrizitätskonstanten durch bewegliche Ladungsträger ist bereits von Typ III-Kondensatorkeramiken, welche in sogenannten „Sperrschichtkondensatoren“ Anwendung finden, bekannt. Hierbei werden jedoch die freien Ladungsträger in den einzelnen Keramikpartikeln, welche von einer elektrischen Isolationsschicht umgeben sind, nicht durch eine optische Anregung hervorgerufen sondern durch eine permanente Dotierung während des Syntheseprozesses.¹⁶⁶⁻¹⁶⁸

Der Unterschied zu *Davis et al.*, welche bei einer Sandwichprobe zum Teil eine Polarisationshysterese beobachten konnten⁸², liegt sowohl bei den Polarisationsuntersuchungen

von *Bihler et al.* (Abb. 2.12)³³ als auch bei den Experimenten, welche innerhalb dieser Arbeit durchgeführt wurden, im verwendeten Frequenzbereich. So entspricht die Stufenfunktion der angelegten Polarisationsspannung in Abb. 2.12 a) mit 50 ms (1/4 der Periodendauer) einer Frequenz von 5 Hz und ist somit halb so groß wie die in dieser Arbeit verwendete Frequenz $f=10$ Hz. Im Gegensatz dazu benutzte *Davis et al.* eine um 2 Größenordnungen geringere Frequenz ($f=0,05$ Hz)⁸², was sie darauf schließen lässt, dass bei ihren Untersuchungen die zur lokalen Felderhöhung und Stabilisierung der ausgerichteten Dipole notwendigen zusätzlichen Ladungsträger bereits im Material vorhanden sein müssen. Die verschiedenen Zeitskalen (Frequenzbereiche), auf welchen Polarisationshysteresen auftreten können, deuten folglich auf unterschiedliche Ladungsträgerarten oder zumindest verschiedene Beweglichkeiten der Ladungsträger hin. Für die innerhalb dieser Arbeit untersuchten Kompositproben (ohne Isolationsschicht) hingegen zeichnen sich unter Berücksichtigung des Einflusses der optischen Anregung mit hoher Wahrscheinlichkeit frei bewegliche Elektronen und Löcher als verantwortlich ab. Die Injektion an (ausreichenden) Ladungsträgern während der Polarisation scheint auf einer Zeitskala abzulaufen, die im Frequenzbereich der Polarisation ($f=10$ Hz) liegt, so dass sich erst nach einer Zyklenanzahl von ca. 50 ein statischer Zustand der Polarisationshysterese einstellen konnte (Kapitel 3.3.2). Auch dieses Verhalten ist eine Bestätigung dafür, dass die jeweiligen Ladungsträger erst in tiefere Bereiche der Kompositproben eindringen müssen, um eine lokale und somit sich aufbauende (vollständige) Polarisation zu erzeugen.³⁴

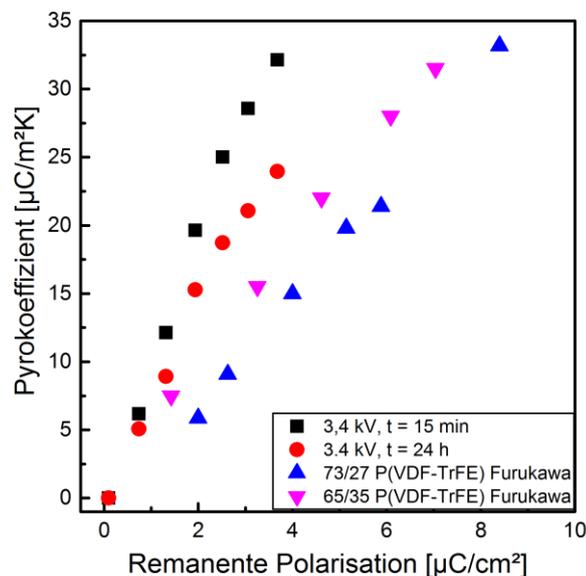


Abb. 5.5: Abhängigkeit des pyroelektrischen Koeffizienten p von der remanenten Polarisation P_r 15 min bzw. 24 h nach der Polarisation der Probe P4L10Pyro bei einer Peak-to-Peak Spannung = 3,4 kV in Kombination mit verschiedenen optischen Anregungsintensität im Vergleich zu den Literaturwerten für die reinen Copolymere 73/27 P(VDF-TrFE) und 65/35 P(VDF-TrFE).⁸⁵

Genau diese Ladungsträgerinjektion während der Polarisation führt unter optischen Anregungsbedingungen jedoch im Anschluss an den jeweiligen Polarisationszyklus bei den Proben ohne Isolationsschicht zu deren Überschuss innerhalb der Probe. In Folge dessen befindet sich das Kompositmaterial direkt nach dem Polarisationsvorgang in einem metastabilen Zustand¹²⁴ (Abb. 4.13, Anhang: Abb. A.6), so dass sich die zusätzlichen Ladungsträger anschließend reorganisieren oder unter Kurzschlussbedingungen aus der Probe diffundieren.^{31,32,93} Dies wiederum hat gemäß Abb. 4.13 (Anhang: Abb. A.6) ein zeitliches Absinken des gemessenen pyroelektrischen Koeffizienten zur Folge, da die anfänglich noch vorhandenen Raumladungszonen zu einer verstärkten Polarisation und somit einem zusätzlichen pyroelektrischen Term führen, welcher mit der Zeit verschwindet.¹²⁴

Dies lässt sich auch an der in Abb. 5.5 dargestellten Abhängigkeit des pyroelektrischen Koeffizienten gegenüber der remanenten Polarisation feststellen. So weist die Probe P4L10Pyro kurz nach dem Polarisationszyklus (15 min) bei derselben remanenten Polarisation einen größeren pyroelektrischen Koeffizienten auf als nach 24 h, nachdem alle zusätzlichen Ladungsträger aus dem Probeninneren heraus diffundiert sind und sich ein Gleichgewichtszustand eingestellt hat. Dennoch liegen die Werte für den pyroelektrischen Koeffizienten auch in diesem stabilen Zustand bei gleicher remanenter Polarisation über denen von vergleichbaren Co-Polymeren, hier 73/27- und 65/35 P(VDF-TrFE)⁸⁵ (Abb. 5.5). Über die Kristallinität der von *Furukawa et al.* verwendeten Co-Polymerproben wird zwar keine Aussage getroffen, es ist jedoch davon auszugehen, dass deren Kristallinität größer als die Gesamtkristallinität der Probe P4L10Pyro (X_C von ca. 67 % unter Berücksichtigung der 10 vol% an (Cd:Zn)S-Partikeln) war, da diese bereits nahe der für eine Polarisation notwendigen minimalen Kristallinität von ca. 50 % bei reinen Polymerproben liegt (Abb. 2.9 a).⁸⁴ Hieraus ergibt sich die Fragestellung, was zu der Erhöhung des pyroelektrischen Koeffizienten der Kompositprobe bei gleicher remanenter Polarisation gegenüber den reinen Polymerproben führt. Unter der basierend auf den elektrischen und ferroelektrischen Untersuchungen berechtigten Annahme der nahezu homogenen Partikeldispersion für Probe P4L10Pyro, in Kombination mit dem „kompletten Neutralisationsmodell“ (Abb. 2.15 b)³⁰, welches für die bei den verwendeten geringen Feldstärken ($E < 100$ MV/m) zur Polarisation notwendige Injektion der zusätzlichen Ladungsträger spricht, ergibt sich folgender Erklärungsansatz. Da für das von *Eisenmenger et al.* vorgeschlagene „komplette Neutralisationsmodell“ die Gesamtladungsträgermenge Q_1 im Gegensatz zum „Kompensationsmodell“ viel größer ist als die Ladungsträgermenge, welche zum Ausgleich der projizierten Probenoberfläche A nötig wäre ($Q_1 \gg Q_2 = \bar{P} \cdot A$), kann es zu einer Erhöhung der effektiv wirksamen Oberfläche kommen. Eine solche angenommene Vergrößerung der Oberfläche A wird dadurch erreicht, dass polarisierte Bereiche (Kristallite) im Inneren des

Komposites nach außen hin wirksam sind und somit deren verändertes Potential bei einer Temperaturänderung ebenfalls ausgeglichen werden müssen (pyroelektrischer Effekt). Ein analoger Effekt wird sich in Stack-Aktuatoren zu Nutze gemacht, um bei gleicher elektrischer Spannung die Auslenkung (indirekter piezoelektrische Effekt) zu erhöhen.^{169,170} Die dazu notwendige Serienschaltung von einzelnen Sub-Aktuatoren hat jedoch zur Folge, dass der notwendige Strom proportional zur Anzahl der Sub-Aktuatoren und somit deren Flächeninhalt ansteigt. Dieses Analogon von einzelnen polarisierten Bereichen lässt sich auch in dem 3-Phasen-Modell der verwendeten Komposite finden (Abb. 5.6 b)). So können z.B. in Anlehnung an Abb. 5.6 b) die polarisierten Bereiche P1 bis P5 in Abhängigkeit von den jeweils lokal vorliegenden Zwischenwiderständen (R1 bis R5) einen solchen pyroelektrisch wirksamen Stack bilden. Auf diese Weise wird der pyroelektrische Koeffizient auch durch die Leitfähigkeit der Umgebung der β -Phase mitbestimmt. Diese ist in dem hier verwendeten Komposit durch das „Sub-Komposit“ bzw. die „Sub-Matrix“, bestehend aus den amorphen Bereichen des P(VDF-TrFE) und den darin dispergierten (Cd:Zn)S-Partikeln, gekennzeichnet. Dass die Leitfähigkeit der umgebenden Matrix einen Einfluss auf den Imaginärteil von ϵ_m aufweist und dies wiederum den gemessenen pyroelektrischen Koeffizienten bestimmt, konnte bereits von *Ploss et al.* an Hand von Kompositen bestehend aus 30 vol% PZT, die in Polyurethan dispergiert wurden, nach deren Polarisation gezeigt werden (Kapitel 2.3.1).²⁹ Sollte diese Annahme auch für das in der vorliegenden Arbeit entwickelte 3-Phasen-Modell zutreffen, müsste die optische Anregung nicht nur einen Einfluss auf das Polarisationsverhalten zur Folge haben, sondern auch auf den gemessenen pyroelektrischen Koeffizienten, da sich die Leitfähigkeit der „Sub-Matrix“ erhöht und somit die pyroelektrisch wirksamen Flächenanteile gesteigert werden. Genau dies konnte durch die Bestimmung des Einflusses der optischen Anregung auf den gemessenen pyroelektrischen Koeffizienten nachgewiesen werden. Wie aus Abb. 4.15 ersichtlich wird, steigt mit der optischen Anregungsintensität auch der gemessene pyroelektrische Koeffizient, so dass es teilweise zu dessen Verdopplung kommt (Abb. 4.15 a, b)). Diese Erkenntnis trifft für die verschiedenen Wellenlängen 445 nm, 470 nm und 505 nm zu. Eine Auftragung des pyroelektrischen Koeffizienten gegenüber des tatsächlich wirksamen Photonenflusses hat zur Folge, dass die Kurvenverläufe bei den unterschiedlichen Wellenlängen sehr ähnlich (Abb. 4.15 b)) bzw. annähernd gleich (Abb. 4.15 d)) sind. Begründen lässt sich dieser geringe Einfluss der verwendeten Wellenlängen einerseits dadurch, dass die Photoleitfähigkeit für diesen Wellenlängenbereich ähnlich ist (Abb. 4.9 , Anhang: Abb. A.5). Andererseits ist anzunehmen, dass das Polarisationsprofil für die Probe P4L10Pyro analog zu Probe P4L10LIMM in Folge der optischen Anregung während der Polarisation ebenfalls einen asymmetrischen Verlauf (Abb. 4.16 b)) aufweist, so dass die bestrahlten,

oberflächennahen Bereiche aufgrund ihrer stärkeren Polarisation ausschlaggebend für den wirksamen pyroelektrischen Koeffizienten sind.

Gleichsam zu den Untersuchungen bezüglich des pyroelektrischen Koeffizienten unter optischen Anregungsbedingungen wurden auch die L IMM-Messungen an der Probe P4L10LIMM 24 h nach dem Polarisationsvorgang durchgeführt. Auf diese Weise konnte sichergestellt werden, dass mit der Charakterisierung eines stationären Zustandes keine zeitliche Veränderung des pyroelektrischen Tiefenprofils während der L IMM-Messung erfolgte. Die pyroelektrischen Tiefenprofile der Probe P4L10LIMM bei verschiedenen optischen Anregungsbedingungen (Abb. 4.16 b)) in Kombination mit den zuvor dargestellten Ergebnissen stimmen gut mit dem aus dem vorgestelltem 3-Phasen-Modell zu erwartenden Polarisationsprofil überein (Abb. 5.6 a)).

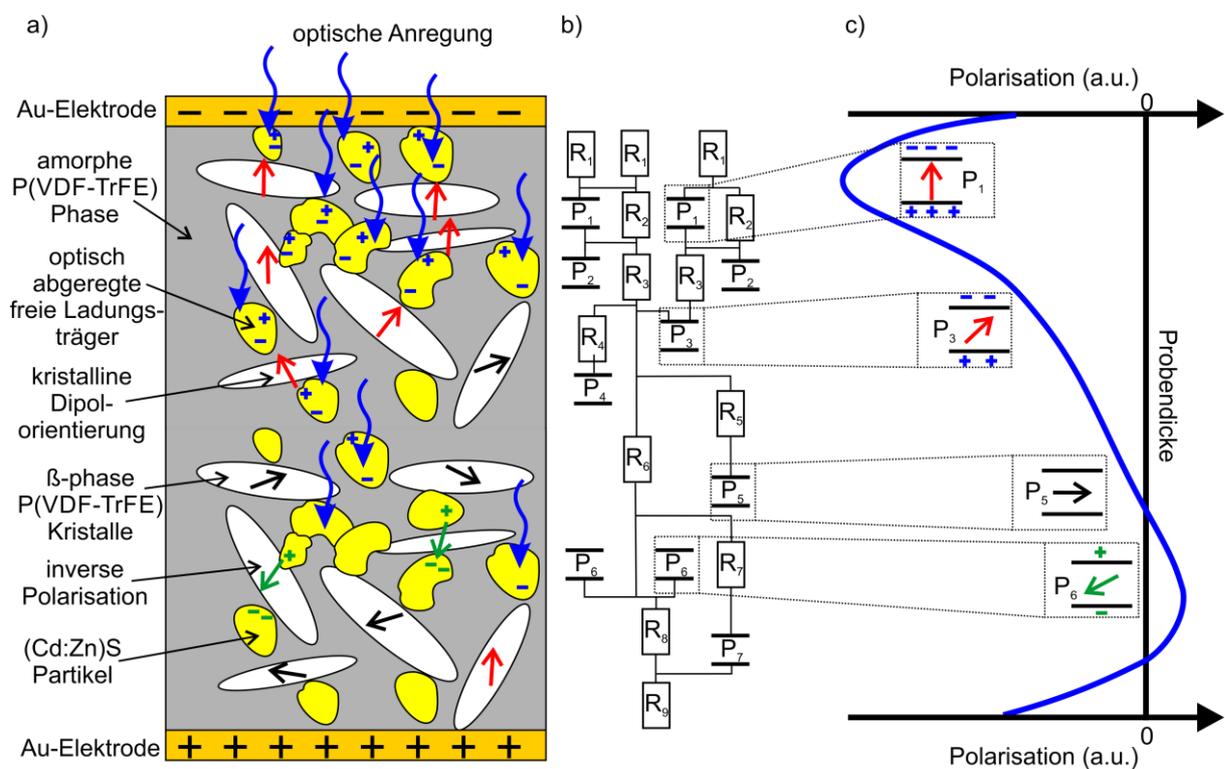


Abb. 5.6: Schematische Darstellung a) des erweiterten „3-Phasen-Modells“, b) des daraus abgeleiteten Ersatzschaltplanes einer Kompositprobe für sowohl die lokalen Widerständen des Sub-Komposites ($R_1 < R_2 < \dots < R_9$) bestehend aus der amorphen Phase des P(VDF-TrFE) und den (Cd:Zn)S-Halbleiterpartikeln als auch der lokalen Polarisation der kristallinen β -Phase ($P_1 < P_2 < P_3 < P_4 < P_5 < P_6 > P_7$) und deren Abhängigkeit von der optischen Anregungsintensität und c) dem sich daraus durch eine starke optische Anregung ergebenden Polarisationsprofil über die Probendicke.

Darüber hinaus ermöglicht das Tiefenprofil selbst eine Erweiterung des Modells. So basiert das 3-Phasen-Modell auf 2 lokalen Effekten im Komposit. Zum einen ist dies die lokale

Felderhöhung an der β -Phase und zum anderen die Stabilisierung der remanenten Polarisation der Kristalle durch eingespeiste Kompensationsladungen. Der dafür notwendige Ladungsträgertransport lässt sich durch die in der amorphen Phase der ferroelektrischen Polymermatrix dispergierten Halbleiterpartikel in Abhängigkeit von der Stärke der optischen Anregungsintensität kontrollieren. Bei der Analyse des pyroelektrischen Tiefenprofils (Abb. 4.16 b) wird ebenfalls der signifikante Einfluss der optischen Anregung während des Polarisationsprozesses deutlich. Einerseits ist die Position des Polarisationsmaximums der beleuchteten Seite zugewandt und andererseits wird seine Ausprägung auch durch die Intensität der optischen Anregung bestimmt. Dieser Verlauf des Polarisationsprofils über den Querschnitt der Probe P4L10LIMM kann mit Hilfe des Lambert-Beer'schen Gesetzes und dessen Aussage über den Intensitätsverlauf (Gl. 2.44) und somit der tiefenabhängigen optischen Anregung, welche die lokale Photoleitfähigkeit bestimmt, erklärt werden. So sind die beiden Effekte der Polarisation durch die lokale Felderhöhung an den Kristallen der β -Phase und der notwendigen Stabilisierung mit Hilfe der zusätzlichen, von außen eingespeisten Ladungsträger natürlich von der örtlich vorliegenden Photoleitfähigkeit und somit der Kombination aus optischer Anregung und betrachteter Probentiefe abhängig. Infolgedessen lässt sich für eine optische Anregungsintensität bis 4 mW/mm^2 schlussfolgern, dass sich der Verlauf des optischen Anregungsprofils während der Polarisation zum Teil im resultierenden pyroelektrischen Tiefenprofil widerspiegelt. Übersteigt diese jedoch 4 mW/mm^2 , so ist die lokale Photoleitfähigkeit und somit die Injektion zusätzlicher Ladungsträger von außen, d.h. der Seite der beleuchteten Elektrode, so groß, dass sich das lokale maximale elektrische Feld, welchem die Kristallite ausgesetzt sind, von dieser Elektrode weg hin zur Probenmitte bewegt, ähnlich der Corona Polarisation in Abb. 2.14⁹⁸. Infolgedessen befindet sich das Maximum des asymmetrischen Polarisationsprofils nicht mehr direkt an der Oberfläche bzw. der Grenzfläche zur beleuchteten Elektrode, sondern ist hin zur Probenmitte verschoben (ca. $2 \mu\text{m}$ bei einer $J = 6 \text{ mW/mm}^2$). Eine weitere Erhöhung der optischen Anregungsintensität auf 8 mW/mm^2 hat zwar einen Anstieg der Leitfähigkeit zur Folge (Abb. 4.9 b)), führt jedoch nicht zu einer signifikanten Veränderung sowohl der Polarisationshystere als auch des pyroelektrischen Tiefenprofils (Abb. 4.16) und somit des Polarisationsprofils. Dieses Verhalten kann wiederum durch eine partiell inhomogene Partikelverteilung in der Probe P4L10LIMM erklärt werden, so dass durch eine zusätzliche optische Anregung zwar der Gesamtwiderstand durch präferierte Leitungspfade gesenkt wird, aber die Polarisation der Probe insgesamt nicht weiter zunimmt, da Letzteres vor allem dem Effekt der lokalen Felderhöhung entgegensteht. Wie bereits in Kapitel 2.2.1 neben der Corona-Polarisation auch an Polarisationsuntersuchungen mit langen Polarisationszeiten bei niedrigen Feldstärken ausführlich dargestellt wurde, spielt die Injektion von zusätzlichen Ladungsträgern bereits bei reinem PVDF und

reinem P(VDF-TrFE) eine essentielle Rolle für das Polarisationsverhalten.^{32,93,98} Um dieses Verhalten zu beeinflussen, wird, wie aus der Literatur bekannt, eine gezielte Temperaturerhöhung verwendet.⁹⁵ Dennoch benötigt sie auch bei hohen Temperaturen ($> 90\text{ °C}$) noch lange Polarisationszeiten ($> 1\text{ s}$). Folglich verändern sich die elektrischen und ferroelektrischen Eigenschaften homogen über die gesamte Probendicke, so dass sich gleichsam zu den Polarisationsuntersuchungen mit einer langen Polarisationsdauer (Abb. 2.13) symmetrische Polarisationsprofile einstellen, wobei das Maximum im Zentrum der Probe sitzt. Dieses symmetrische Polarisationsprofil trifft offensichtlich für Ferroelektrika-Halbleiter-Komposite unter optischen Anregungsbedingungen nicht zu (Abb. 4.16 b)), da sich der lokale Widerstand in Folge der einseitigen optischen Anregung inhomogen über die Probendicke ändert (Lambert-Beer'schen Gesetzes) (Abb. 5.6 b)). Dieses erstmals beschriebene Polarisationsverhalten von Ferroelektrika-Halbleiter-Kompositen am Modellsystem P(VDF-TrFE)/(Cd:Zn)S unter optischen Anregungsbedingungen kann mit Hilfe des in dieser Arbeit entwickelten 3-Phasen-Modells erklärt werden. Darauf basierend lässt sich nicht nur das inhomogene, nicht zentrosymmetrische Polarisationsprofil (Abb. 5.6 c)), sondern auch die Drehung der Polarisationsrichtung in einem bestimmten Tiefenbereich (von ca. $22\text{ }\mu\text{m}$ bis $28\text{ }\mu\text{m}$) bei Probe P4L10LIMM erklären (Abb. 5.6 b), c) P₆). Die Kombination aus sinkender lokaler Leitfähigkeit mit zunehmendem Abstand zur beleuchteten Elektrode (Abb. 5.6 b) $R_1 < R_9$) mit dem nichtlinearen Strom-Spannungsverhalten unter optischen Anregungsbedingungen führt dazu, dass die zusätzlich injizierten Ladungsträger am Ende des Polarisationszyklus in einer bestimmten Probentiefe (im Bereich um die $25\text{ }\mu\text{m}$) vermehrt verbleiben. Ausgehend von dieser Raumladungszone ergibt sich eine Polarisationsrichtung, die sich invers zu jener verhält, die durch das äußere, elektrische Feld aufgeprägt wird.⁹³ Diese permanente Raumladungszone scheint räumlich limitiert zu sein und führt zu einer viel geringeren Feldstärke als die des externen elektrischen Feldes, so dass die inverse Polarisation sehr stark räumlich eingeschränkt ist.¹²⁴

Basierend auf diesem erweiterten 3-Phasen-Modell und unter Berücksichtigung des sich ausbildenden Polarisationsprofils lässt sich auch der quantitativ unterschiedliche Einfluss der optischen Anregungsintensität auf das Polarisationsverhalten und den pyroelektrischen Koeffizienten unter Anregungsbedingungen erklären. Während die Probe P4L10Pyro ab einer optischen Anregungsintensität von $J = 1\text{ mW/mm}^2$ ($\lambda = 470\text{ nm}$) erst anfängt, eine Polarisationshysterese auszubilden (Abb. 4. 10), ist bei derselben J der maximale Anstieg des Pyrokoeffizienten bereits überschritten worden (Abb. 4.15). Auf der Grundlage des für das untersuchte Kompositensystem anzuwendenden „kompletten Neutralisationsmodells“ sind während der Polarisation nämlich Ladungsträgermengen notwendig, die im einstelligen $\mu\text{C/cm}^2$ -Bereich liegen (Abb. 4. 10) und das in einer Zeitspanne von $t = 0,025\text{ s}$ ($1/4$ der

Periodendauer). Dies erfordert im Vergleich zur pyroelektrischen Messung eine größere Leitfähigkeit und somit optische Anregungsintensität, da die basierend auf dem pyroelektrischen Effekt zu kompensierende Ladungsträgermenge unter Berücksichtigung der verwendeten Temperaturamplitude von $T_{\sim} = 1$ K um ca. 3 Größenordnungen (Abb. 4.15) kleiner ist als jene bei der Polarisation. Darüber hinaus ergab sich durch die verwendete Modulationsfrequenz der Temperatur von $f = 23,5$ mHz eine viel größere Zeitspanne von $t = 10,5$ s, die zum Ausgleich der pyroelektrischen Potentiale zur Verfügung stand, so dass eine vergleichsweise geringere Leitfähigkeit und somit optische Anregungsintensität erforderlich war. Eine abschließende Bestätigung erhält das in dieser Arbeit vorgestellte 3-Phasen-Modell durch eine einfache Abschätzung des Einflusses der Leitfähigkeit auf den pyroelektrischen Koeffizienten. So erfährt die Leitfähigkeit σ_m der „Sub-Matrix“, bestehend aus den amorphen Bereichen des P(VDF-TrFE) und den darin dispergierten (Cd:Zn)S-Partikeln, durch die optische Anregung mit $J = 1$ mW/mm² bei $\lambda = 470$ nm eine Erhöhung von σ_m kleiner als $1,65 \cdot 10^{-12}/(\Omega \cdot \text{m})$ auf $\sigma_m \approx 1,65 \cdot 10^{-11}/(\Omega \cdot \text{m})$. Diese Werte liegen in einer ähnlichen Größenordnung wie sie von *Ploss et al.*²⁹ theoretisch berechnet (Abb. 2.16) und am Modellsystem aus Polyurethan und 30 vol% PZT experimentell nachgewiesen wurden (Kapitel 2.3.1), um bei den verwendeten Frequenzen ($f = 23,5$ mHz bzw. $f = 5$ mHz bei *Ploss et al.*²⁹) einen signifikanten Einfluss auf den gemessenen pyroelektrischen Koeffizienten p zu haben. Auf diese Weise wird nicht nur das bereits mehrfach erwähnte enorme Potential solcher Ferroelektrika-Halbleiter-Komposite hinsichtlich ihrer Anwendung als Sensor- und Aktuormaterial nochmals deutlich, sondern auch die Notwendigkeit der Überführung des 3-Phasen-Modells in ein elektrotechnisches Ersatzschaltbild, wie es in Abb. 5.6 b) angedeutet ist. Ein solches ermöglicht die Simulation der lokalen Leitfähigkeit σ_m der „Sub-Matrix“ (R_1 bis R_9 in Abb. 5.6)) in Abhängigkeit von der optischen Anregung und darauf aufbauend auch das ferroelektrische Polarisationsverhalten sowie die sich daran anschließenden pyroelektrischen Eigenschaften des Komposites im Ganzen.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Innerhalb dieser Arbeit wurden erstmals sowohl das Polarisations- als auch das pyroelektrische Verhalten von Kompositen bestehend aus einer ferroelektrischen Polymermatrix und dispergierten Halbleiterpartikeln unter optischen Anregungsbedingungen am Modellsystem P(VDF-TrFE)/(Cd.Zn)S untersucht. Die zugrunde liegende Motivation im Hinblick auf potentielle Anwendungen in den Bereichen Sensorik, Aktuatorik, flexiblen Elektronik usw. speist sich neben den bereits bekannten Vorteilen von ferroelektrischen Polymeren gegenüber keramischen Ferroelektrika wie niedrige Verarbeitungstemperatur, hohe Flexibilität bei gleichzeitiger mechanische Stabilität und Löslichkeit vor allem aus den intrinsischen Polarisations-eigenschaften von P(VDF-TrFE) bei Feldstärken kleiner 100 MV/m. In der Literatur wird hierzu die Vermutung geäußert, dass in diesem Feldstärkenbereich vor allem injizierte Ladungsträger eine wesentliche Rolle während der Polarisation spielen. Neben der Weiterentwicklung dieses Modells der „kompletten Neutralisation“ bietet der in dieser Arbeit verfolgte Ansatz der Steuerung der elektrischen Leitfähigkeit und somit der injizierten Ladungsträger ebenfalls die Möglichkeit eines externen Triggers, so dass nicht nur die Polarisations-, sondern auch potentielle Sensoreigenschaften optimal angepasst werden können. Die Realisierung dieser Eigenschaftsmodifikation konnte durch die Dispersion von (Cd:Zn)S-Halbleiterpartikeln unter der Ausnutzung der Löslichkeit von 70/30 P(VDF-TrFE) in MEK umgesetzt werden. Neben der bereits bekannten Fähigkeit sowohl der reinen Partikel als auch in Form eines Halbleiter-Polymerkomposites photoleitfähige Eigenschaften vorzuweisen, wurde (Cd:Zn)S aufgrund seiner im Hinblick auf die P(VDF-TrFE)-Matrix günstigen physikalischen Eigenschaften wie relative Dielektrizitätskonstante, Dichte und spezifische Wärmekapazität verwendet. Darüber hinaus konnte nachgewiesen werden, dass die beginnende Absorption und somit die grundlegende Voraussetzung der optischen Anregung für Wellenlängen kleiner 510 nm in einen Bereich fällt, welcher bei der aufgesputterten, teiltransparenten 30 nm dünnen Goldelektrode eine maximale Transmission aufweist. Die Dispersion der Halbleiterpartikel wurde durch REM- und EDX-Aufnahmen bei den Konzentrationen 1 vol%, 10 vol% und 20 vol% bestätigt, wobei mit steigendem Partikelgehalt eine wachsende Agglomerationsneigung festgestellt wurde. Mit Hilfe der Spektren aus den ATR-FTIR sowie den XRD-Messungen konnte nicht nur im Hinblick auf die molekulare Struktur der P(VDF-TrFE)-Matrix die ferroelektrische β -Phase nachgewiesen, sondern speziell durch die XRD-Charakterisierung eine Kristallinität der Polymermatrix von $X_C = 75\%$ festgestellt werden, unabhängig von der jeweiligen Partikelkonzentration. Dies lässt durch die verschiedenen Charakterisierungsmethoden den Schluss zu, dass die dispergierten (Cd:Zn)S Partikel als zusätzlich, separate Phase innerhalb des Komposites vorliegen, ohne

einen signifikanten Einfluss auf die innere Struktur der teilkristallinen P(VDF-TrFE)-Matrix vorzuweisen. Für das elektrische Verhalten der Kompositproben kann dies jedoch nicht bestätigt werden, da hier eine eindeutige Steigerung der Leitfähigkeit mit Hilfe von I-U Kennlinien auch ohne optische Anregung festgestellt wurde. Der mit wachsender Partikelkonzentration sinkende Kompositwiderstand hängt jedoch nicht nur von den Volumenverhältnissen ab, sondern auch von der Verteilungshomogenität der dispergierten Partikel. So kann es bei einer inhomogenen Verteilung zur Ausbildung von Leitungspfaden kommen, deren Wahrscheinlichkeit durch die mit der steigenden Partikelkonzentration zunehmende Agglomerationsneigung erhöht wird. Im Extremfall führt dies zu Größenordnungen des Leck-Stroms, die einen elektrischen Durchschlag und dementsprechend die Zerstörung der Kompositprobe während der Polarisierung zur Folge hat. Die angestrebte Steigerung der Leitfähigkeit wurde für alle Kompositproben mit einer Partikelkonzentration von über 5 vol% nachgewiesen. Basierend auf diesen Ergebnissen konnte in der vorliegenden Arbeit erstmalig mit Hilfe eines Sawyer-Tower Aufbaus der Einfluss einer optischen Anregung und somit der injizierten Ladungsträger auf das Polarisationsverhalten von Ferroelektrika-Halbleiter-Komposite nachgewiesen werden. Um Messfehler, welche durch den Leck-Strom hätten verursacht werden können, auszuschließen zu können, wurden pyroelektrische Messungen durchgeführt, die ein korrespondierendes Verhalten des Pyrokoeffizienten zur remanenten Polarisierung ergaben. Auf diese Weise wurde die zentrale Hypothese der Manipulation der Polarisierungseigenschaften von Ferroelektrika-Halbleiter-Komposite durch die Steuerung der Leitfähigkeit in Form einer optischen Anregung bestätigt. Am stärksten wirkte sich dieser Effekt bei einer Partikelkonzentration von 10 vol% aus, so dass für diese Probe der maximale Unterschied in den Polarisierungshysteresen zwischen optisch nicht angeregt und optisch angeregt bestand. Neben der Partikelkonzentration hatte auch der Herstellungsprozess einen massiven Einfluss nicht nur auf die Leitfähigkeit, sondern somit auch auf das Polarisationsverhalten. So konnte für zwei weitere Proben mit einer Partikelkonzentration von 10 vol % mit 4 statt 2 Lagen während des uniaxialen Pressvorganges nicht nur eine massive Senkung der Leitfähigkeit, sondern auch ein dramatischer Einfluss auf das Polarisationsverhalten festgestellt werden, vor allem unter optisch nicht angeregten Bedingungen. Für diese Proben gelang nämlich ohne optische Anregung kein Nachweis einer Polarisierungshysterese und somit auch nicht eines pyroelektrischen Koeffizienten. Einen Erklärungsansatz hierfür liefert eine homogenere Partikelverteilung, welche durch die größeren Scherkräfte während der Pressvorganges der 4 Primärlagen hervorgerufen wird. Eine Polarisierung erfolgte nur dann, wenn die Leitfähigkeit durch eine optische Anregung gesteigert wurde. Auf diese Weise konnte durch den Anstieg sowohl der remanenten Polarisierung als auch des pyroelektrischen Koeffizienten in Folge einer erhöhten optischen Anregungsintensität

sowie der Peak-to-Peak Spannung die These der Notwendigkeit von injizierten Ladungsträgern zur permanenten Stabilisierung der Polarisierung bei den verwendeten Feldstärken ebenfalls bestätigt werden. Das Einschleusen zusätzlicher Ladungsträger bedingt einen nachgelagerten Sekundäreffekt, der ein zeitliches Abklingverhalten des pyroelektrischen Koeffizienten zur Folge hat, indem überschüssige Ladungsträger zunächst im Material selbst aufgrund der lokalen elektrischen Felder zu einer erhöhten Polarisierung führen. Im Zuge der Ausbildung eines Gleichgewichtszustandes diffundieren diese innerhalb von 24 h aus dem Komposit heraus, so dass sich ein konstanter pyroelektrischer Koeffizient einstellt. Die essentielle Rolle der zusätzlichen, von außen eingebrachten Ladungsträger wurde durch Experimente mit zwei weiteren Isolationsschichten zwischen Probe und Elektroden untermauert, da für diesen Fall unter optischen Anregungsbedingungen selbst bei der Verdreifachung der angelegten Peak-to-Peak Spannung keine Polarisierungshysterese verifiziert werden konnte. Das innerhalb dieser Arbeit entwickelte 3-Phasen-Modell zur grundlegenden quantitativen Erklärung der auftretenden Effekte kann nicht nur als Bestätigung, sondern auch als Weiterentwicklung des „kompletten Neutralisation“ Modells speziell für Ferroelektrika-Halbleiter-Kompositen verstanden werden. Hierbei wird dem „Sub-Komposit“, bestehend aus der amorphen P(VDF-TrFE)-Phase und den dispergierten (Cd:Zn)S-Partikeln, eine wesentliche Rolle zugeschrieben. So bestimmt dieses während der Polarisierung nicht nur durch die Höhe der optischen Anregung und folglich der eingestellten Leitfähigkeit die lokale Feldstärke an der dritten Phase im Komposit, den einzelnen ferroelektrischen Kristalliten der β -Phase, sondern dadurch auch die Menge der für die Stabilisierung der Ausrichtung der Dipole zur Verfügung stehenden Ladungsträger. In Kenntnis dieses 3-Phasen-Modells lässt sich auch das Polarisierungsprofil, welches mit Hilfe der LMM-Charakterisierung ermittelt wurde, erklären, wenn das Abklingen der optischen Anregungsintensität mit zunehmender Probendicke in Folge des Lambert-Beer'schen Gesetz Berücksichtigung findet. Neben diesen fundamentalen Erkenntnissen der durch optische Anregung gezielt manipulierbaren Leitfähigkeit auf das Polarisierungsverhalten konnte auch deren Einfluss auf das pyroelektrische Verhalten und somit den gemessenen Pyrokoeffizienten erstmalig in dieser Form nachgewiesen werden. Dieses Wissen in Kombination mit dem 3-Phasen-Modell als Erklärungsansatz zeigt das enorme Potential von zukünftigen Aktuator- und Sensormaterialien aus Ferroelektrika-Halbleiter-Kompositen auf, da sich deren Eigenschaften und Performance gezielt einstellen lassen. Somit könnte es zukünftig nicht nur möglich sein, eine räumlich selektive Polarisierung dadurch zu erreichen, dass eine definierte optische Anregung z.B. durch einen Laserstrahl vorgenommen wird, sondern auch die Response in Form des pyro- oder piezoelektrischen Koeffizienten auf die jeweilige Anwendung angepasst werden kann. In Bezug auf das in Kapitel 1 verwiesene Beispiel des autonomen Fahrens werden in Kombination mit weiteren Vorteilen der Komposite

wie z.B. der Löslichkeit Sicherheitskonzepte möglich, die es erlauben könnten, dass die gesamte Karosserie eines Fahrzeuges als Sensor- oder Aktuatorfläche dient. Diese und weitere Anwendungspotentiale wie die Verwendung von Kompositen bestehend aus dispergierten ferroelektrischen Partikeln in einer dielektrischen Polymermatrix als reine Temperatur- oder Drucksensoren zeigen die Fülle an Einsatzmöglichkeiten einer über optische Anregung steuerbaren Matrixleitfähigkeit. Um diese jedoch technologisch und somit letztlich auch innerhalb volkswirtschaftlich relevanter, innovativer Anwendungen nutzbar zu machen, sind basierend auf den in dieser Arbeit dargestellten Ergebnissen weiterführende Untersuchungen unbedingt erforderlich. Hierbei muss nicht nur eine Vielzahl an Einflussfaktoren wie die Verwendung eines transparenten Elektrodenmaterials oder verschiedener Kompositvarianten, auch solche mit keramischen Ferroelektrika als Matrixmaterial oder als zusätzlich dispergierte Partikel, in Betracht gezogen werden, sondern auch eine homogene Dispersion der jeweiligen Partikel im Komposit durch den Herstellungsprozess gewährleistet werden. Darüber hinaus sind grundlegende Untersuchungen zur Erweiterung des 3-Phasen-Modells notwendig. Ansätze hierfür liefern neben der TSC-Messung zum besseren Verständnis des Leitungsprozesses der zusätzlichen Ladungsträger auch Untersuchungen zum Verhalten der dielektrischen Verschiebung sowie der Switching Time von bereits polarisierten und nicht polarisierten Kompositproben unter unterschiedlichen optischen Anregungsbedingungen. Angesichts der Tatsache, dass diese und weitere Charakterisierungsmethoden jedoch nur eine integrale Aussage über den jeweils polarisierten Bereich der Probe zulassen, ist eine Erweiterung der LMM-Methode für alle 3 Raumrichtungen (wie dies gerade in der Arbeitsgruppe von Prof. Ploss angestrebt wird) von enormem Vorteil. Hiermit stünde ein Werkzeug zur Verfügung, welches eine detaillierte räumliche Charakterisierung der Kompositprobe und somit auch des Einflusses der Partikelverteilung bzw. der Ausbildung von Leitungspfäden potentiell ermöglicht.

Literaturverzeichnis

- 1 Tille, T. *Automobil-Sensorik 2: Systeme, Technologien und Applikationen*. (Springer-Verlag, 2018).
- 2 Maximize Market Research. (Maximize Market Research PVT.LTD., 2018).
- 3 Lee, Y., Zhou, H. & Lee, T.-W. One-dimensional conjugated polymer nanomaterials for flexible and stretchable electronics. *Journal of Materials Chemistry C* **6**, 3538-3550 (2018).
- 4 Bauer, S. in *Electroactive Polymer Actuators and Devices (EAPAD) 2017*. 1016303 (International Society for Optics and Photonics).
- 5 Wang, X. *et al.* A flexible triboelectric-piezoelectric hybrid nanogenerator based on P(VDF-TrFE) nanofibers and PDMS/MWCNT for wearable devices. *Scientific reports* **6**, 36409 (2016).
- 6 Li, Q. & Wang, Q. Ferroelectric Polymers and Their Energy-Related Applications. *Macromolecular Chemistry and Physics* **217**, 1228-1244 (2016).
- 7 Li, B., Xu, C., Zhang, F., Zheng, J. & Xu, C. Self-polarized piezoelectric thin films: preparation, formation mechanism and application. *Journal of Materials Chemistry C* **3**, 8926-8931 (2015).
- 8 Zhu, L. Exploring strategies for high dielectric constant and low loss polymer dielectrics. *The journal of physical chemistry letters* **5**, 3677-3687 (2014).
- 9 Li, M. *et al.* Controlling the microstructure of poly(vinylidene-fluoride)(PVDF) thin films for microelectronics. *Journal of Materials Chemistry C* **1**, 7695-7702 (2013).
- 10 Yuan, Y. *et al.* Efficiency enhancement in organic solar cells with ferroelectric polymers. *Nature materials* **10**, 296-302 (2011).
- 11 Shirinov, A. & Schomburg, W. Pressure sensor from a PVDF film. *Sensors and Actuators A: Physical* **142**, 48-55 (2008).
- 12 Ploss, B. *et al.* Integrated pyroelectric detector arrays with the sensor material PVDF. *Ferroelectrics* **109**, 223-228 (1990).
- 13 Von Münch, W. *et al.* P (VDF/TrFE) copolymer films for the fabrication of pyroelectric arrays. *Sensors and Actuators A: Physical* **37**, 365-369 (1993).
- 14 Osada, Y. & De Rossi, D. E. *Polymer sensors and actuators*. (Springer Science & Business Media, 2013).
- 15 Mirfakhrai, T., Madden, J. D. & Baughman, R. H. Polymer artificial muscles. *Materials today* **10**, 30-38 (2007).
- 16 Furukawa, T. Structure and functional properties of ferroelectric polymers. *Advances in Colloid and Interface Science* **71**, 183-208 (1997).
- 17 Dahiya, R. S., Metta, G., Valle, M., Adami, A. & Lorenzelli, L. Piezoelectric oxide semiconductor field effect transistor touch sensing devices. *Applied Physics Letters* **95**, 034105, doi:10.1063/1.3184579 (2009).
- 18 Oh, S. R., Wong, T. C., Tan, C. Y., Yao, K. & Tay, F. E.-H. Fabrication of piezoelectric polymer multilayers on flexible substrates for energy harvesting. *Smart Materials and Structures* **23**, 015013 (2013).
- 19 Rendl, C. *et al.* in *Proceedings of the 27th annual ACM symposium on User interface software and technology* 129-138 (ACM, Honolulu, Hawaii, USA, 2014).
- 20 Paik, H., Choi, Y.-Y., Hong, S. & No, K. Effect of Ag nanoparticle concentration on the electrical and ferroelectric properties of Ag/P (VDF-TrFE) composite films. *Scientific reports* **5** (2015).
- 21 Graz, I. *et al.* Flexible active-matrix cells with selectively poled bifunctional polymer-ceramic nanocomposite for pressure and temperature sensing skin. *Journal of Applied Physics* **106**, 034503 (2009).

- 22 Ploss, B., Ploss, B., Shin, F. G., Chan, H. L. & Choy, C. Pyroelectric activity of ferroelectric PT/PVDF-TRFE. *IEEE transactions on dielectrics and electrical insulation* **7**, 517-522 (2000).
- 23 Zhu, H., Liu, Z., Wang, F. & Yan, K. Influence of shell thickness on the dielectric properties of composites filled with Ag@ SiO₂ nanoparticles. *RSC Advances* **6**, 64634-64639 (2016).
- 24 Tsutsumi, N., Kosugi, R., Kinashi, K. & Sakai, W. Nature of the Enhancement in Ferroelectric Properties by Gold Nanoparticles in Vinylidene Fluoride and Trifluoroethylene Copolymer. *ACS applied materials & interfaces* **8**, 16816-16822 (2016).
- 25 Zhang, J. X. *et al.* The effect of magnetic nanoparticles on the morphology, ferroelectric, and magnetoelectric behaviors of CFO/P(VDF-TrFE) 0–3 nanocomposites. *Journal of Applied Physics* **105**, 054102, doi:10.1063/1.3078111 (2009).
- 26 Martins, P. *et al.* Optimizing piezoelectric and magnetoelectric responses on CoFe₂O₄/P (VDF-TrFE) nanocomposites. *Journal of Physics D: Applied Physics* **44**, 495303 (2011).
- 27 Ploss, B. & Krause, M. in *Applications of Ferroelectrics, 2007. ISAF 2007. Sixteenth IEEE International Symposium on*. 818-820 (IEEE).
- 28 Ploss, B. & Shin, F. A general formula for the effective pyroelectric coefficient of composites. *IEEE transactions on dielectrics and electrical insulation* **13**, 1170-1176 (2006).
- 29 Ploss, B. Improving the pyroelectric coefficient of ceramic/polymer composite by doping the polymer matrix. *Ferroelectrics* **338**, 145-151 (2006).
- 30 Eisenmenger, W., Schmidt, H. & Dehlen, B. Space charge and dipoles in polyvinylidene fluoride. *Brazilian journal of physics* **29**, 295-305 (1999).
- 31 Sessler, G. M. *et al.* Piezo- and Pyroelectricity in Electrets, Caused by Charges, Dipoles or both. *IEEE Trans. Electr. Insul* **27**, 872-897 (1992).
- 32 Eberle, G., Bihler, E. & Eisenmenger, W. Polarization dynamics of VDF-TrFE copolymers. *IEEE transactions on electrical insulation* **26**, 69-77 (1991).
- 33 Bihler, E., Neumann, G., Eberle, G. & Eisenmenger, W. Influence of charge injection on the formation of remanent polarization in P (VDF-TrFE) copolymers. (1990).
- 34 Dehlen, B. *Räumliche und energetische Verteilung der gebundenen Ladungen in PVDF und in dem Copolymer P (VDF-TrFE)*. (Shaker, 1998).
- 35 Deshpande, N. *et al.* Studies on tin oxide-intercalated polyaniline nanocomposite for ammonia gas sensing applications. *Sensors and Actuators B: Chemical* **138**, 76-84 (2009).
- 36 Yoo, K., Kang, K., Chen, Y., Han, K. & Kim, J. The TiO₂ nanoparticle effect on the performance of a conducting polymer Schottky diode. *Nanotechnology* **19**, 505202 (2008).
- 37 Lee, C.-W., Renaud, C., Hsu, C.-S. & Nguyen, T.-P. Traps and performance of MEH-PPV/CdSe (ZnS) nanocomposite-based organic light-emitting diodes. *Nanotechnology* **19**, 455202 (2008).
- 38 Dridi, C., Barlier, V., Chaabane, H., Davenas, J. & Ouada, H. B. Investigation of exciton photodissociation, charge transport and photovoltaic response of poly (N-vinyl carbazole): TiO₂ nanocomposites for solar cell applications. *Nanotechnology* **19**, 375201 (2008).
- 39 Xu, Z.-X. *et al.* Nanocomposite field effect transistors based on zinc oxide/polymer blends. *Applied Physics Letters* **90**, 223509 (2007).
- 40 Dutta, K. & De, S. Optical and nonlinear electrical properties of SnO₂-polyaniline nanocomposites. *Materials letters* **27**, 4967-4971 (2007).

- 41 Hong, J., Schadler, L., Siegel, R. & Mårtensson, E. Electrical behavior of low density polyethylene containing an inhomogeneous distribution of ZnO nanoparticles. *Journal of materials science* **41**, 5810-5814 (2006).
- 42 Sun, B., Marx, E. & Greenham, N. C. Photovoltaic devices using blends of branched CdSe nanoparticles and conjugated polymers. *Nano Letters* **3**, 961-963 (2003).
- 43 Nikolaeva, E. *et al.* Formation, structure and photoelectrical properties of poly-pylylene–PbS semiconductor nanocomposite films. *Materials Science and Engineering: C* **8**, 217-223 (1999).
- 44 Kraftmakher, Y. Experiments on photoconductivity. *European Journal of Physics* **33**, 503 (2012).
- 45 Lui, T. *et al.* Photoluminescence and photoconductivity properties of copper-doped Cd_{1-x}Zn_xS nanoribbons. *Nanotechnology* **17**, 5935 (2006).
- 46 Saidin, M. K. B. *The properties of mixed crystals of zinc-cadmium-sulphide (Zn (x) Cd (1-x) S)*, Durham University, (1987).
- 47 Jiang, D. *et al.* Synthesis and characterization of photorefractive polymer based on chemically hybridized CdS–PVK nanocomposite with a new azo chromophore. *Polymer* **48**, 7156-7162 (2007).
- 48 Aita, T. M., Iha, K., Hui, L., Higuchi, T. & Sato, S. Photoconductivity of n-type semiconductor nanoparticle-doped poly (N-vinylcarbazole) films. *Journal of materials science* **42**, 6279-6286 (2007).
- 49 Yang, C. *et al.* Significant enhancement of photoconductivity in truly two-component and chemically hybridized CdS-poly (N-vinylcarbazole) nanocomposites. *Applied Physics Letters* **78**, 760-762 (2001).
- 50 Greenham, N. C., Peng, X. & Alivisatos, A. P. Charge separation and transport in conjugated-polymer/semiconductor-nanocrystal composites studied by photoluminescence quenching and photoconductivity. *Physical review B* **54**, 17628 (1996).
- 51 Naber, R. C. *et al.* High-performance solution-processed polymer ferroelectric field-effect transistors. *Nature Materials* **4**, 243 (2005).
- 52 Soulestin, T., Ladmiral, V., Dos Santos, F. D. & Améduri, B. Vinylidene fluoride-and trifluoroethylene-containing fluorinated electroactive copolymers. How does chemistry impact properties? *Progress in Polymer Science* **72**, 16-60 (2017).
- 53 Otten, E.-W. *Repetitorium Experimentalphysik.* (Springer-Verlag, 2009).
- 54 Hänsel, H., Neumann, W. & Albrecht, F. Physik: Bd. 4 Moleküle und Festkörper. (1996).
- 55 Trithaveesak, O. *Ferroelektrische Eigenschaften von Kondensatoren mit epitaktischen BaTiO₃-Dünnschichten*, Bibliothek der RWTH Aachen, (2004).
- 56 Raith, W. Festkörper, Band 6 der Reihe Bergmann-Schaefer: Lehrbuch der Experimentalphysik. *Walther de Gruyter, Berlin-New York* (1992).
- 57 Kopitzki, K., Herzog, P. & Herzog, P. *Einführung in die Festkörperphysik.* Vol. 2 (Springer, 1989).
- 58 Müller, U. *Anorganische Strukturchemie.* (Springer, 1991).
- 59 Sutter, U. J. *Domäneneffekte in ferroelektrischen PZT-Keramiken.* (na, 2005).
- 60 Lang, S. Sourcebook of Pyroelectricity, Gordon and Breach. *New York* (1974).
- 61 Lang, S. B. Pyroelectricity: from ancient curiosity to modern imaging tool. *Physics today* **58**, 31 (2005).
- 62 Wan, C. & Bowen, C. R. Multiscale-structuring of polyvinylidene fluoride for energy harvesting: the impact of molecular-, micro-and macro-structure. *Journal of Materials Chemistry A* **5**, 3091-3128 (2017).
- 63 Bhalla, A. & Newnham, R. Primary and secondary pyroelectricity. *physica status solidi (a)* **58**, K19-K24 (1980).

- 64 Bowen, C., Kim, H., Weaver, P. & Dunn, S. Piezoelectric and ferroelectric materials and structures for energy harvesting applications. *Energy & Environmental Science* **7**, 25-44 (2014).
- 65 Chan, H. L., Ng, P. & Choy, C. Effect of poling procedure on the properties of lead zirconate titanate/vinylidene fluoride-trifluoroethylene composites. *Applied physics letters* **74**, 3029-3031 (1999).
- 66 Tashiro, K. Crystal structure and phase transition of PVDF and related copolymers. *PLASTICS ENGINEERING-NEW YORK-* **28**, 63-63 (1995).
- 67 Tashiro, K., Tadokoro, H. & Kobayashi, M. Structure and piezoelectricity of poly (vinylidene fluoride). *Ferroelectrics* **32**, 167-175 (1981).
- 68 Holländer, L. Einfluss der remanenten Polarisation auf die optischen Transmissionseigenschaften eines ferroelektrischen Polymers mit nematischen Flüssigkristalleinschlüssen. (2015).
- 69 Farmer, B., Hopfinger, A. & Lando, J. Polymorphism of poly (vinylidene fluoride): potential energy calculations of the effects of head-to-head units on the chain conformation and packing of poly (vinylidene fluoride). *Journal of Applied Physics* **43**, 4293-4303 (1972).
- 70 Lovinger, A. J. Ferroelectric polymers. *Science* **220**, 1115-1121 (1983).
- 71 Furukawa, T. in *Key Engineering Materials*. 15-30 (Trans Tech Publ).
- 72 Tashiro, K., Kobayashi, M., Tadokoro, H. & Fukada, E. Calculation of elastic and piezoelectric constants of polymer crystals by a point charge model: application to poly (vinylidene fluoride) form I. *Macromolecules* **13**, 691-698 (1980).
- 73 Nalwa, H. S. *Ferroelectric polymers: chemistry, physics, and applications*. (CRC Press, 1995).
- 74 Eberle, G., Schmidt, H. & Eisenmenger, W. Piezoelectric polymer electrets. *IEEE transactions on dielectrics and electrical insulation* **3**, 624-646 (1996).
- 75 Kepler, R. G. Ferroelectric, pyroelectric, and piezoelectric properties of poly (vinylidene fluoride). *PLASTICS ENGINEERING-NEW YORK-* **28**, 183-183 (1995).
- 76 Matsushige, K., Nagata, K., Imada, S. & Takemura, T. The II-I crystal transformation of poly (vinylidene fluoride) under tensile and compressional stresses. *Polymer* **21**, 1391-1397 (1980).
- 77 Lando, J. & Doll, W. The polymorphism of poly (vinylidene fluoride). I. The effect of head-to-head structure. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics* **2**, 205-218 (1968).
- 78 Legrand, J. Structure and ferroelectric properties of P (VDF-TrFE) copolymers. *Ferroelectrics* **91**, 303-317 (1989).
- 79 Bune, A. V. *et al.* Two-dimensional ferroelectric films. *Nature* **391**, 874 (1998).
- 80 Lovinger, A. J., Furukawa, T., Davis, G. & Broadhurst, M. Crystallographic changes characterizing the Curie transition in three ferroelectric copolymers of vinylidene fluoride and trifluoroethylene: 1. As-crystallized samples. *Polymer* **24**, 1225-1232 (1983).
- 81 Bargain, F., Panine, P., Dos Santos, F. D. & Tence-Girault, S. From solvent-cast to annealed and poled poly (VDF-co-TrFE) films: New insights on the defective ferroelectric phase. *Polymer* **105**, 144-156 (2016).
- 82 Davis, G., Broadhurst, M., Lovinger, A. & Furukawa, T. Hysteresis in copolymers of vinylidene fluoride and trifluoroethylene. *Ferroelectrics* **57**, 73-84 (1984).
- 83 Lovinger, A. J. Polymorphic transformations in ferroelectric copolymers of vinylidene fluoride induced by electron irradiation. *Macromolecules* **18**, 910-918 (1985).
- 84 Tajitsu, Y., Ogura, H., Chiba, A. & Furukawa, T. Investigation of switching characteristics of vinylidene fluoride/trifluoroethylene copolymers in relation to their structures. *Japanese journal of applied physics* **26**, 554 (1987).

- 85 Furukawa, T. Piezoelectricity and pyroelectricity in polymers. *IEEE transactions on electrical insulation* **24**, 375-394 (1989).
- 86 Broadhurst, M. & Davis, G. Ferroelectric polarization in polymers. *Ferroelectrics* **32**, 177-180 (1981).
- 87 Kepler, R. & Anderson, R. Ferroelectricity in polyvinylidene fluoride. *Journal of Applied Physics* **49**, 1232-1235 (1978).
- 88 Furukawa, T., Date, M., Ohuchi, M. & Chiba, A. Ferroelectric switching characteristics in a copolymer of vinylidene fluoride and trifluoroethylene. *Journal of applied physics* **56**, 1481-1486 (1984).
- 89 Furukawa, T. & Johnson, G. Measurements of ferroelectric switching characteristics in polyvinylidene fluoride. *Applied Physics Letters* **38**, 1027-1029 (1981).
- 90 Guan, F., Wang, J., Pan, J., Wang, Q. & Zhu, L. Effects of polymorphism and crystallite size on dipole reorientation in poly (vinylidene fluoride) and its random copolymers. *Macromolecules* **43**, 6739-6748 (2010).
- 91 Tasaka, S. & Miyata, S. Effects of crystal structure on piezoelectric and ferroelectric properties of copoly (vinylidene fluoride-tetrafluoroethylene). *Journal of applied physics* **57**, 906-910 (1985).
- 92 Womes, M., Bihler, E. & Eisenmenger, W. Dynamics of polarization growth and reversal in PVDF films. *IEEE Transactions on Electrical Insulation* **24**, 461-468 (1989).
- 93 Holdik, K. & Eisenmenger, W. in *Electrets (ISE 5), 1985 5th International Symposium on*. 553-558 (IEEE).
- 94 Eberle, G., Dehlen, B. & Eisenmenger, W. Time development of multiple polarization zones in PVDF. (1993).
- 95 Wübbenhorst, M. & Petzsche, T. Messung der räumlichen Polarisationsverteilung in Poly (vinylidenfluorid) mittels der Laser-Intensitäts-Modulations-Methode. *Acta polymerica* **39**, 201-206 (1988).
- 96 Eisenmenger, W. in *Electrets, 1996.(ISE 9), 9th International Symposium on*. 813-818 (IEEE).
- 97 Bihler, E., Holdik, K. & Eisenmenger, W. Polarization distributions in isotropic, stretched or annealed PVDF films. *IEEE Transactions on Electrical Insulation* **24**, 541-545 (1989).
- 98 Fedosov, S., Sergeeva, A., Eberle, G. & Eisenmenger, W. Polarization profiles in corona poled P (VDF-TrFE) copolymer studied by piezoelectrically induced pressure step method. *Journal of Physics D: Applied Physics* **29**, 3122 (1996).
- 99 Becker, A., Stein, M. & Jungnickel, B.-J. Dependence on supermolecular structure and on charge injection conditions of ferroelectric switching of PVDF and its blends with PMMA. *Ferroelectrics* **171**, 111-123 (1995).
- 100 Schöpp, M. *Entwicklung eines Messverfahrens zur Bestimmung des pyroelektrischen Koeffizienten durch Temperaturmodulation mit einem Peltierelement*. (Fachbereich Physikalische Technik, FH Jena, 2003).
- 101 Zeng, Z.-g., Zhu, G.-d., Zhang, L. & Yan, X.-j. Effect of crystallinity on polarization fatigue of ferroelectric P (VDF-TrFE) copolymer films. *Chinese Journal of Polymer Science* **27**, 479-485 (2009).
- 102 Krause, M. *et al.* PbTiO₃-P (VDF-TrFE)-Nanocomposites for Pressure and Temperature Sensitive Skin. *Ferroelectrics* **419**, 23-27 (2011).
- 103 Ploss, B., Ploss, B., Shin, F. G., Chan, H. L. & Choy, C. Pyroelectric or piezoelectric compensated ferroelectric composites. *Applied physics letters* **76**, 2776-2778 (2000).
- 104 Zou, Y. *et al.* Enhanced ferroelectric and dielectric properties of the P (VDF-TrFE)/Ag nanoparticles composite thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **25**, 3461-3465 (2014).

- 105 Valiyaneerilakkal, U., Singh, K. & Varghese, S. Device level optimization of poly (vinylidene fluoride-trifluoroethylene)–zinc oxide polymer nanocomposite thin films for ferroelectric applications. *Journal of Applied Physics* **118**, 204102 (2015).
- 106 Martins, P. *et al.* Improving photocatalytic performance and recyclability by development of Er-doped and Er/Pr-codoped TiO₂/poly (vinylidene difluoride)–trifluoroethylene composite membranes. *The Journal of Physical Chemistry C* **118**, 27944-27953 (2014).
- 107 Almeida, N. A. *et al.* TiO₂/graphene oxide immobilized in P (VDF-TrFE) electrospun membranes with enhanced visible-light-induced photocatalytic performance. *Journal of materials science* **51**, 6974-6986 (2016).
- 108 Li, Y. & Tjong, S. in *Physical Properties and Applications of Polymer Nanocomposites* 862-890 (Elsevier, 2010).
- 109 Jachalke, S. *et al.* How to measure the pyroelectric coefficient? *Applied Physics Reviews* **4**, 021303 (2017).
- 110 Sharp, E. J. & Garn, L. E. Use of low-frequency sinusoidal temperature waves to separate pyroelectric currents from nonpyroelectric currents. Part II. Experiment. *Journal of Applied Physics* **53**, 8980-8987 (1982).
- 111 Garn, L. E. & Sharp, E. J. Use of low-frequency sinusoidal temperature waves to separate pyroelectric currents from nonpyroelectric currents. Part I. Theory. *Journal of Applied Physics* **53**, 8974-8979 (1982).
- 112 Ploss, B., Emmerich, R. & Bauer, S. Thermal wave probing of pyroelectric distributions in the surface region of ferroelectric materials: A new method for the analysis. *Journal of applied physics* **72**, 5363-5370 (1992).
- 113 Lang, S. B. & Das-Gupta, D. A new technique for determination of the spatial distribution of polarization in polymer electrets. *Ferroelectrics* **60**, 23-36 (1984).
- 114 Lang, S. B. & Das-Gupta, D. Laser-intensity-modulation method: A technique for determination of spatial distributions of polarization and space charge in polymer electrets. *Journal of applied physics* **59**, 2151-2160 (1986).
- 115 Bauer, S. & Ploss, B. A method for the measurement of the thermal, dielectric, and pyroelectric properties of thin pyroelectric films and their applications for integrated heat sensors. *Journal of applied physics* **68**, 6361-6367 (1990).
- 116 Bell, A. G. ART. XXXIV.--On the Production and Reproduction of Sound by Light. *American Journal of Science (1880-1910)* **20**, 305 (1880).
- 117 Vargas, H. & Miranda, L. Photoacoustic and related photothermal techniques. *Physics Reports* **161**, 43-101 (1988).
- 118 Bageshwar, D. V., Pawar, A. S., Khanvilkar, V. V. & Kadam, V. J. Photoacoustic spectroscopy and its applications—a tutorial review. *Eurasian Journal of Analytical Chemistry* **5**, 187-203 (2010).
- 119 Rosencwaig, A. & Gersho, A. Theory of the photoacoustic effect with solids. *Journal of Applied Physics* **47**, 64-69 (1976).
- 120 Coufal, H. J. & Lüscher, E. Photoakustische Spektroskopie-Eine vielversprechende neue Technik? *Physik in unserer Zeit* **9**, 46-52 (1978).
- 121 Perkampus, H.-H. Photo-akustik-spektroskopie an festen stoffen. *Naturwissenschaften* **69**, 162-172 (1982).
- 122 Engel, S., Wenisch, C., Müller, F. & Gräf, S. A new photoacoustic method based on the modulation of the light induced absorption coefficient. *Measurement Science and Technology* **27**, 045202 (2016).
- 123 Peter, A. J. & Lee, C. W. Electronic and optical properties of CdS/CdZnS nanocrystals. *Chinese Physics B* **21**, 087302 (2012).

- 124 Engel, S., Smykalla, D., Ploss, B., Gräf, S. & Müller, F. Polarization Properties and
Polarization Depth Profiles of (Cd: Zn) S/P (VDF-TrFE) Composite Films in
Dependence of Optical Excitation. *Polymers* **10**, 1205 (2018).
- 125 Smiles, S. *Chemische Konstitution und physikalische Eigenschaften*. (Springer-
Verlag, 2013).
- 126 Cline, C. F., Dunegan, H. L. & Henderson, G. W. Elastic constants of hexagonal BeO,
ZnS, and CdSe. *Journal of Applied Physics* **38**, 1944-1948 (1967).
- 127 Abrikosov, N. K. *Semiconducting II–VI, IV–VI, and V–VI Compounds*. (Springer,
2013).
- 128 Wong, Y., Hui, N., Ong, E., Chan, H. & Choy, C. Specific heat and thermal diffusivity
of vinylidene fluoride/trifluoroethylene copolymers. *Journal of applied polymer
science* **89**, 3160-3166 (2003).
- 129 Socher, R., Krause, B., Müller, M. T., Boldt, R. & Pötschke, P. The influence of
matrix viscosity on MWCNT dispersion and electrical properties in different
thermoplastic nanocomposites. *Polymer* **53**, 495-504 (2012).
- 130 Kasaliwal, G., Gödel, A. & Pötschke, P. Influence of processing conditions in small-
scale melt mixing and compression molding on the resistivity and morphology of
polycarbonate–MWNT composites. *Journal of Applied Polymer Science* **112**, 3494-
3509 (2009).
- 131 Menzer, K. C. Morphologie, Perkolations-und mechanisches Verhalten von
schmelzegemischten isotaktischen Polypropylen-basierten/MWCNT-Kompositen.
(2013).
- 132 Mahdi, R., Gan, W., Majid, W. A., Mukri, N. I. & Furukawa, T. Ferroelectric
polarization and pyroelectric activity of functionalized P (VDF-TrFE) thin film lead
free nanocomposites. *Polymer* **141**, 184-193 (2018).
- 133 Jiang, Z.-Y., Zheng, G.-P., Zheng, X.-C. & Wang, H. Exceptionally High Negative
Electro-Caloric Effects of Poly (VDF–co–TrFE) Based Nanocomposites Tuned by the
Geometries of Barium Titanate Nanofillers. *Polymers* **9**, 315 (2017).
- 134 Meng, N., Zhu, X., Mao, R., Reece, M. J. & Bilotti, E. Nanoscale interfacial
electroactivity in PVDF/PVDF-TrFE blended films with enhanced dielectric and
ferroelectric properties. *Journal of Materials Chemistry C* **5**, 3296-3305 (2017).
- 135 Haas, K., Azhar, G., Wood, D. J., Moharamzadeh, K. & van Noort, R. The effects of
different opacifiers on the translucency of experimental dental composite resins.
Dental Materials **33**, e310-e316 (2017).
- 136 Ionescu, A. *et al.* Integrating-sphere measurements for determining optical properties
of tissue-engineered oral mucosa. *Journal of the European Optical Society-Rapid
publications* **10** (2015).
- 137 Fernández-Oliveras, A., Rubiño, M. & Pérez, M. M. in *8th Iberoamerican Optics
Meeting and 11th Latin American Meeting on Optics, Lasers, and Applications*.
8785EF (International Society for Optics and Photonics).
- 138 Zhou, W. & Wang, Z. L. *Scanning microscopy for nanotechnology: techniques and
applications*. (Springer science & business media, 2007).
- 139 Reimer, L. *Scanning electron microscopy: physics of image formation and
microanalysis*. Vol. 45 (Springer, 2013).
- 140 Lyman, C. E. *et al.* *Scanning electron microscopy, X-ray microanalysis, and
analytical electron microscopy: a laboratory workbook*. (Springer Science &
Business Media, 2012).
- 141 Seiler, H. Secondary electron emission in the scanning electron microscope. *Journal
of Applied Physics* **54**, R1-R18 (1983).
- 142 Axelevitch, A., Apter, B. & Golan, G. Simulation and experimental investigation of
optical transparency in gold island films. *Optics Express* **21**, 4126-4138 (2013).

- 143 Hodgman, C. D., Weast, R. & Selby, S. Handbook of physics and chemistry. *Ohio: Chemical Rubber Publishing Co*, 1162 (1955).
- 144 Tye, R. Thermal Conductivity vol 2 (London: Academic). (1969).
- 145 Kuhn, S. *et al.* Photo-acoustic spectroscopy and quantum efficiency of Yb³⁺ doped alumino silicate glasses. *Journal of Applied Physics* **118**, 103104 (2015).
- 146 Nikolić, P. & Todorović, D. Photoacoustic and electroacoustic properties of semiconductors. *Progress in quantum electronics* **13**, 107-189 (1989).
- 147 Brunn, J. Photoakustische Untersuchungen mit einem Fourier-Spektralphotometer. (1987).
- 148 Sawyer, C. B. & Tower, C. Rochelle salt as a dielectric. *Physical review* **35**, 269 (1930).
- 149 Engel, S., Smykalla, D., Ploss, B., Gräf, S. & Müller, F. A. Effect of (Cd: Zn) S Particle Concentration and Photoexcitation on the Electrical and Ferroelectric Properties of (Cd: Zn) S/P (VDF-TrFE) Composite Films. *Polymers* **9**, 650 (2017).
- 150 Siefke, T. *Entwicklung eines computergestützten Messsystems zur Ermittlung des pyroelektrischen Koeffizienten*, Ernst-Abbe-Hochschule Jena, (2010).
- 151 Lang, S. B. Laser intensity modulation method (LIMM): experimental techniques, theory and solution of the integral equation. *Ferroelectrics* **118**, 343-361 (1991).
- 152 Lutkenhaus, J. L., McEnnis, K., Serghei, A. & Russell, T. P. Confinement Effects on Crystallization and Curie Transitions of Poly (vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene). *Macromolecules* **43**, 3844-3850 (2010).
- 153 Li, M., Jiang, J. & Guo, L. Synthesis, characterization, and photoelectrochemical study of Cd 1- x Zn_xS solid solution thin films deposited by spray pyrolysis for water splitting. *international journal of hydrogen energy* **35**, 7036-7042 (2010).
- 154 Hindeleh, A., Abdallah, M. A.-H. & Braik, N. Crystallinity enhances light transmissivity through low-density polyethylene sheets. *Journal of Materials Science* **25**, 1808-1812 (1990).
- 155 Wang, L. *et al.* Enhanced photocatalytic hydrogen evolution under visible light over Cd 1- x Zn_xS solid solution with cubic zinc blend phase. *International Journal of Hydrogen Energy* **35**, 19-25 (2010).
- 156 Hu, E.-T. *et al.* Enhancement of solar absorption by a surface-roughened metal-dielectric film structure. *Japanese Journal of Applied Physics* **56**, 112301 (2017).
- 157 Ploss, B. & Domig, A. Static and dynamic pyroelectric properties of PVDF. *Ferroelectrics* **159**, 263-268 (1994).
- 158 Das, S. C. *et al.* Low Cost Ferroelectric Loop Study Set up With New and Simple Compensation Circuit: Operated at Variable Frequencies. *Ferroelectrics Letters Section* **38**, 78-85 (2011).
- 159 Borkar, H. *et al.* Giant enhancement in ferroelectric polarization under illumination. *Materials Today Communications* **14**, 116-123 (2018).
- 160 Borkar, H. *et al.* Experimental evidence of electronic polarization in a family of photo-ferroelectrics. *RSC Advances* **7**, 12842-12855 (2017).
- 161 Sun, B., Tang, M., Gao, J. & Li, C. M. Light-Controlled Simultaneous Resistive and Ferroelectricity Switching Effects of BiFeO₃ Film for a Flexible Multistate High-Storage Memory Device. *ChemElectroChem* **3**, 896-901 (2016).
- 162 Sun, B., Wei, L., Li, H. & Chen, P. White-light-controlled ferromagnetic and ferroelectric properties of multiferroic single-crystalline BiFeO₃ nanoflowers at room temperature. *Journal of Materials Chemistry C* **2**, 7547-7551 (2014).
- 163 Sun, B., Liu, Y. & Chen, P. Room-temperature multiferroic properties of single-crystalline FeWO₄ nanowires. *Scripta Materialia* **89**, 17-20 (2014).

- 164 Sun, B., Li, H., Wei, L. & Chen, P. Visible-light controlled ferroelectricity and magnetoelectric coupling in multiferroic BiCoO₃ nanoribbons. *RSC Advances* **4**, 50102-50106 (2014).
- 165 Sun, B., Han, P., Zhao, W., Liu, Y. & Chen, P. White-light-controlled magnetic and ferroelectric properties in multiferroic BiFeO₃ square nanosheets. *The Journal of Physical Chemistry C* **118**, 18814-18819 (2014).
- 166 Cheng, P. *et al.* Dielectric properties of CaCu₃Ti₄O₁₂ ceramics doped by La³⁺. *Ceramics International* **45**, 15320-15326 (2019).
- 167 Burn, I. & Neirman, S. Dielectric properties of donor-doped polycrystalline SrTiO₃. *Journal of Materials Science* **17**, 3510-3524 (1982).
- 168 Zinke, O. & Seither, H. *Widerstände, Kondensatoren, Spulen und ihre Werkstoffe*. (Springer-Verlag, 2013).
- 169 Pritchard, J., Bowen, C. & Lowrie, F. Multilayer actuators. *British Ceramic Transactions* **100**, 265-273 (2001).
- 170 Robinson, S. Driving piezoelectric actuators. *Power electronics technology* **32**, 40 (2006).

Anhang

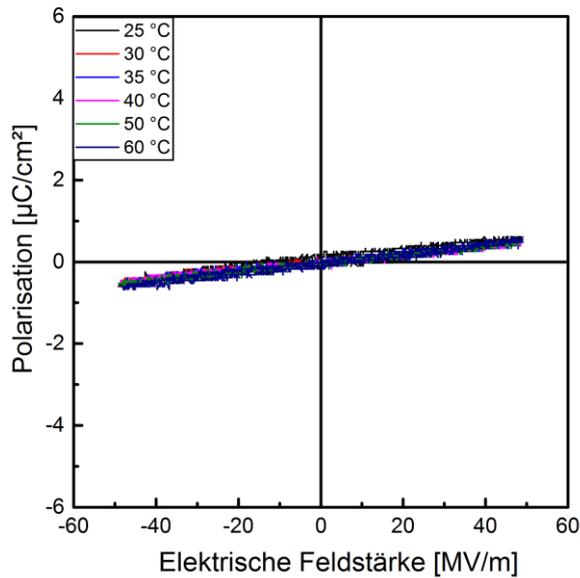


Abb. A.1: Polarisationsverhalten der Kompositprobe P4L10Pyro für verschiedene Temperaturen im Ölbad (Silikon Öl B5, Silikon Profis, QUAX GmbH, Otzberg, Deutschland) bei einer Peak-to-Peak Spannung in Höhe von 3,4 kV ohne optische Anregung. Es kommt nicht zur Ausbildung einer Hystereseurve und somit zu keiner remanenten Polarisation.

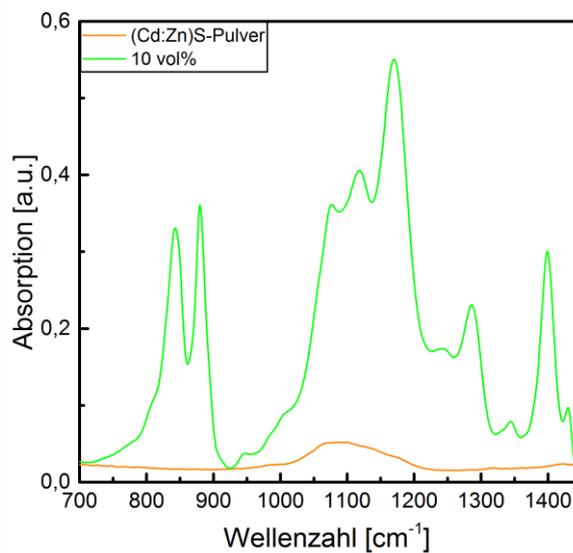


Abb. A.2: ATR-FTIR Spektren des reinen (Cd:Zn)S-Pulvers und der Kompositprobe P2L10.

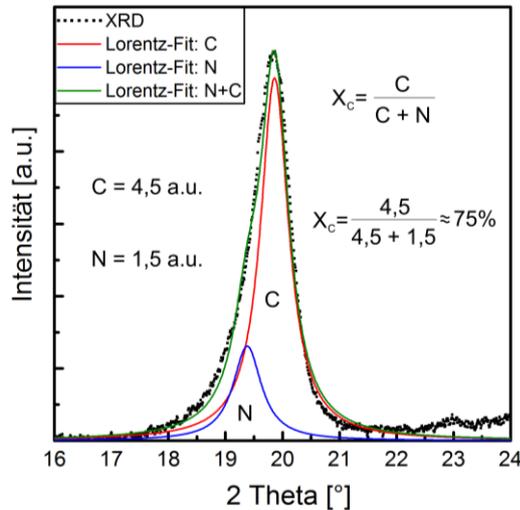


Abb. A.3: Darstellung des XRD-Spektrums für den Bereich um den (110/200)-Peak der β -Phase bei der Probe P2L10, stellvertretend für alle Proben zur Ermittlung der Kristallinität X_C mit Hilfe der Fitfunktionen für C und N.

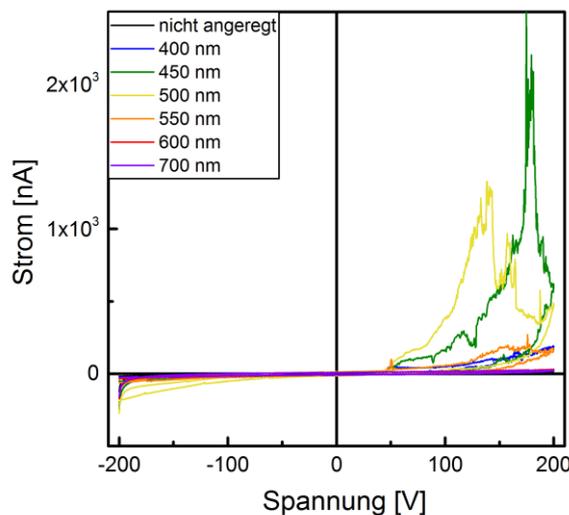


Abb. A.4: I-U Kennlinien einer Kompositprobe mit 4 Lagen und einer (Cd:Zn)S-Partikelkonzentration von 15 vol% in Abhängigkeit von der Wellenlänge bei einer optischen Anregungsintensität von ca. 5 mW/mm². Um diese Leistung zu erreichen wurde zunächst der spektrale Bereich der Xenon-Bogenlampe (Tunable Power Arc Illuminator, OBB, Edison, NJ, USA) mit Hilfe eines Gitters eingestellt und anschließend über eine optische Faser zur Probe geführt und auf einen Fokusbereich von ca. 2 mm fokussiert. Die im Durchmesser 6 mm große Au-Frontelektrode bestand auch hier aus einer 30 nm dicken Goldschicht. Jedoch wurde als Rückelektrode die während des Heißpressens genutzte Aluminiumfolie verwendet, so dass im Gegensatz zu den gesputterten Goldelektroden keine homogene elektrische Kontaktierung garantiert werden konnte. Letzteres liefert einen Erklärungsansatz für das teilweise asymmetrische Verhalten der I-U Kennlinien. Dennoch lässt sich der Trend feststellen, dass im verwendeten Wellenlängenbereich zwischen 450 nm und 550 nm die maximale Photoleitfähigkeit vorliegt.

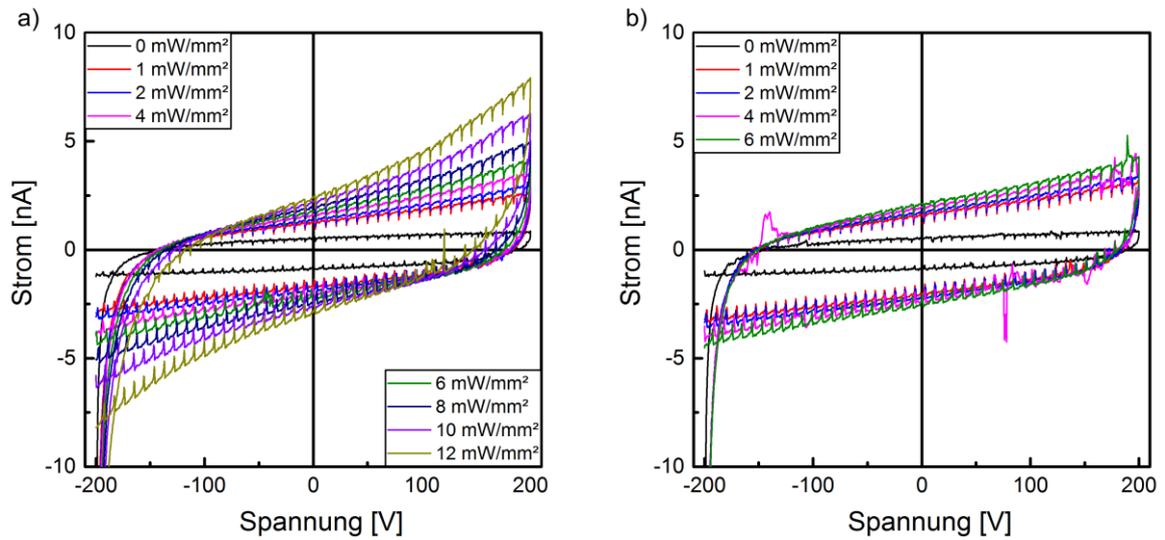


Abb. A.5: I-U Kennlinien der Probe P4L10Pyro für verschiedene optische Anregungsintensitäten bei den Wellenlängen a) $\lambda = 445$ nm und b) $\lambda = 505$ nm.

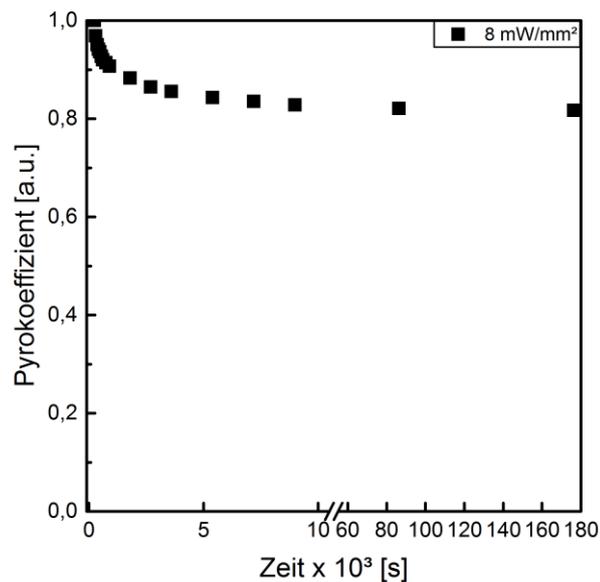


Abb. A.6: Darstellung des zeitlichen Abfalls des relativen pyroelektrischen Koeffizienten der Probe P4L10LIMM nach der Polarisation (Peak-to-Peak = 3,4 kV, $J = 8$ mW/mm²), ermittelt durch den LIMM-Aufbau bei $f = 10$ Hz. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass der notwendige Probentransfer zwischen dem Sawyer-Tower Aufbau und dem LIMM-Setup einen zeitlichen Versatz von ca. 5 min zwischen beiden Messungen zur Folge hatte.

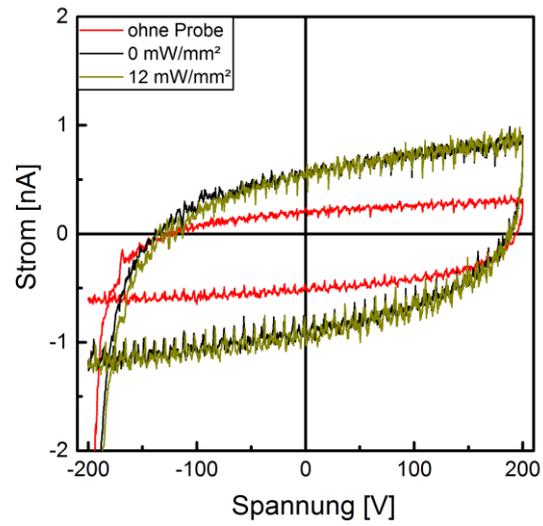


Abb. A.7: I-U Kennlinien der Probe P4L10ISO ohne und mit maximaler optischer Anregung bei der Wellenlängen $\lambda = 470$ nm sowie des Messaufbaus ohne Probe.

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
ATR-FTIR	Attenuated Total Reflection Fourier Transformed Infrared Spectroscopy
Au	Gold
C	kristalliner XRD-Peak (Flächenanteil)
CdS	Cadmiumsulfid
CdSe	Cadmiumselenid
(Cd:Zn)S	Cadmium-Zinksulfid
CoFe ₂ O ₄	Cobaltferrit
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FTIR	Fourier Transformed Infrared Spectroscopy
FWHM	spektralen Halbwertsbreite (Full Width at Half Maximum)
G	gauche
G'	gauche'
Gas	Gas
Gl.	Gleichung
h	Stunde
HVT	Harmonic waveform technique
IR	Infrarot
ISO	Isolationsschicht
I-U Kennlinie	Strom-Spannungs-Kennlinie
LED	Leuchtdiode
LIMM	Laser Intensity Modulation Method
LIPP	Laser-Induced-Pressure-Pulse
MEK	Methylethylketon
min	Minute
N	nichtkristalliner XRD-Peak (Flächenanteil)
Oszi	Oszilloskop
P	Probe
PA	Photoakustik
PAZ	photoakustische Zelle
PbS	Blei(II)-sulfid
P-E Hysterese	Polarisationshysterese
PID	Proportional-Integral-Differential

PPS	Piezoelectrically induced Pressure Step
PVDF	Polyvinylidenfluorid
P(VDF-TrFE)	Poly(vinylidenfluorid-co-triflourethylen)
P(VDF-HFP	Poly(vinylidenfluorid-co-hexaflourpropylen)
P(VDF-CTFE)]	Poly(vinylidenfluorid-co-chlorotriflourethylen)
P(VDF-TrFE-CTFE	Poly(vinylidenfluorid-co-triflourethylen-co- chlorotriflourethylen
PPS	Piezoelectric-Pressure-Step
Pyro	pyrolekrischer Koeffizient (Probenbezeichnung)
PZT	Blei-Zirkonat-Titanat
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RG-Theorie	Rosencwaig-Gersho-Theorie
SA	photoakustische Signalamplitude
SE	Sekundärelektronen
SMU	Source-Measurement-Unit
SnO ₂	Zinn(IV)-oxid
T	trans
TiO ₂	Titandioxid
TSC	Thermisch stimulierte Strome
U	Unterlage
US-Bad	Ultraschallbad
UV	ultraviolett
VIS	visible
XRD	Röntgendiffraktometrie
ZnO	Zinkoxid
ZnS	Zinksulfid

Symbolverzeichnis

A	Oberfläche
C	Kapazität
c	spezifische Wärmekapazität
c_{ijk}^T	Tensor der elastischen Steifheit
D	Temperaturleitfähigkeit
d	Dicke
d_{ijk}^T	piezoelektrische Konstante
D_{el}	elektrische Verschiebung
$\partial D_{el}/\partial t$	Stromfluss
D_F	elektrischen Flussdichte, dielektrische Verschiebung
ΔD_F	Veränderung der elektrischen Flussdichte
E	elektrische Feldstärke
E_a	Aktivierungsfeldstärke
E_c	Koerzitivfeldstärke
ϵ_0	Dielektrizitätskonstante (Permittivität) des Vakuums
ϵ_r	relative Dielektrizitätskonstante (Permittivität)
ϵ_r'	Realteil von ϵ_r
ϵ_r''	Imaginärteil von ϵ_r
ϵ_i	Permittivität von dispergierten Partikeln
ϵ_m	Permittivität der Matrix
f	Frequenz
F	Orientierungskoeffizient der Kristalle
G	Proportionalitätsfaktor in der Photoakustik
I	Strom
I_{\sim}	pyroelektrische Strom
\Im	Imaginärteil
J	optische Intensität
$J_p(t)$	Intensitätsprofil zur Anregung bei der Photoakustik
k	komplexer thermischen Wellen-Vektor
k_r	thermischen Wellen-Vektor:
κ	Wärmeleitfähigkeit
L	Lorentzfaktor
L_E	Koeffizienten des lokalen Feldes

l	Abstand
n	Formparameter
R	Widerstand
P	Polarisation
\bar{P}	gemittelten Polarisation
P_{ind}	induzierte Polarisation
P_r	Remanente Polarisation
P_s	spontane Polarisation
$P_{(x)}$	lokale Polarisation
p	pyroelektrische Konstante (Koeffizient)
$p_{(x)}$	lokale pyroelektrische Koeffizient
Q	Ladungsträgermenge
$-q$	negativen Ladung
$+q$	positiven Ladung
\Re	Realteil
T	Temperatur
T_c	Curie-Temperatur
ΔT	Variation der Temperatur
$\Delta T(x, t)$	transiente Temperaturverteilung
ΔT_{\sim}	transiente Temperatur
τ_s	Switching Time
τ_{s0}	Zeitkonstante der Switching Time
U	Spannung
X_c	Grad der Kristallinität (Kristallinität)
x_r	thermische Diffusionslänge
α	linearen Absorptionskoeffizienten
α^{-1}	optische Eindringtiefe
α_p	relative Temperaturabhängigkeit zwischen $P_{(x)}$ und $p_{(x)}$
α_{lm}^{σ}	thermische Ausdehnung
μ	elektrisches Dipolmoment
λ	Wellenlänge
η	Absorptionsquote
ρ	Dichte
σ	elektrische Leitfähigkeit
σ_m	Leitfähigkeit der Matrix

σ_D	Flächenladungsdichte frei beweglicher Ladungen
σ_{ijk}	mechanische Spannung
θ	Theta
ω	Kreisfrequenz
ν	Volumenanteil

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1: Einteilung der dielektrischen Materialien.	6
Abb. 2.2: a) Schematische Darstellung eines Kondensators mit linearem Dielektrikum und b) der Frequenzabhängigkeit des Real- und Imaginärteils der Dielektrizitätskonstante. ^{55,56}	7
Abb. 2.3: Darstellung a) der Perowskitische Elementarzelle mit der allgemeinen Summenformel ABO_3 (z.B. $BaTiO_3$) in der paraelektrischen ($T > T_c$) und in der ferroelektrischen Phase ($T < T_c$) ⁵⁹ und b) des Hystereseverlaufes während der Polarisierung mit der entsprechenden Domänenausrichtung.	9
Abb. 2.4: Schematische Darstellung der Pyroelektrizität: a) äußere Ladungsträger gleichen zunächst die permanenten Oberflächenladungen aus und b) am Anfang kein Stromfluss nach der Ankontaktierung, sondern c) erst dann, wenn mit einer Temperaturänderung auch die Polarisierung variiert. ^{61 62}	10
Abb. 2.5: Schematische Darstellung a) der intrinsischen Piezoelektrizität bei piezoelektrischen Keramiken aufgrund der Erhöhung des Dipolmomentes der Elementarzelle und b) der Reduktion der Dipoldichte bei piezoelektrischen Polymeren unter Zugspannung. ²¹	12
Abb. 2.6: Die chemischen Strukturformeln von a) PVDF und b) P(VDF-TrFE). ⁵¹	12
Abb. 2.7: Schematische Darstellungen a) der verschiedenen molekularen Strukturen (Kettenkonformationen) und b) der unterschiedlichen Kristallstrukturen von PVDF. ⁶⁷	13
Abb. 2.8: Auftragung der elektrischen Verschiebung D_{el} und des Stromflusses $\partial D_{el} / \partial \log t$ von zuvor polarisierten Proben gegenüber der Zeit a) für 65/35 P(VDF-TrFE) bei 60 MV/m mit gleicher (Forward Direction) und entgegengesetzter (Reverse Mode) Polarisationsrichtung ⁸⁸ und b) für 73/27 P(VDF-TrFE) bei verschiedenen Feldstärken ⁸⁴	16
Abb. 2.9: Auftragung der umgekehrten remanenten Polarisierung P_r in Abhängigkeit a) vom Grad der Kristallinität tX_C ⁸⁴ für 73/27 P(VDF-TrFE) und b) dem VDF-Anteil ⁷¹	18
Abb. 2.10: Darstellung der Abhängigkeit a) der Koerzitivfeldstärke E_c von der Kristallinität für 80/20 P(VDF-TrFE) ⁹¹ und b) der pyroelektrischen Konstanten p von der remanenten Polarisierung P_r für verschiedene Co-Polymere ⁸⁵	19
Abb. 2.11: Zeitliche Entwicklung der elektrischen Verschiebung und der remanenten Polarisierung in Abhängigkeit von der Hochspannungspulslänge für a) unpolarisierte und b) zuvor umgekehrt polarisierte 75/25 P(VDF-TrFE)-Proben mit einer Dicke von 12 μm bei unterschiedlichen E . ³²	20

- Abb. 2.12: Darstellung des Einflusses einer Isolationsschicht (blocking electrodes) gegenüber einer direkten Kontaktierung (contacting electrodes) anhand a) der an einem Referenzkondensator gemessenen dielektrischen Verschiebungen während und nach einem Hochspannungspuls sowie b) den dazugehörigen, mittels PPS ermittelten Polarisationsprofilen über die Probendicke.³³22
- Abb. 2.13: Zeitliche Entwicklung des Polarisationsprofils einer 50 µm dicken PVDF-Folie bei den verschiedenen elektrischen Feldstärken a) 1,6 MV/cm, b) 0,8 MV/cm, c) 0,4 MV/cm und d) die zeitliche Relaxation der Polarisation nach dem Kurzschluss der externen Spannung ($E = 0,8 \text{ MV/cm}$).⁹³23
- Abb. 2.14: Polarisationsprofile einer 95/5 P(VDF-TrFE)-Folie nach der Corona-Polarisation, die jeweils für 15 min. bei a) 25 °C und einer konstanten Stromdichte von 80 µA/m^2 bzw. b) bei 85 °C und einer konstanten Stromdichte von 160 µA/m^2 polarisiert wurden (Feldstärke am Ende der Corona-Polarisation jeweils 100 MV/m und $x = 0$ entspricht der Seite, welche mit negativen Ladungsträger bombardiert wurde) und c) die schematische Darstellung, der räumlichen Verteilung der Ladungsträger sowie der Feld- und Polarisationsverteilung während der Corona-Polarisation eines ferroelektrischen Polymers durch die monopolare Injektion negativer Ladungsträger und die lokalisierte Raumladung nach dem Polarisationsvorgang mit anschließendem Kurzschluss (von oben nach unten).⁹⁸23
- Abb. 2.15: Schematische Darstellung der Modelle a) „Polarisationskompensation“ und b) „komplette Neutralisation“ sowie c) das Verhältnis der auf die Probe geflossenen Gesamt-ladungsträgermenge Q_1 und der berechnete Flächenladungsmenge Q_2 in Abhängigkeit von der Polarisationszeit bei unterschiedlichen Feldstärken: 180 MV/m (○), 100 MV/m (Δ) und 80 MV/m (□).^{30,34}25
- Abb. 2.16: Darstellung zum theoretischen Verhalten des a) Pyroelektrischen Koeffizienten p und b) der pyroelektrischen Signalleistung P_L von 0-3 Kompositen bestehend aus ferroelektrischen Keramikeinschlüssen und einer nicht-ferroelektrischen Matrix bei den verschiedenen Leitfähigkeiten: $\sigma_m = 10^{-13}/(\Omega \cdot \text{m})$ (—), $\sigma_m = 10^{-10}/(\Omega \cdot \text{m})$ (- - - -), $\sigma_m = 10^{-9}/(\Omega \cdot \text{m})$ (· - · - ·), $\sigma_m = 10^{-8}/(\Omega \cdot \text{m})$ (— · —) in Abhängigkeit von der Frequenz f .²⁹27
- Abb. 2.17: Polarisationshysteresen der Nanokomposite a) 75/25 P(VDF-TrFE) mit unterschiedlich dispergierten Silberkonzentrationen im Bereich 0 bis 0,01 vol%²⁰ und b) von 70/30 P(VDF-TrFE) mit dispergierten ZnO-Nanopartikeln (0 vol%, 0,2 vol% und 1 vol%) bei 100 Hz.¹⁰⁵28

Abb. 2.18: Schematische Darstellung der Leitungsmechanismen für Komposite mit a) homogener (Tunnel- und Hoppingeffekte) und b) inhomogener (Leitungspfade) Partikelverteilung ⁴¹ sowie die I-U Kennlinien für c) CdSe - ⁵⁰ und d) CdS-Polymerkomposite ⁴⁷ mit und ohne optische Anregung.	30
Abb. 2.19: a) Schematische Darstellung des über die Zeit gemessenen Gesamtstromes (I_{Amp}) zusammengesetzt aus einem pyroelektrischen (I_p) und einem nicht-pyroelektrischen Anteil (I_{np}) in Folge eines um θ phasenverschobenen sinusförmig modulierten Temperaturverlaufs (T_{Amp}) ¹⁰⁹ und b) die räumliche Ausprägung der Abtast- bzw. Scanfunktion $f_a(x, x_r)$ für verschiedene thermische Diffusionslänge $x_r = 0,25 \mu m$ (—), $x_r = 0,5 \mu m$ (- - -) und $x_r = 1 \mu m$ (- . -) ¹¹²	31
Abb. 2.20: Schematische Darstellung der auf der RG-Theorie beruhenden Spezialfälle für optisch undurchlässige (a)-(c) und transparente (d)-(f) Proben. ^{119,122}	38
Abb. 3.1: Chronologischer Ablauf der Herstellungsrouten und Foto der uniaxialen Heißpresse.	42
Abb. 3.2: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur UV-VIS Transmission a) insgesamt und b) speziell für die totale Transmission bestehend aus diffuser und direkter Transmission mit Hilfe einer Ulbrichtkugel.	46
Abb. 3.3: Schematische Darstellung a) des photoakustischen Messplatzes mit b) der PA-Zelle und c) des Spezialfalles einer optisch undurchlässigen und thermisch dünnen Probe (Goldschicht) auf einer thermisch dicken Komposit-Unterlage nach der RG-Theorie. ^{119,124}	50
Abb. 3.4: a) Sawyer-Tower Aufbau in Kombination mit einer simultanen optischen Anregung und deren durch b) den LMM-Träger bedingten notwendigen Abstand zur Probe P4L10LMM.	53
Abb. 3.5: Schematische Darstellung der experimentellen Aufbauten zur Bestimmung a) des pyroelektrischen Koeffizienten mit der Möglichkeit zur simultanen optischen Anregung und b) des pyroelektrischen Tiefenprofils (Polarisationsprofil, LMM-Messung).	56
Abb. 4.1: REM-Aufnahmen der Querschnitte der Kompositproben a) P2L1, b) P2L10 und c,d) P2L20 mit einer (Cd:Zn)S-Partikelkonzentration von 1 vol%, 10 vol% bzw. 20 vol%. ¹⁴⁹	59
Abb. 4.2: a) REM-Aufnahme der Probe P2L10 mit den korrespondierenden EDX-Analysen dieses Bereiches hinsichtlich b) Fluor bzw. c) Schwefel.	59
Abb. 4.3: a) ATR-FTIR Spektren und b) XRD-Spektren der Proben P2L0, P2L0,1, P2L1, P2L5, P2L10, P2L15 und P2L20.	60
Abb. 4.4: UV-VIS Transmissionsspektren der a) reinen Kompositproben P2L0, P2L0,1, P2L1, P2L5, P2L10, P2L15 und P2L20 ohne Goldelektrode und b) der 30 nm dicken Goldschicht auf Quarzglas.	62

- Abb. 4.5: Photoakustischer Signalverlauf der Kompositproben P4L0PA, P4L0,1PA P4L1PA, P4L5PA, P4L10PA und P4L15PA normiert auf die Signalamplitude von reinem P(VDF-TrFE) (P4L0PA) bei 1500 Hz für a) 1500 Hz, 4500 Hz und b) 4500 Hz vergrößert.....63
- Abb. 4.6: I-U Kennlinien mit und ohne optische Anregung ($\lambda = 460 \text{ nm}$, $J = 0,2 \text{ mW/mm}^2$) für verschiedene Partikelkonzentrationen der Kompositproben a) P2L0, P2L5, P2L10, P2L15 und b) von P2L20. Die I-U Kennlinien der Proben P2L0,1 und P2L1 sind nicht dargestellt, gleichen in ihrem Verlauf aber der von P2L0, d.h. dem reinem P(VDF-TrFE).65
- Abb. 4.7: Hysteresekurven zum Polarisationsverhalten der Kompositproben P2L0, P2L5, P2L10, und P2L15 in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke a) ohne und b) mit optischer Anregung ($\lambda = 460 \text{ nm}$, $J = 0,2 \text{ mW/mm}^2$) während des Polarisationsprozesses. Die Hysteresekurven der Proben P2L0,1 und P2L1 sind nicht dargestellt, gleichen in ihrem Verlauf aber dem von P2L0, d.h. dem reinem P(VDF-TrFE).66
- Abb. 4.8: Darstellung der a) remanente Polarisation und b) des pyroelektrischer Koeffizient der Kompositproben P2L0, P2L5, P2L10, und P2L15 als Funktion der Partikelkonzentration in Folge des Polarisationsprozesses ohne und mit optischer Anregung ($\lambda = 460 \text{ nm}$, $J = 0,2 \text{ mW/mm}^2$) während des Polarisationsprozesses.67
- Abb. 4.9: I-U Kennlinien der Proben a) P4L10Pyro und b) P4L10LIMM für verschiedene optische Anregungsintensitäten bei der Wellenlänge $\lambda = 470 \text{ nm}$68
- Abb. 4.10: Hysteresekurven zum Polarisationsverhalten der Kompositprobe P4L10Pyro in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke und der optischen Anregungsintensität ($\lambda = 470 \text{ nm}$) für die Peak-to-Peak Spannungen in Höhe von a) 2,8 kV, b) 3,0 kV, c) 3,2 kV und d) 3,4 kV.69
- Abb. 4.11: a) Hysteresekurven zum Polarisationsverhalten der Kompositprobe P4L10Pyro in Abhängigkeit von verschiedenen Peak-to-Peak Spannungen und somit elektrischen Feldstärken bei einer optischen Anregungsintensität ($\lambda = 470 \text{ nm}$) von 8 mW/mm^2 und b) den entsprechenden Werten für die remanente Polarisation messtechnisch ermittelt an einem kombinierten Aufbau aus Sawyer-Tower und experimentellen Setup zur Bestimmung des pyroelektrischen Koeffizienten.71
- Abb. 4.12: Pyroelektrischer Koeffizient der Kompositprobe P4L10Pyro in Abhängigkeit von a) der optischen Anregungsintensität ($\lambda = 470 \text{ nm}$) bei unterschiedlichen Peak-to-Peak Spannungen und b) von den angelegten Peak-to-Peak Spannungen bei einer optischen Anregungsintensität ($\lambda = 470 \text{ nm}$) von 8 mW/mm^2 messtechnisch ermittelt an einem kombinierten Aufbau aus Sawyer-Tower und dem experimentellen Setup zur Bestimmung des pyroelektrischen Koeffizienten.72

- Abb. 4.13: Darstellung des zeitlichen Verhaltens des pyroelektrischen Koeffizienten der Probe P4L10Pyro anhand a) des pyroelektrischen Koeffizienten in Abhängigkeit von der optischen Anregungsintensität ($\lambda = 470 \text{ nm}$) 15 min und 24 h nach der Polarisation (Peak-to-Peak = 3,4 kV) und b) des Abfalls des pyroelektrischer Koeffizienten nach der Polarisation (Peak-to-Peak = 3,4 kV, $J = 12 \text{ mW/mm}^2$), ermittelt durch den kombinierten Aufbau aus Sawyer-Tower und experimentellem Setup zur Bestimmung des pyroelektrischen Koeffizienten.....73
- Abb. 4.14: a) Transmission der 8 μm dicken Isolationsschicht auf einem Objektglaträger und b) das Polarisationsverhalten der Probe P4L10ISO bei verschiedenen Polarisationsspannungen mit und ohne optische Anregung.75
- Abb. 4.15: Pyroelektrischer Koeffizient der Kompositprobe P4L10Pyro als Funktion der optischen Anregungsintensität und dem sich nach der Goldelektrode daraus ergebendem Photonenfluss während der Messung für verschiedene Wellenlängen (445 nm, 470 nm, 505 nm) 24 h nach der Polarisation mit den Parametern a,b) Peak-to-Peak = 2,8 kV, $J = 12 \text{ mW/mm}^2$ $\lambda = 470 \text{ nm}$), sowie c,d) Peak-to-Peak = 3,6 kV, $J = 12 \text{ mW/mm}^2$ ($\lambda = 470 \text{ nm}$).....76
- Abb. 4.16: a) Hysteresekurven zum Polarisationsverhalten der Kompositprobe P4L10LIMM in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke bei einer Peak-to-Peak Spannung von 3,4 kV und verschiedenen optischen Anregungsintensität ($\lambda = 470 \text{ nm}$) sowie b) den aus den LIMM-Messungen abgeleiteten korrespondierenden relativen pyroelektrischen Tiefenprofilen.78
- Abb. 5.1: Abhängigkeit des pyroelektrischen Koeffizienten p von der remanenten Polarisation P_r , ermittelt aus dem Polarisationsverhalten der Kompositproben P2L0, P2L5, P2L10 und P2L15 sowohl ohne als auch mit optischer Anregung.....81
- Abb. 5.2: Schematische Darstellung des vorgeschlagenen „3-Phasen-Modells“: a) Kompositfilme mit einer (Cd:Zn)S-Konzentration von 0, 0,1 und 1 vol% ohne ein nachweisbares ferroelektrisches Verhalten bei einer Feldstärke von 50 MV/m, b) die lokale Dipolausrichtung (Polarisation) der ferroelektrischen β -Phase des P(VDF-TrFE) bei einer (Cd:Zn)S-Konzentration von 5, 10 und 15 vol% hervorgerufen durch Ladungsinjektion und Polarisationsstabilisierung sowie die Erhöhung der effektiven lokalen Feldstärke, c) die Bildung von Leitungspfaden ab einer (Cd:Zn)S-Partikelkonzentration von 20 vol% und d) die durch optische Anregung mögliche Injektion von zusätzlichen Ladungsträgern (Photostrom) zur Verbesserung des ferroelektrischen Verhaltens bei den (Cd:Zn)S-Konzentration von 5, 10 und 15 vol%.84
- Abb. 5.3: Remanente Polarisation der Kompositprobe P4L10Pyro als Funktion der optischen Anregungsintensität während der Polarisation ($\lambda = 470 \text{ nm}$) für verschiedene Peak-to-Peak Spannungen.87

- Abb. 5.4: Abhängigkeit des pyroelektrischen Koeffizienten p von der remanenten Polarisation P_r der Kompositprobe P4L10Pyro a) als Folge des Polarisationsverhalten bei verschiedenen Peak-to-Peak Spannungen und optischen Anregungsintensitäten während der Polarisation ($\lambda = 470 \text{ nm}$) sowie b) bei einer optischen Anregungsintensität $J = 8 \text{ mW/mm}^2$ während der Polarisation ermittelt durch einen kombinierten Aufbau aus Sawyer-Tower und dem experimentellem Setup zur Bestimmung des pyroelektrischen Koeffizienten.88
- Abb. 5.5: Abhängigkeit des pyroelektrischen Koeffizienten p von der remanenten Polarisation P_r 15 min bzw. 24 h nach der Polarisation der Probe P4L10Pyro bei einer Peak-to-Peak Spannung = 3,4 kV in Kombination mit verschiedenen optischen Anregungsintensität im Vergleich zu den Literaturwerten für die reinen Copolymere 73/27 P(VDF-TrFE) und 65/35 P(VDF-TrFE).⁸⁵90
- Abb. 5.6: Schematische Darstellung a) des erweiterten „3-Phasen-Modells“, b) des daraus abgeleiteten Ersatzschaltplanes einer Kompositprobe für sowohl die lokalen Widerständen des Sub-Komposites ($R_1 < R_2 < \dots < R_9$) bestehend aus der amorphen Phase des P(VDF-TrFE) und den (Cd:Zn)S-Hableiterpartikeln als auch der lokalen Polarisation der kristallinen β -Phase ($P_1 < P_2 < P_3 < P_4 < P_5 < P_6 > P_7$) und deren Abhängigkeit von der optischen Anregungsintensität und c) dem sich daraus durch eine starke optische Anregung ergebenden Polarisationsprofil über die Probendicke.93

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Proben und deren Parameter für die ferroelektrischen Untersuchungen bezogen auf 100 mg P(VDF-TrFE). Die jeweilige Probenbezeichnung PXLYM setzt sich zusammen aus: P für Probe gefolgt von der verwendeten Lagenanzahl XL sowie dem Volumenanteil der (Cd:Zn)S-Partikel Y und abschließend einer möglichen probenspezifischen Messmethoden M (Pyro: pyroelektrischer Koeffizient, L IMM: L IMM-Messung, ISO: Isolationsschicht, PA: Photoakustik)

41

Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Otto-Schott-Institut für Materialforschung (OSIM) der Friedrich-Schiller-Universität Jena. Bei der Erstellung dieser Arbeit sowie den dafür notwendigen Untersuchungen wurde mir eine Vielzahl von direkter und indirekter Unterstützung zu teil. Für diese Hilfe möchte ich mich an dieser Stelle recht herzlich bedanken, auch in dem Bewusstsein, dass dies vollumfänglich kaum möglich ist.

Besonders großer Dank gilt allen voran meinem Doktorvater Prof. Dr. Frank A. Müller für das in mir gesetzte Vertrauen und der damit verbundenen Schaffung des finanziellen Umfeldes im Rahmen eines DFG-Projektes, ohne welches die Erstellung dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Darüber hinaus haben aber vor allem auch die zahlreichen wertvollen Ratschläge sowie wissenschaftlichen Diskussionen über den gesamten Zeitraum wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Gleiches gilt für Prof. Dr. Carsten Ronning (IFK, FSU Jena), ohne dessen aufgeschlossene Haltung gegenüber neuen wissenschaftlichen Ansätzen sowohl eine erfolgreiche Bewilligung des DFG-Projektes als auch die sehr hilfreiche kritische Auseinandersetzung mit dem Thema im Rahmen seiner Arbeitsgruppe nicht möglich gewesen wären. Des Weiteren war die fachlich und experimentell herausragende Unterstützung durch die Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Bernd Ploss (SciTec, EAH-JENA), hierbei im Speziellen durch David Smykalla, ein ebenso wichtiger Bestandteil zum erfolgreichen Abschluss dieser Arbeit. Im Rahmen dieser unkomplizierten Zusammenarbeit über Hochschulgrenzen hinweg hat mich die enorme wissenschaftliche Kompetenz, gepaart mit menschlicher Bescheidenheit nachhaltig beeindruckt.

Meinen Kollegen des Bereiches Oberflächen- und Grenzflächentechnologien Janet Grabow, Frank Heineck, Dr. Heinz-Dieter Kurland, und Anke Partschefeld sowie allen Kollegen des Fertigungslabors mit dem Leiter Martin Stephan danke ich für die stets positive sowie angenehm freundliche und unkomplizierte Zusammenarbeit, vor allem im Hinblick auf administrative Aufgaben sowie schnellen Lösungen bei Problemen im experimentellen Aufbau. Gleiches gilt für die kollegiale und inspirierende Arbeitsatmosphäre und die regen Diskussionen mit meinen Mitdoktoranden Annemarie Tesch, Anne Boehm, Clemens Kunz, Christoph Wenisch und Andre Krämer, gerne auch über die formal vorgeschriebene Arbeitszeit und den akademischen Inhalt hinaus.

Aber nicht nur diesen direkten „Leidensgenossen“ bei der Eroberung des höchsten akademischen Grades gilt Dank, sondern auch denen, die diesen bereits erlangt haben. So waren insbesondere auch die ermutigenden Gespräche mit Dr. Stephan Gräf und Dr. Gisbert Staupendahl stets fachlich fundiert, hilfreich, aufbauend und nicht selten mit der notwendigen

Leichtigkeit und Ironie eine höchst willkommene Abwechslung zur sterilen Nüchternheit der jeweils aktuell vorliegenden Datenlage.

Den ehemaligen Bachelor- und Masteranten Maximilian Hüniger, Lucas Schöler, Nils Peukert und Jan Schröder, die mit ihren Abschlussarbeiten zahlreiche Untersuchungen und somit maßgeblich zum Gelingen dieser Dissertation beigetragen haben danke ich für die konstruktive, stets angenehme und freundschaftliche Zusammenarbeit.

Allen Freunden und Bekannten sowohl in der Heimat als auch in meiner ehemaligen WG danke ich hiermit für die zahlreichen gemeinsamen Momente, die wir neben der Promotion erlebt haben. Sie erlaubten es mir die konkreten akademischen Fragestellungen in einem größeren Kontext einordnen zu können und auf diese Weise den manchmal temporär notwendigen Abstand zur Wissenschaft zu erlangen.

Ein ganz besonderer Dank gebührt meiner Familie, hier insbesondere meinen Eltern, die mich zu allen Zeiten stets unterstützt und ermutigt haben. Dies gilt vor allem für die Zeit nach meinem erfolgreichen Abschluss des Studiums der Materialwissenschaften in der ich mit mir selbst sehr stark haderte, ob der eingeschlagene Weg der richtige sei. Während dieser Phase haben mich meine Eltern immer ohne Druck und Vorwürfe, sondern stets mit Verständnis, aufbauendem Optimismus und dem Apell fortwährend an die eigenen Fähigkeiten zu glauben unterstützt und wesentlichen Halt gegeben.

Abschließend, aber mit einer keinesfalls minder zu wertenden Bedeutung, möchte ich mich von ganzem Herzen bei meiner Freundin bzw. fast Ehefrau Dr. Stefanie Kümmel bedanken. Sie hat mir auch weit über die Promotion hinaus immer den notwendigen Halt, Motivation und zeitlichen Freiraum gegeben, ohne den der Abschluss dieser Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Erst durch ihre liebevolle und umsichtige Art sowie ihre grenzenlose Geduld in den vergangenen Jahren war es uns möglich eine Familie mit nun mehr drei Kindern zu gründen, deren Fundament ihr ganz persönlicher Verdienst in Form des Verzichtes sowohl im beruflichen als auch im privaten ist.

Danke!

Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig, ohne unzulässiger Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel und Literatur gefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Bei der Auswahl und Ausfertigung folgenden Materials haben mit die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise entgeltlich/unentgeltlich geholfen:

1. Frau Carmen Voigt (IFK, FSU Jena) führte die Messung zur REM- und EDX-Analyse der Komposite mit unterschiedlicher Partikelkonzentration im Rahmen der Probencharakterisierung durch.
2. Herr Christian Thieme (OSIM, FSU Jena) führte die Messung zur XRD-Analyse der Komposite mit unterschiedlicher Partikelkonzentration im Rahmen der Probencharakterisierung durch.
3. David Smykalla (SciTec, EAH-Jena) unterstütze mich sowohl bei der messtechnischen Umsetzung als auch der Auswertung der LMM-Analyse zur Ermittlung des Polarisationsprofils.

Weitere Personen waren an der inhaltlichen-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die geltende Promotionsordnung der Physikalisch-Astronomischen Fakultät ist mir bekannt.

Ich versichere ehrenwörtlich, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Jena, 18.12.2019

Sebastian Engel

