

# **Organische Fotodioden und deren Ankopplung an mikrooptische Systeme**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

**DOKTOR-INGENIEURS**

an der Fakultät für

Elektrotechnik und Informationstechnik  
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

**Dissertation**

von

Dipl.-Ing. Sebastian Valouch  
geb. in Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Dezember 2012

Hauptreferent: Prof. Dr. Uli Lemmer  
Korreferent: Prof. Dr. Volker Saile



## Publikationsliste

### Publikationen in referierten Zeitschriften

- **S. Valouch**, C. Eschenbaum, S. W. Kettlitz, U. Lemmer, “Molded total internal reflection mirror fabricated via 2-photon lithography as coupling element to an organic photodiode,” in preparation (2012)
- S. W. Kettlitz, J. Mescher, N. Christ, M. Nintz, **S. Valouch**, A. Colsmann, and U. Lemmer, “Material parameter extraction by eliminating RC effects in organic photodiodes,” *Organic Electronics*, submitted (2012)
- J. Yuen, M. Wang, J. Fan, D. Sheberla, M. Kemei, M. Scarongella, **S. Valouch**, U. Lemmer, N. Banerji, R. Sheshadri, M. Bendikov, A. J. Heeger and F. Wudl, “Biradicaloids and polyradicaloids in benzothiadiazole-based molecules: a new outlook on the electronic structure of conjugated donor-acceptor polymers and oligomers,” *Nature Chemistry*, submitted (2012)
- **S. Valouch**, H. Sieber, S. W. Kettlitz, C. Eschenbaum, U. Hollenbach, U. Lemmer, “Direct fabrication of PDMS waveguides via low-cost DUV irradiation for optical sensing,” *Optics Express*, accepted (2012)
- S. W. Kettlitz, **S. Valouch**, and U. Lemmer, “Statistics of particle detection from single channel fluorescence signals for flow cytometry,” *Transactions on instrumentation and measurement, IEEE*, accepted (2012)
- F. Maier-Flaig, E. J. Henderson, **S. Valouch**, S. Klinkhammer, C. Kübel, G. A. Ozin, U. Lemmer, “Photophysics of organically-capped silicon nanocrystals - A closer look into silicon nanocrystal luminescence using

low temperature transient spectroscopy,” *Chemical Physics* 405, 175-180 (2012)

- **S. Valouch**, C. Hönes, S. W. Kettlitz, N. Christ, H. Do, M. F. G. Klein, H. Kalt, U. Lemmer, “Solution processed small molecule organic interfacial layers for low dark current polymer photodiodes,” *Organic Electronics* 13, 2727-2732 (2012)
- N. Banerji, E. Gagnon, P.-Y. Morgantini, **S. Valouch**, A. R. Mohebbi, J.-H. Seo, M. Leclerc, A. J. Heeger, “Breaking Down the Problem: Optical Transitions, Electronic Structure, and Photoconductivity in Conjugated Polymer PCDTBT and in Its Separate Building Blocks,” *Journal of Physical Chemistry C* 116, 11456-11469 (2012)
- **S. Valouch**, M. Nintz, S. W. Kettlitz, N. S. Christ, U. Lemmer, “Thickness-Dependent Transient Photocurrent Response of Organic Photodiodes,” *Photonics Technology Letters, IEEE* 24, 596-598 (2012)
- S. Klinkhammer, X. Liu, K. Huska, Y. Shen, S. Vanderheiden, **S. Valouch**, C. Vannahme, S. Bräse, T. Mappes, U. Lemmer, “Continuously tunable solution-processed organic semiconductor DFB lasers pumped by laser diode,” *Optics Express* 20, 6357-6364 (2012)
- S. W. Kettlitz, **S. Valouch**, W. Sittel, U. Lemmer, “Flexible planar microfluidic chip employing a light emitting diode and a PIN-photodiode for portable flow cytometers,” *Lab on a Chip* 12, 197-203 (2012)
- M. F. G. Klein, M. Pfaff, E. Müller, J. Czolk, M. Reinhard, **S. Valouch**, U. Lemmer, A. Colsmann, D. Gerthsen, “Poly(3-hexylselenophene) solar cells: Correlating the optoelectronic device performance and nanomorphology imaged by low-energy scanning Transmission electron microscopy,” *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 50, 198-206 (2012)
- G. Hernandez-Sosa, M. Tong, N. E. Coates, **S. Valouch**, D. Moses, “Extension of the spectral responsivity of the photocurrent in solution-processed small molecule composite via a charge transfer excitation,” *Applied Physics Letters* 99, 163306-3 (2011)

- J. D. Yuen, R. Kumar, J. Seifert, **S. Valouch**, D. Zakhidov, D. Moses, U. Lemmer, A. J. Heeger, F. Wudl, “Observations of PDDTT Subject to Thermal Treatment: Correlation between Performance and Order,” *Journal of the American Chemical Society* 133, 19602-19605 (2011)
- N. Christ, S. W. Kettlitz, S. Züfle, **S. Valouch**, U. Lemmer, “Nanosecond response of organic solar cells and photodiodes: Role of trap states,” *Physical Review B* 83, 195211-5 (2011)
- G. Hernandez-Sosa, N. E. Coates, **S. Valouch**, D. Moses, “High Photoconductive Responsivity in Solution-Processed Polycrystalline Organic Composite Films,” *Advanced Functional Materials* 21, 927-931 (2011)
- S. Züfle, N. Christ, S. W. Kettlitz, **S. Valouch**, U. Lemmer, “Influence of temperature-dependent mobilities on the nanosecond response of organic solar cells and photodetectors,” *Applied Physics Letters* 97, 063306-3 (2010)
- S. W. Kettlitz, **S. Valouch**, U. Lemmer, “Organic solar cell degradation probed by the nanosecond photoresponse,” *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 99, 805-809 (2010)
- **S. Valouch**, C. M. Ögün, S. W. Kettlitz, S. Züfle, N. Christ, U. Lemmer, “Printed circuit board encapsulation and integration of high-speed polymer photodiodes,” *Sensor Letters* 8, 392-394 (2010)
- N. Christ, S. W. Kettlitz, **S. Valouch**, S. Züfle, C. Gärtner, M. Punke, U. Lemmer, “Nanosecond response of organic solar cells and photodetectors,” *Journal of Applied Physics*, 104513-9 (2009)
- M. Punke, **S. Valouch**, S. W. Kettlitz, M. Gerken, U. Lemmer, “Optical Data Link Employing Organic Light-Emitting Diodes and Organic Photodiodes as Optoelectronic Components,” *Journal of Lightwave Technology, IEEE* 26, 816-823 (2008)
- M. Punke, **S. Valouch**, S. W. Kettlitz, N. Christ, C. Gärtner, M. Gerken, U. Lemmer, “Dynamic characterization of organic bulk heterojunction photodetectors,” *Applied Physics Letters* 91, 071118-3 (2007)

## Konferenzbeiträge

- **S. Valouch**, S. W. Kettlitz, C. Wiese, N. Christ, A. Colsmann, U. Lemmer, “Fast and sensitive polymer photodiodes for biosensing applications,” **(Invited Talk)** *SPIE Optics + Photonics*, San Diego (2012)
- **S. Valouch**, S. W. Kettlitz, N. Christ, S. Züfle, C. M. Ögün, M. Nintz, U. Lemmer, “Nanosecond response organic photodiodes: From device physics towards biosensor applications,” *MRS Spring Meeting*, San Francisco (2011)
- N. S. Christ, **S. Valouch**, S. Züfle, S. W. Kettlitz, U. Lemmer, “Modeling of the transient photoresponse of organic solar cells including trap states,” *SPIE Photonics Europe*, Straßburg (2010)
- N. Christ, S. W. Kettlitz, S. Züfle, **S. Valouch**, and U. Lemmer, “Trap states limited nanosecond response of organic solar cells,” *NUSOD*, Atlanta (2010)
- **S. Valouch**, S. Kettlitz, C. M. Ögün, W. Sittel, N. Christ, S. Züfle, U. Lemmer, “Organic photodiodes with fast photoresponse integrated on printed circuit boards for biochip applications,” *APS March Meeting*, Portland (2010)
- **S. Valouch**, C. M. Ögün, S. W. Kettlitz, U. Lemmer, “Printed Circuit Board Integration and Encapsulation of High-Speed Polymer Photodiodes,” *SPIE Optics + Photonics*, San Diego (2009)
- **S. Valouch**, C. M. Ögün, S. W. Kettlitz, S. Züfle, U. Lemmer, “Printed Circuit Board Integration and Encapsulation of High-Speed Polymer Photodiodes,” *E-MRS Spring Meeting*, Straßburg (2009)
- **S. Valouch**, S. W. Kettlitz, M. Punke, U. Lemmer, “Optical Digital Audio Interconnect Composed of Organic Light Emitting Diodes and Organic Photodiodes as Optoelectronic Components,” *Organic Semiconductor Conference*, Frankfurt (2008)
- **S. Valouch**, M. Punke, S. W. Kettlitz, U. Lemmer, M. Gerken, “Optical Digital Audio Interconnect Based on Organic Light Emitting Diodes

and Organic Photodiodes Frontiers,” *Optics Frontiers in Optics, FMN7 Optical Society of America*, Rochester (2008)

- M. Punke, **S. Valouch**, S. Mozer, M. Gerken, U. Lemmer, “Organic light-emitting diodes and organic photodetectors as optoelectronic devices for an optical interconnect,” *Optik in der Rechentechnik*, Siegen (2006)

## Poster

- **S. Valouch**, S. Kettlitz, N. Christ and U. Lemmer, “High speed organic photodiodes - fast photocurrent response and low dark current aim towards lab-on-chip applications,” *Point-of-care Diagnostics*, London (2012)
- **S. Valouch**, S. Kettlitz, N. Christ, W. Sittel, S. Züfle, C. M. Ögün and U. Lemmer, “High speed organic photodiodes – from device physics towards lab-on-chip applications,” *Clusterkonferenz Forum Organic Electronics*, Heidelberg (2011)
- J. Yuen, R. Kumar, **S. Valouch**, J. Seifert, D. Zakhidov, U. Lemmer, F. Wudl and A. Heeger, “Significant Improvement in the Performance of a Narrow Bandgap Semiconducting Polymer with Thermal Processing,” *MRS Spring Meeting*, San Francisco (2011)
- G. Hernandez-Sosa, N. E. Coates, **S. Valouch** and D. Moses, “High Photoconductive Responsivity in Poly-crystalline Organic Composite Films Obtained from Solution,” *MRS Spring Meeting*, San Francisco (2011)
- N. Christ, **S. Valouch**, S. Kettlitz, S. Züfle, C. Gärtner, U. Lemmer, “Modeling of the transient current density in organic solar cells under pulsed illumination,” *SPIE Optics + Photonics*, San Diego (2009)

## Patente

- T. Woggon, S. Klinkhammer, **S. Valouch**, J. Bach, U. Lemmer, “Tunable laser light source based on variable optical pulse excitation and method for operating same,” Europäische und US-amerikanische Patentanmeldung (2009), EP2287980 (A1), US2011043801 (A1)

## Betreute Studentische Arbeiten

- C. Hönes, “Untersuchung der Injektion von Ladungsträgern in organischen Photodioden”, Diplomarbeit, Physik (2012)
- P. Stefanou, “Untersuchung der Dunkelströme PEDOT-freier organischer Fotodioden”, Studienarbeit, Elektrotechnik und Informationstechnik (2011)
- M. Nintz, “Dynamische Untersuchungen an organischen Fotodioden bei Variation der Absorberschichtdicke”, Studienarbeit, Elektrotechnik und Informationstechnik (2010)
- W. Sittel, “Herstellung und Bewertung von mikrofluidischen Strukturen zur hydrodynamischen, dreidimensionalen Fokussierung von Partikeln für Lab-on-Chip-Systeme”, Diplomarbeit, Maschinenbau, TU Braunschweig (2010)
- F. Sabuncuoglu, “Entwicklung und Bau eines low-cost Degradationsmessplatzes für organische Fotodioden”, Studienarbeit, Elektrotechnik und Informationstechnik (2009)
- C. M. Ögün, “Leiterplattenintegration und Verkapselung von organischen Fotodioden”, Studienarbeit, Elektrotechnik und Informationstechnik (2009)
- S. W. Kettlitz, “Transiente Untersuchungen an organischen Fotodioden”, Diplomarbeit, Elektrotechnik und Informationstechnik (2008)





# Inhaltsverzeichnis

<b>Publikationsliste</b>	<b>i</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Motivation . . . . .	2
1.2 Gliederung . . . . .	3
<b>2 Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1 Organische Halbleiter . . . . .	5
2.1.1 Chemischer Aufbau . . . . .	6
2.1.2 Optische und elektronische Eigenschaften organischer Halbleiter . . . . .	8
2.2 Organische Fotodioden . . . . .	16
2.2.1 Funktionsweise organischer Fotodioden . . . . .	16
2.2.2 Charakteristika von Fotodioden zur Detektion optischer Signale . . . . .	17
2.2.3 Stand der Technik . . . . .	21
2.3 Optik von Wellenleitern . . . . .	23
2.3.1 Brechung und Totalreflektion . . . . .	23
2.3.2 Wellenleitung . . . . .	24
<b>3 Verwendete Materialien und Herstellungsverfahren</b>	<b>31</b>
3.1 Verwendete Materialien . . . . .	31
3.1.1 Materialien für organische Fotodioden . . . . .	31
3.1.2 Mikrostrukturmaterialien . . . . .	36
3.2 Herstellungsverfahren . . . . .	37
3.2.1 Thermisches Verdampfen . . . . .	38
3.2.2 Schleuderdeposition . . . . .	39

3.2.3	Fotolithographie . . . . .	41
<b>4</b>	<b>Transiente Fotoströme schneller organischer Fotodioden</b>	<b>43</b>
4.1	Schichtstruktur und Probenlayout organischer Fotodioden . . . . .	43
4.2	Transiente Fotostrommessung . . . . .	45
4.2.1	Übertragungsfunktion . . . . .	45
4.2.2	Messsystem . . . . .	48
4.3	Schichtdickenabhängigkeit des transienten Fotostroms . . . . .	53
4.3.1	Ersatzschaltbild . . . . .	53
4.3.2	Transitzeit . . . . .	54
4.3.3	Ergebnisse der transienten Fotostrommessungen . . . . .	56
4.4	Degradation und transienter Fotostrom . . . . .	73
4.4.1	Messprinzip und Probenlayout . . . . .	73
4.4.2	Degradationsverhalten mit ITO/PEDOT:PSS-Anoden . . . . .	74
4.4.3	Vergleich verschiedener Elektroden . . . . .	79
4.5	Zusammenfassung . . . . .	82
<b>5</b>	<b>Integration und Verkapselung schneller organischer Fotodioden</b>	<b>85</b>
5.1	Herstellung und Messmethoden . . . . .	85
5.1.1	Materialien und Herstellung . . . . .	85
5.1.2	Messmethoden . . . . .	89
5.2	Charakterisierung verkapselter organischer Fotodioden . . . . .	92
5.2.1	Lebensdauerermessung . . . . .	92
5.2.2	Transiente Fotostrommessung . . . . .	93
5.3	Zusammenfassung . . . . .	94
<b>6</b>	<b>Dunkelstromreduktion organischer Fotodioden</b>	<b>97</b>
6.1	Probenlayout und Messmethode . . . . .	97
6.2	Schichtdickenabhängigkeit der statischen Eigenschaften . . . . .	100
6.2.1	Stand der Technik . . . . .	100
6.2.2	Temperaturbehandlung und Schichtdicke . . . . .	101
6.3	Flüssigprozessierte Blockschichten zur Dunkelstromreduktion . . . . .	103
6.3.1	Referenzfotodioden ohne Blockschichten . . . . .	104
6.3.2	Lochblockschichten . . . . .	105
6.3.3	Quanteneffizienz und Detektivität . . . . .	113
6.4	Zusammenfassung . . . . .	115

<b>7 Mikrooptische Systeme und deren Ankopplung an organische Fotodioden</b>	<b>117</b>
7.1 Messmethoden . . . . .	117
7.1.1 Optische Nahfeldmessung . . . . .	118
7.1.2 Dämpfungsmessung . . . . .	119
7.1.3 Modenlinienspektroskopie . . . . .	119
7.2 Herstellung von Wellenleitern in PDMS . . . . .	120
7.3 Auskopplung aus Wellenleitern mit abgeformten Spiegeln . . . .	130
7.3.1 Abformung durch Formgießen . . . . .	134
7.3.2 Nahfeldemission und Abstrahlcharakteristik . . . . .	137
7.3.3 Einkopplung in eine organische Fotodiode . . . . .	141
7.4 Zusammenfassung . . . . .	142
<b>8 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>145</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>149</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>179</b>
<b>Danksagung</b>	<b>180</b>



## 1 Einleitung

Organische Halbleiter werden bereits seit der Jahrhundertwende des zwanzigsten Jahrhunderts untersucht. So entdeckte 1906 Alfred Pochettino Fotoleitung an Anthrazenkristallen [1, 2]. Weitere wesentliche wissenschaftliche Fortschritte wurden erst 50 Jahre später durch das Interesse an organischen Halbleitern für die Verwendung in Kopiergeräten erzielt, auch hier war das Hauptaugenmerk auf die Fotoleitung gerichtet [3, 4]. 1963 gelang es auch, die Elektrolumineszenz von organischen Halbleitern nachzuweisen, als Material diente hier ebenfalls Anthrazen, welches als gezüchteter Kristall zwischen zwei Elektroden mit Spannungen von einigen 100 Volt zum Leuchten gebracht wurde [5]. Die meisten damaligen Untersuchungen wurden an organischen Molekülkristallen durchgeführt, die aufwändig gezüchtet und kontaktiert werden müssen. Organische Molekülkristalle sind außerdem durch die schwache Bindung der Moleküle relativ weich, was eine direkte Verwendung als Halbleitersubstrat in Form eines gesägten Wafers (wie z.B. beim Silizium) verhindert.

Parallel zu den Untersuchungen an Molekülkristallen wurde eine weitere Materialklasse der organischen Halbleiter, die konjugierten Polymere, betrachtet. Ein Meilenstein der Forschung an polymeren Halbleitern war die Entdeckung der Dotierbarkeit von Polydiazetylen, die von D. Weiss et al. bereits 1963 veröffentlicht wurde [6]. Wissenschaftliche Anerkennung erlangte die Polymer Elektronik durch die Vergabe des Nobelpreises in Chemie im Jahr 2000 an Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid und Hideki Shirakawa für die Entdeckung und Entwicklung leitfähiger Polymere [7–9].

Die praktische Anwendung von organischen Halbleitern in Halbleiterbauelementen wurde mit der Realisierung der ersten effizienten organischen Solarzellen und Leuchtdioden (engl.: organic light emitting diode, OLED) durch Tang et al. 1986 und 1987 gezeigt [10, 11]. Die Bauteile basierten auf einem Heteroübergang von zwei aufgedampften organischen, amorphen Schichten, was viele der Probleme beim Umgang mit Molekülkristallen (mechanische Stabilität, aufwändige Herstellung, undefinierte Kontaktierung und Bauteilgeometrie) löste. Mit der Demonstration der ersten Polymer-OLED 1990 durch Burroughes et al. [12] konnte auch für Polymere die praktische Anwendung in Bauelemen-

ten gezeigt werden. Jedoch wurde erst durch die Verwendung von löslichen Seitengruppen eine Deposition der Materialien aus der Flüssigphase und damit die einfache Herstellung von dünnen, homogenen Schichten möglich [13]. Die Entwicklung des verteilten Heteroübergangs zwischen zwei organischen Halbleitern machte die Herstellung durch massentaugliche Druck- und Beschichtungsverfahren auch für organische Solarzellen möglich [14].

Mittlerweile ist die organische Elektronik ein etablierter Industriezweig, in dem allein im Bereich OLEDs im Jahr 2012 3 Mrd. EUR Umsatz erzielt werden [15]. Treibende Kraft sind hierbei die OLED-Bildschirme in mobilen Geräten wie Smartphones und Tablet-PCs. Auch im Bereich der Allgemeinbeleuchtung sind mittlerweile OLED-Module kommerziell erhältlich.

### 1.1 Motivation

Neben der Erzeugung von Licht und der Umwandlung von Licht in elektrische Energie ist die Detektion von Licht eine wichtige Anwendung von organischen Halbleiterbauelementen. Häufig übersehen, aber dennoch stets im Alltag präsent sind in den meisten Kopiergeräten und Laserdruckern Bildtrommeln auf der Basis organischer Fotoleiter verbaut. Diese Fotoleiter entladen die elektrostatisch aufgeladene Bildtrommel lokal unter dem Einfluß einer Lichtquelle (z.B. ein Laser oder LEDs) und definieren so das Druckbild [16].

Das Prinzip der Fotodiode ist eine weitere Möglichkeit zur Detektion von Licht mit organischen Halbleitern. Während Fotoleiter geringe Detektivitäten und eine langsame Zeitantwort des Fotostroms aufweisen, sind Fotodioden schnell und sensitiv. Im Vergleich zu anorganischen Fotodioden lassen sich organische Fotodioden kostengünstig großflächig herstellen, sind durch die freie Substratwahl in viele Anwendungen integrierbar und können über die Verwendung verschiedener organischer Halbleiter an die Messaufgabe angepasst werden.

Organische Fotodioden können aufgrund ihrer besonderen Vorteile in der Medizintechnik als Teile integrierter Miniaturlabore, sogenannter Lab-on-Chips, Anwendung finden. Für die angestrebte Integration in Lab-on-Chip-Systemen ist die Dynamik der Fotostromantwort sowie deren Abhängigkeit von Degradationseinflüssen von Interesse. Um in Konkurrenz mit den bestehenden anorganischen Detektorkonzepten bestehen zu können, muss außerdem die Detektivität der organischen Fotodioden untersucht und optimiert werden. Weiter gilt es, Verfahren zu finden, mit denen organische Fotodioden in bestehende Fer-

tigungsverfahren der Elektronikindustrie integriert werden können. Außerdem müssen Methoden gefunden werden, um Licht aus mikrooptischen Systemen in organische Fotodioden einzukoppeln.

## **1.2 Gliederung**

In Kapitel 2 werden die Grundlagen organischer Halbleiter und Bauelemente sowie die Grundlagen der Wellenleitung und Reflektion an Grenzflächen eingeführt. Kapitel 3 beschreibt die verwendeten Materialien, deren Eigenschaften und Anwendung sowie die Verfahren zur Herstellung der in dieser Arbeit untersuchten Bauteile. Die eigentlichen Ergebnisse der Arbeit werden in den Kapiteln 4 bis 7 vorgestellt. In Kapitel 4 wird das zeitliche Verhalten des Fotostroms organischer Fotodioden dargestellt sowie die Veränderung des transienten Fotostroms unter dem Einfluss der Bauteildegradation untersucht. Thema von Kapitel 5 ist der Dunkelstrom organischer Fotodioden. Es wird der Dunkelstrom von organischen Fotodioden in Abhängigkeit der Schichtdicke und Herstellungsparameter betrachtet. Außerdem wird ein Verfahren zur Dunkelstromreduktion mit einer flüssig prozessierten Blockschicht demonstriert. Die Integration und Verkapselung von organischen Fotodioden ist Thema von Kapitel 6. Es wird ein Verfahren gezeigt, welches die Kupferschicht einer Leiterplatte als Barrierschicht nutzt und durch geringe Serienwiderstände eine schnelle Stromantwort ermöglicht. In Kapitel 7 wird ein neuartiges Verfahren zur Herstellung von Wellenleitern und mikrooptischen Strukturen in einem Silikonwerkstoff gezeigt. Das Verfahren wird genutzt, um über einen Mikrospiegel Licht aus einem Wellenleiter in eine organische Fotodiode einzukoppeln. In Kapitel 8 wird eine Zusammenfassung über die vorliegende Arbeit und ein Ausblick auf zukünftige Konzepte zur Anwendung und Integration organischer Fotodioden gegeben.



## 2 Grundlagen

*Dieses Kapitel beschreibt die Grundlagen von organischen Fotodioden und Mikrooptik. Zuerst wird eine Einführung in organische Halbleiter gegeben. Anschließend werden charakteristische Eigenschaften und der Stand der Technik organischer Fotodioden vorgestellt. Als Grundlagen für die Mikrooptik wird zuerst auf die Brechung und Reflektion an Grenzflächen eingegangen. Im nächsten Abschnitt wird die Funktionsweise von Wellenleitern dargestellt.*

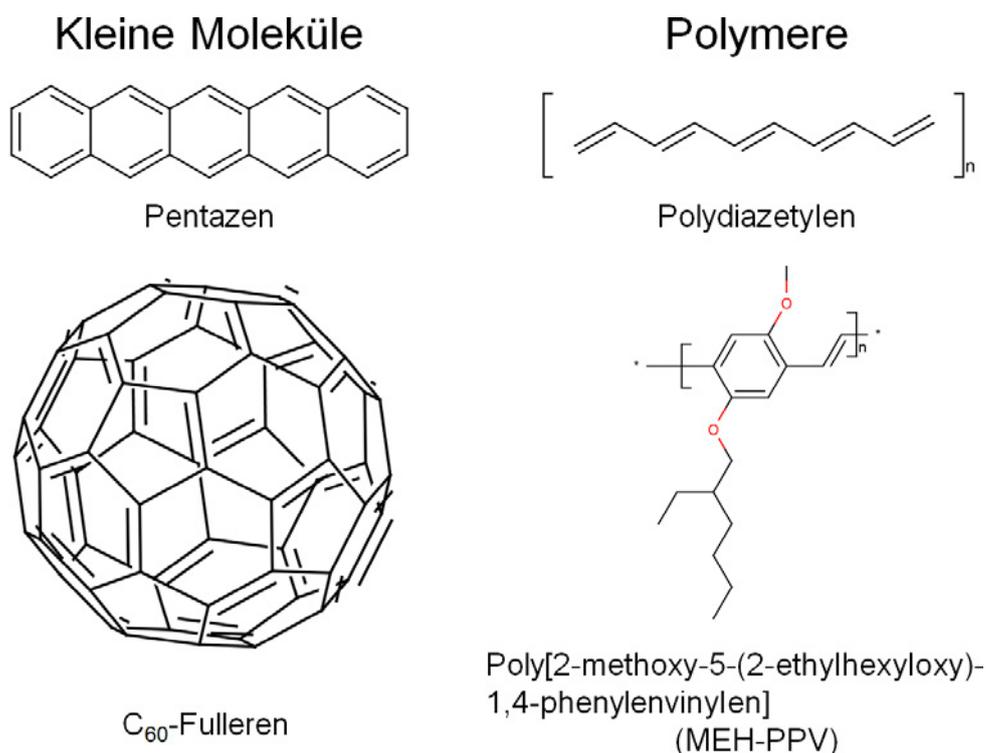
### 2.1 Organische Halbleiter

Organische Halbleiter sind Materialien, die Halbleitereigenschaften besitzen und aus organischen Verbindungen bestehen. Die organischen Halbleiter lassen sich in drei Klassen aufteilen, die kleinen Moleküle, die Oligomere und die Polymere.

Kleine Moleküle bestehen aus einer Einheit und haben meist ein kleines Molekulargewicht von maximal einigen 100 Dalton. Moleküle, die aus wenigen Monomereinheiten bestehen, werden als Oligomere bezeichnet. Polymere liegen als lange Ketten identisch gebauter Monomere vor und weisen generell große Molekulargewichte auf. In Abbildung 2.1 sind die Strukturformeln einiger typischer organischer Halbleiter dargestellt.

Kleine Moleküle sind zumeist aus Benzolringen aufgebaut. Die Prozessierung von kleinen Molekülen erfolgt überwiegend durch thermisches Verdampfen im Vakuum. Das Abscheiden aus der Flüssigphase ist aufgrund der oft schlechten Löslichkeit in Lösungsmitteln und der schwierigen Prozessierbarkeit schwer zu beherrschen [17]. Besondere Herausforderungen ergeben sich durch die Tendenz der kleinen Moleküle, bei der Abscheidung aus Lösungsmitteln Kristalle zu formen.

Konjugierte Polymere bestehen aus mehreren miteinander verbundenen, gleichen Molekülen, den Monomeren, und bilden so Ketten mit einem hohem Molekulargewicht. Die Monomereinheiten löslicher, konjugierter Polymere sind meist aus einem Rückgrat und einer Seitenkette aufgebaut. Das Rückgrat verbindet die Monomereinheiten zum Polymer und ist außerdem maßgeblich für

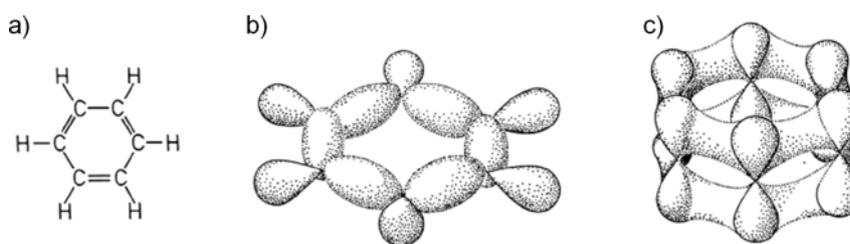


**Abb. 2.1:** Exemplarische chemische Strukturformeln einiger kleiner Moleküle und Polymere.

die elektronischen und optischen Eigenschaften verantwortlich. Die Seitenkette bestimmt maßgeblich die Löslichkeit des Moleküls und macht die Abscheidung aus der Flüssigphase überhaupt erst möglich [18]. Die separate Optimierung von Rückgrat und Seitenkette eröffnet viele Möglichkeiten in der Synthese anwendungsoptimierter Halbleiter [19, 20]. Polymere neigen weniger zur Kristallbildung als kleine Moleküle. Allerdings sind Polymere nicht thermisch verdampfbar, da sie sich bei hohen Temperaturen zersetzen, statt in die Gasphase überzugehen.

### 2.1.1 Chemischer Aufbau

Kohlenstoff bildet die Grundlage der organischen Halbleiter. Die große Vielfalt an Kohlenstoffverbindungen resultiert aus der Möglichkeit, verschiedene chemische Bindungsarten einzugehen. Ein Kohlenstoffatom kann zu einem anderen Kohlenstoffatom Einfach-, Zweifach- und Dreifachbindungen eingehen. Aufgrund der Elektronenkonfiguration  $1s^2 2s^2 2p^2$  eines Kohlenstoffatoms sollten nur zwei an Bindungen beteiligte Elektronen verfügbar sein. Allerdings können durch die Linearkombinationen der  $2s$ -Atomorbitale und  $2p$ -Atomorbitale



**Abb. 2.2:** a) Chemische Strukturformel des konjugierten Moleküls Benzol b) Schematische Darstellung der Ladungsdichten der  $\sigma$ -Elektronen c) Schematische Darstellung der Ladungsdichten der  $\pi$ -Elektronen [22].

insgesamt vier Elektronen an der Bildung von Molekülorbitalen mitwirken und so Bindungen zwischen Atomen bilden. Diese Überlagerung wird Hybridisierung genannt und ermöglicht die große Vielfalt an Kohlenstoffverbindungen. Es sind drei verschiedene Hybridisierungen möglich, die  $sp^3$ -,  $sp^2$ -, und  $sp$ -Hybridisierung [21].

Für die organischen Halbleiter besonders relevant ist die  $sp^2$ -Hybridisierung. Als Beispiel hierfür soll das Benzol-Molekül betrachtet werden, dessen Strukturformel in Abbildung 2.2 a) gezeigt ist. Durch die Hybridisierung bilden sich pro Kohlenstoffatom aus zwei der drei  $2p$ -Atomorbitale ( $p_x, p_y$ ) und einem  $2s$ -Atomorbital drei  $sp^2$ -Hybridorbitale. Zwei der drei Hybridorbitale gehen mit den Hybridorbitalen der benachbarten Kohlenstoffatome eine  $\sigma$ -Bindung ein, wodurch die Ringstruktur entsteht. Das dritte Hybridorbital geht mit dem  $s$ -Orbital des angrenzenden Wasserstoffatoms eine  $\sigma$ -Bindung ein. Die sechs Kohlen- und Wasserstoffatome bilden so das hexagonale  $\sigma$ -Bindungsgerüst des Benzolmoleküls. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der  $\sigma$ -Elektronen sind schematisch in Abbildung 2.2 b) gezeigt.

Das dritte  $p$ -Orbital ( $p_z$ ) steht senkrecht zur Ringebene. Es bildet kein Hybridorbital, sondern überlappt mit dem benachbarten  $p$ -Orbital ( $p_z$ ) oberhalb und unterhalb der  $sp^2$ -Hybridorbitale. Diese Überlappung wird  $\pi$ -Bindung genannt. Die  $\pi$ -Bindungen bilden eine delokalisierte Elektronenwolke, Elektronen können sich zwischen den  $\pi$ -Bindungen frei bewegen. Das resultierende  $\pi$ -Elektronensystem ist in Abbildung 2.2 c) schematisch dargestellt.

Die Molekülorbitale spalten sich in bindende und antibindende Energieniveaus auf. Aufgrund der starken Bindung ist der Abstand zwischen dem bindenden  $\sigma$ -Energieniveau und dem antibindenden  $\sigma^*$ -Energieniveau größer als der zwischen dem bindenden  $\pi$ -Energieniveau und dem antibindenden  $\pi^*$ -Energieniveau. Das  $\pi$ -Energieniveau bildet deshalb wegen seines geringe-

ren Abstands zum zugehörigen  $\pi^*$ -Energieniveau das höchste besetzte Molekülorbital (engl.: highest occupied molecular orbital, HOMO), dementsprechend stellt das  $\pi^*$ -Energieniveau dann das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (engl.: lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) dar.

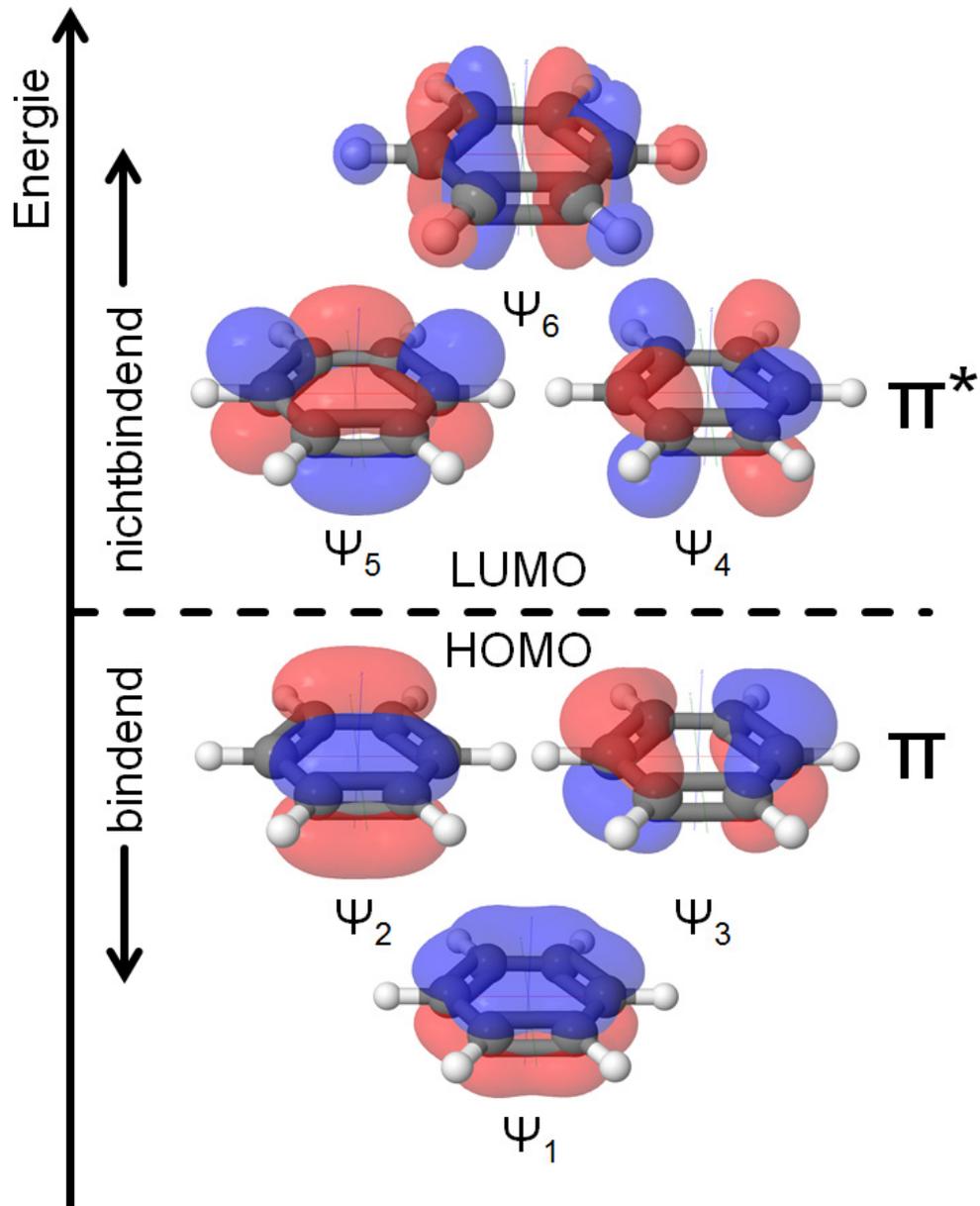
Für Benzol gibt es je nach Anregung des Moleküls insgesamt sechs verschiedene  $\pi$ -Molekülorbitale  $\psi_1 - \psi_6$ , die in Abbildung 2.3 dargestellt sind. Die drei Molekülorbitale  $\psi_1 - \psi_3$  sind bindend, die beiden Orbitale  $\psi_2$  und  $\psi_3$  haben aufgrund der Symmetrie des Moleküls gleiche Energieniveaus und bilden das HOMO. Die Molekülorbitale  $\psi_4 - \psi_6$  sind antibindend und die Orbitale  $\psi_4$  und  $\psi_5$  bilden das LUMO [22].

Die Delokalisation der Elektronen im  $\pi$ -Elektronensystem ist die Grundlage für den intramolekularen Ladungstransport in organischen Halbleitern, sie ist entscheidend für die optischen und elektronischen Eigenschaften des Halbleiters. Eine Vergrößerung des Moleküls führt zu mehr Energieniveaus und im Allgemeinen auch zu einem geringeren Abstand zwischen den bindenden und antibindenden Niveaus [22].

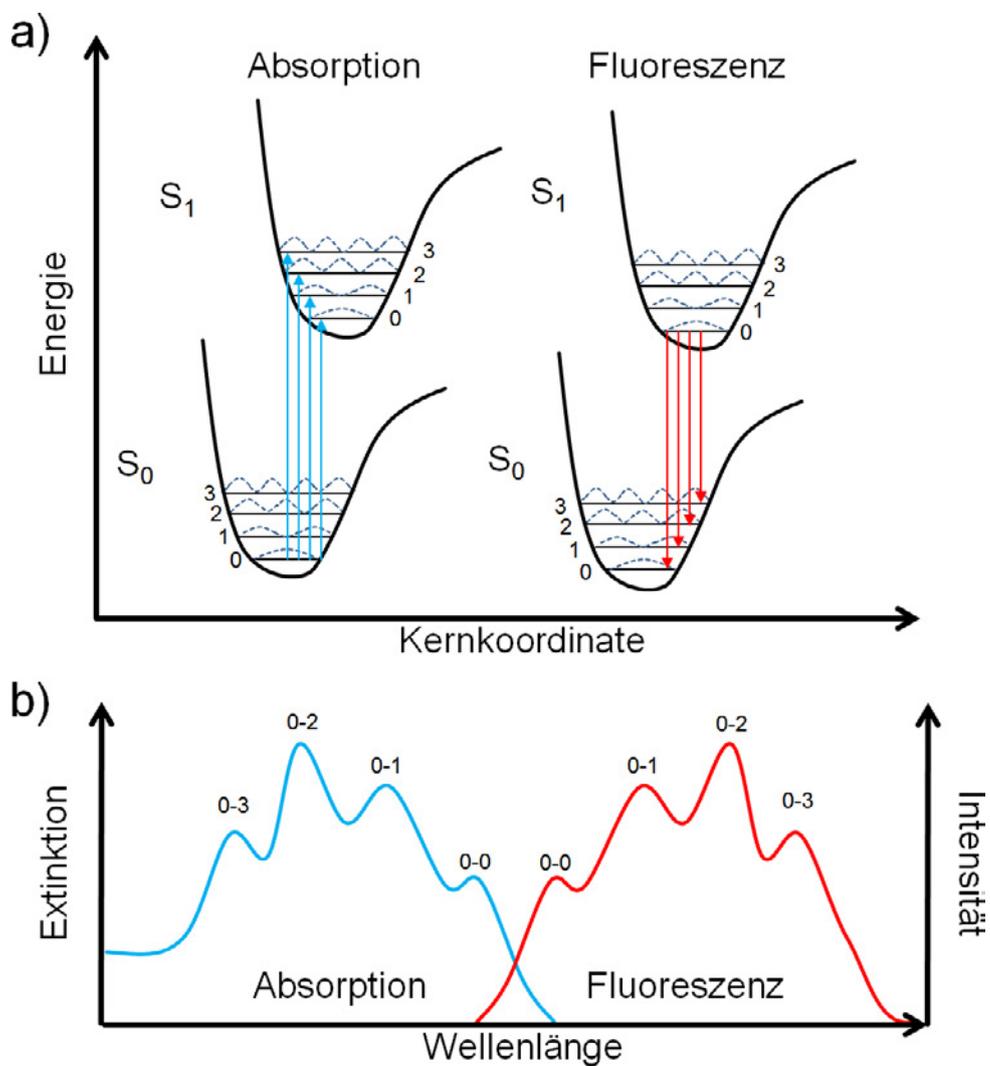
### 2.1.2 Optische und elektronische Eigenschaften organischer Halbleiter

Entscheidend für die optischen Eigenschaften organischer Halbleiter sind die strahlenden und nichtstrahlenden Übergänge zwischen den Energieniveaus. Gemäß dem Franck-Condon-Prinzip sind hierbei die Wahrscheinlichkeiten für einen Übergang von einem vibronischen Grundzustand  $S_{0,n}$  in einen angeregten vibronischen Zustand  $S_{1,n}$  und damit die wellenlängenabhängige Absorption abhängig vom Überlapp der vibronischen Übergänge, wie in Abbildung 2.4 gezeigt. Einmal angeregt relaxiert das Molekül in kurzer Zeit in den untersten vibronischen angeregten Zustand. Von dort kann es strahlend oder nichtstrahlend wieder in einen der vibronischen Zustände des Grundzustands relaxieren. Bei den hier betrachteten Systemen in der festen Phase verbreitern die vibronischen Übergänge stark, woraus sich ein zum größten Teil kontinuierliches Absorptions- und Emissionsspektrum ergibt.

Die Absorptions- und Emissionsvorgänge lassen sich anschaulich in einem Jablonski-Diagramm [24] darstellen, wie in Abbildung 2.5 gezeigt. Als Beispiel sei hier der Ablauf bei der Absorption eines Photons dargestellt. Das Molekül befindet sich im Ruhezustand im Singlettzustand  $S_{0,0}$ . Da der Abstand zwischen den vibronischen Zuständen bei Raumtemperatur meist über der thermischen



**Abb. 2.3:** Berechnete Ladungsverteilung für die sechs Molekülorbitale von Benzol (Visualisierung der Molekülorbitale mit Jmol [23]). Rote und blaue Bereiche zeigen eine positive bzw. negative Ladungsverteilung an.



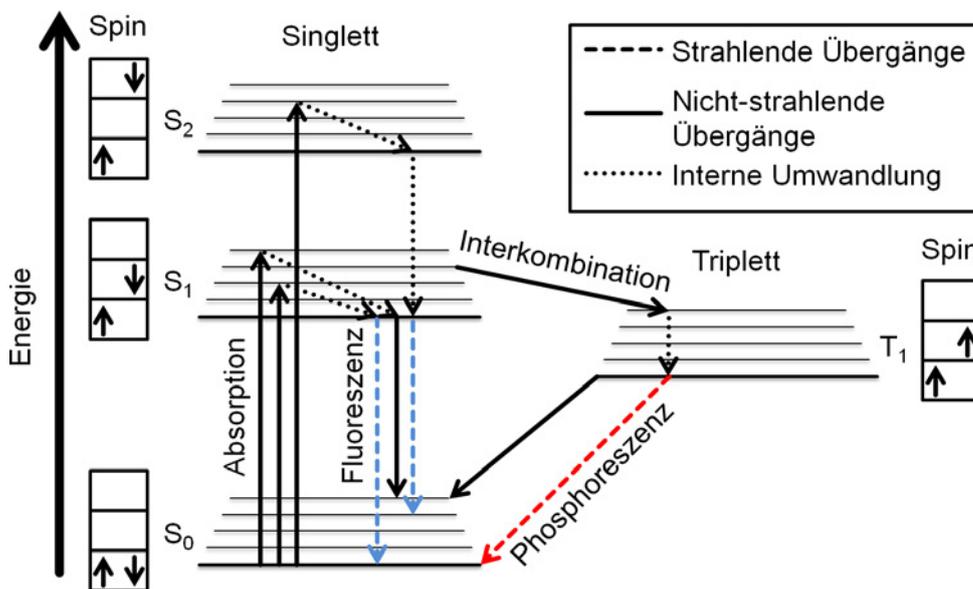
**Abb. 2.4:** a) Energetische Übergänge in einem organischen Molekül b) Absorption- und Fluoreszenzspektra eines organischen Moleküls. Eingezeichnet sind die vibronischen Übergänge, die in lokalen Maxima in Absorption und Fluoreszenz nach dem Franck-Condon-Prinzip resultieren. Die spektrale Verschiebung von Absorption und Fluoreszenz wird Stokes-Shift genannt.

Energie  $k_B T$  liegt, sind die anderen vibronischen Zustände von  $S_0$  unbesetzt. Durch optische Anregung mit einer Energie, die größer als der energetische Abstand von  $S_{0,0}$  und  $S_{1,0}$  ist, gelangt das Molekül in den Singlettzustand  $S_{1,n}$ . Das angehobene Elektron behält während des Übergangs seinen Spin bei. Innerhalb des angeregten Zustandes relaxiert das Molekül durch interne Umwandlung zum Schwingungszustand mit der geringsten Energie  $S_{1,0}$ , die Energie wird als Wärme freigesetzt. In den meisten Fällen rekombiniert das Elektron daraufhin strahlend oder nichtstrahlend und das Molekül befindet sich dann in einem der vibronischen Zustände des Grundzustands  $S_{0,n}$ . Der strahlende Übergang vom Singlettzustand  $S_{1,0}$  in den Grundzustand  $S_{0,n}$  wird als Fluoreszenz bezeichnet, typische Fluoreszenzlebensdauern liegen im Bereich von  $10^{-10}$  s bis  $10^{-7}$  s [25].

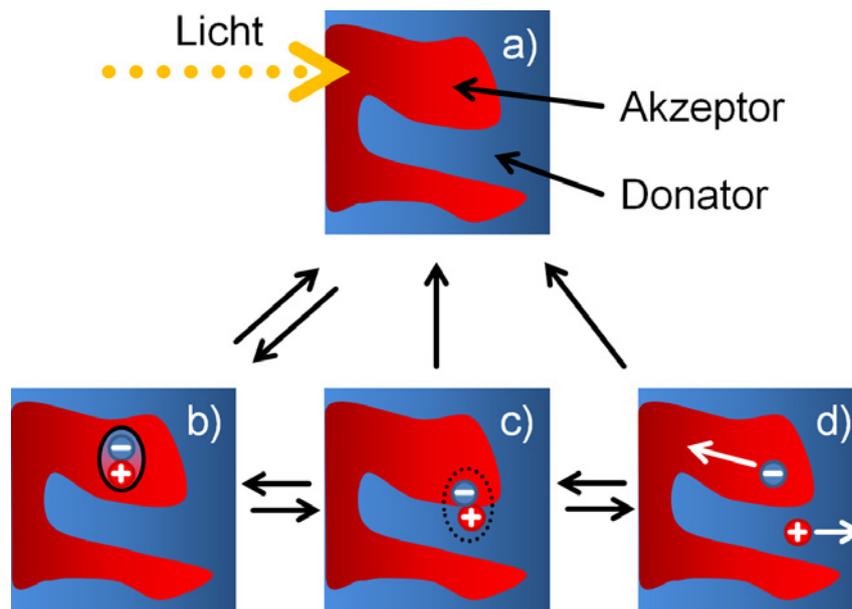
Mit einer geringen Wahrscheinlichkeit kommt es zu einer Umkehr des Spins (Interkombination) im elektronisch angeregten Zustand  $S_{1,n}$ . Hierdurch wird der Triplett-Zustand  $T_{1,n}$  erreicht. Das angeregte Elektron und das verbliebene Elektron, mit dem es vor der Anregung ein Paar bildete, haben nun parallele Spins. Die Rekombination ist gemäß dem Pauli-Prinzip verboten, die strahlende oder nichtstrahlende Rekombination in den Grundzustand  $S_{0,n}$  ist aus diesem Grund viel unwahrscheinlicher als der Übergang vom Singlettzustand  $S_{1,0}$  in den Grundzustand  $S_{0,n}$ . Der strahlende Übergang von  $T_{1,0}$  in den Grundzustand  $S_{0,n}$  heißt Phosphoreszenz und hat typische Lebensdauern im Bereich von  $10^{-6}$  s bis  $10^2$  s [25–27].

## Exzitonen und Ladungsträgererzeugung

Bei der Absorption von Photonen entstehen in einem organischen Halbleiter stark gebundene Ladungsträgerpaare bzw. Exzitonen. Diese Exzitonen haben, anders als in anorganischen Halbleitern aufgrund der niedrigen Dielektrizitätskonstante organischer Materialien eine geringe Ausdehnung von nur wenigen Nanometern und Bindungsenergien im Bereich von 0,1 eV - 0,4 eV [25]. Die Lebensdauer der Exzitonen liegt dabei üblicherweise im Bereich einiger Nanosekunden, bevor diese strahlend oder nichtstrahlend wieder rekombinieren. Exzitonen haben aufgrund ihrer begrenzten Lebensdauer und der durch Diffusion dominierten Bewegung im Material nur eine eingeschränkte Wegstrecke, die sie bis zum Zerfall zurücklegen können [28–31]. Um die Exzitonen zu trennen ist wegen der hohen Bindungsenergie die Trennung durch thermische Effekte bei Raumtemperatur nicht ausreichend. Eine effiziente Trennung ist nur an



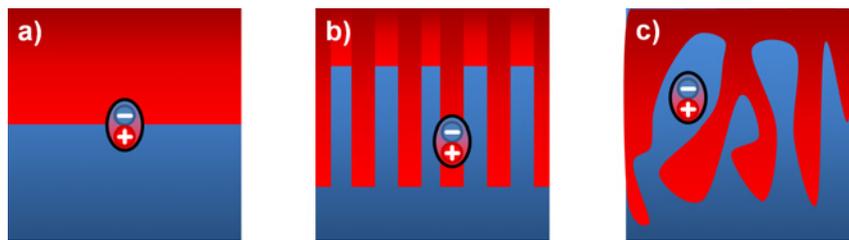
**Abb. 2.5:** Jablonski-Diagramm. Die aufsteigenden Pfeile stellen Absorptionsvorgänge dar, also die Aufnahme von Energie, während alle abfallenden Pfeile eine Abgabe von Energie darstellen. Die gestrichelten Pfeile sind strahlende Übergänge und die gepunkteten Übergänge zeigen interne Umwandlungen. Die Energieniveaus des elektronischen Grundzustandes  $S_0$ , des ersten angeregten Singlett-Zustandes  $S_1$  und des ersten angeregten Triplet-Zustandes  $T_1$  sind als Gruppe von Linien dargestellt, die dünnen Linien sind die verschiedenen Schwingungszustände  $S_{n,m}$  bzw.  $T_{n,m}$ . Die laterale Verschiebung von  $S_0$ ,  $S_1$  und  $T_1$  dient nur der Übersicht, eine Abzisse ist in dem Diagramm nicht vorhanden.



**Abb. 2.6:** Prozess der Ladungsträgererzeugung in einer Donator-Akzeptor-Bulk Heterojunction durch Licht. a) Grundzustand, b) Exziton, c) Ladungstransferzustand und d) freie Ladungsträger.

der Grenzfläche zwischen zwei Materialien mit verschiedenen Orbitalenergien möglich. Deshalb ist eine effiziente Ladungsträgertrennung nur dann gegeben, wenn die mittlere Wegstrecke von einem ins andere Material innerhalb des Exzitonendiffusionsradius' liegt. An der Grenzfläche zweier Materialien mit einer Differenz der HOMO-Energien, welche über der Bindungsenergie liegt, bilden sich aus den dissoziierten Exzitonen schwach gebundene Ladungstransferzustände. Hieraus können die Ladungsträger leicht entkommen und schließlich als freie Ladungsträger im Bauteil transportiert werden [32]. Der Vorgang zur Ladungsträgererzeugung ist in Abbildung 2.6 beispielhaft an einem verteilten Heteroübergang (engl.: bulk heterojunction, BHJ) gezeigt. Die Effizienz der Exzitonentrennung ist aufgrund der sehr schnellen Exzitonendissoziation im Pikosekunden-Bereich [14, 33] und der daraus resultierenden hohen Dissoziationswahrscheinlichkeit sehr hoch und wird für einige Materialkombinationen wie z.B. PCDTBT:PC70BM mit nahezu 100 % angegeben [34].

Übliche Exzitonendiffusionsradien innerhalb organischer Halbleiter liegen bei einigen Nanometern [28–31] und damit deutlich unterhalb der Dicke, die für eine weitgehende Absorption von sichtbarem Licht in organischen Halbleitern notwendig ist. Eine einfache Zweischichtstruktur, dargestellt in Abbildung 2.7 a) ist deshalb nicht in der Lage hohe Quanteneffizienzen



**Abb. 2.7:** Darstellung verschiedener Heterostrukturgeometrien: a) Zweischichtstruktur b) Fingerstruktur c) Bulk Heterojunction.

zu erreichen. Eine optimale Struktur besteht aus Fingern von Donator und Akzeptor, die ineinandergreifen und einen Kontakt zur jeweiligen Elektrode sicherstellen, wie in Abbildung 2.7 b) gezeigt. Die Fingerbreite sollte dabei den doppelten Exzitonendiffusionsradius nicht überschreiten, was zu Fingern mit ca. 10nm Dicke und einigen 10nm bis 100nm Länge führt. Die direkte Herstellung solcher Nanostrukturen ist bisher nicht kontrolliert möglich und für die kostengünstige und großflächige Herstellung aus der Flüssigphase ungeeignet.

Eine elegante Lösung dieses Problems stellt der verteilte Heteroübergang dar [14, 35, 36], wie in Abbildung 2.7 c) schematisch skizziert. Donator und Akzeptor werden im Lösungsmittel miteinander gemischt und gemeinsam abgeschieden. Durch die Einwirkung von Hitze, den Einsatz hochsiedender Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische [37–39] und durch verlangsamtes Verdampfen des Lösungsmittels entsteht dabei für viele Kombinationen organischer Halbleiter eine Phasentrennung [40]. Es bilden sich Bereiche in der Schicht aus, in denen eines der beiden Materialien in hoher Konzentration vorkommt. Je nach Prozessparametern können diese Bereiche mittlere Durchmesser von einigen Nanometern bis einigen Mikrometern aufweisen [40, 41]. Bei einer durchschnittlichen Größe der einzelnen Phasen von einigen Nanometern hat ein Exziton eine sehr hohe Wahrscheinlichkeit, innerhalb der Exzitonlebensdauer zur Phasengrenze zu gelangen und dort in einen Ladungstransferzustand aufgespalten zu werden.

Neben der Trennung der Exzitonensorgt die Ausbildung von einzelnen Materialdomänen außerdem für einen verbesserten Transport der Ladungsträger [42]. In einer idealen Bulk Heterojunction berührt jede Materialdomäne ihre zugehörige Elektrode, was für einen effizienten Abfluss der Ladungsträger sorgt. Aus diesem Grund ist für ein effizientes Bauteil neben der Domänengröße auch die vertikale Phasenseparation von Bedeutung [43, 44].

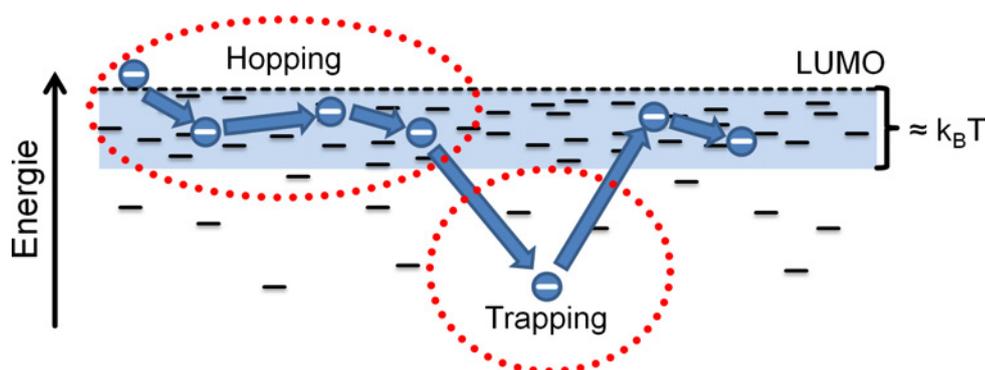


Abb. 2.8: Transport eines Ladungsträgers durch einen organischen Halbleiter.

### Ladungstransport und Störstellen

Der Transport von Elektronen und Löchern in organischen Halbleitern muss für den intra- und den intermolekularen Fall separat betrachtet werden. Der intramolekulare Transfer beschreibt den Transport entlang eines organischen Moleküls, während der intermolekulare Transfer von Molekül zu Molekül stattfindet.

Ladungen, die sich auf einem organischen Molekül befinden, können sich über kurze Strecken, sofern keine Störungen durch Defekte vorliegen, ähnlich wie in anorganischen Halbleitern bandartig bewegen [45]. In längeren Molekülen sind jedoch diese Bänder durch Verdrehungen des Moleküls oder den Einbau von Fremdatomen immer wieder unterbrochen. Die Energieniveaus organischer Halbleiter lassen sich deshalb als eine Ansammlung von einzelnen Energieniveaus mit einer charakteristischen Energieverteilung (engl.: Density of States, DOS) modellieren, deren Form häufig als gaußverteilt oder exponentiell angenommen wird [46, 47]. Deshalb kommt es zu einem Ladungstransport durch Hüpfen (engl.: Hopping) entlang des Moleküls. Die Ladungsträger sind lokal in energetisch tiefer liegenden Zuständen gefangen, können aber durch thermische Anregung aus den Zuständen entkommen. Insbesondere bei Polymeren ist der Transport entlang des Moleküls aufgrund der großen Länge und der ungeordneten Form der Moleküle maßgeblich durch Hopping dominiert. Für steife, planare Polymere wie MeLPPP, die durch ihre Molekülstruktur nicht zu Verdrehungen der Molekülkette neigen, lässt sich dementsprechend eine sehr hohe intramolekulare Beweglichkeit nachweisen [48].

Ganz ähnlich gestaltet sich auch der Ladungstransport zwischen einzelnen Molekülen. Hier ist ebenfalls das Hopping von Molekül zu Molekül dominierend. Die energetischen Unterschiede zwischen den Molekülen sind dabei

maßgeblich von der Anordnung der Moleküle zueinander bestimmt. Für geordnete Polymere kann der Transport von Molekül zu Molekül in einigen Fällen besser stattfinden, als entlang der Molekülkette. Häufig resultiert für den intermolekularen Transport jedoch eine um mehrere Größenordnungen geringere Ladungsträgermobilität im Vergleich zum kurzreichweitigen Ladungstransport auf Teilen des Moleküls [49, 50].

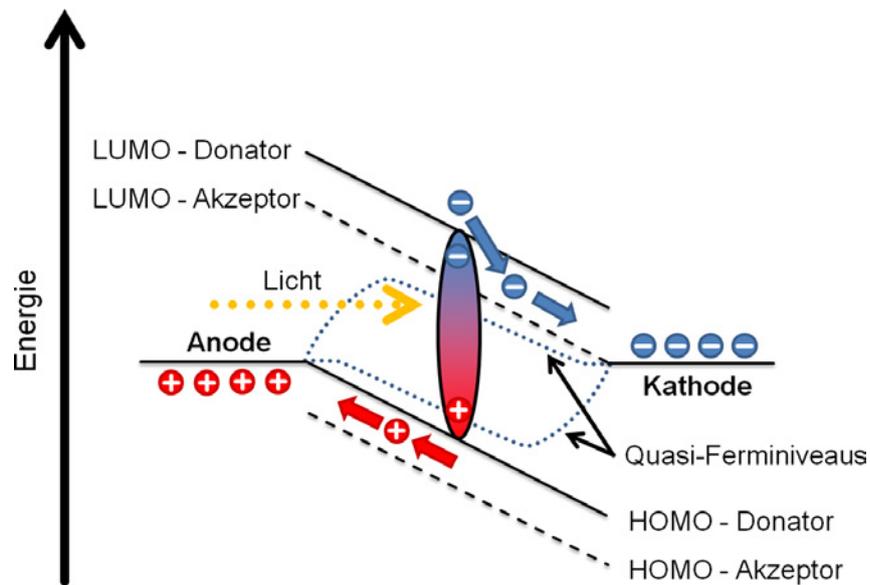
Eine besondere Rolle in organischen Bauelementen spielen Störstellen, also Zustände im Material, die energetisch zwischen den Transportzuständen von HOMO und LUMO liegen. In Abbildung 2.8 ist der Transport eines Ladungsträgers durch die LUMOs eines organischen Halbleiters schematisch dargestellt. Ladungsträger, die während des Ladungstransportes auf einen Störstellenzustand hüpfen, benötigen für einen erneuten Wechsel zurück auf das Transportniveau zusätzliche Energie. Diese Ladungsträger sind somit auf dem Fallenmolekül gefangen (engl.: trapped). Hierbei kann man die Störstellen grob unterteilen in flache und tiefe Fallen. Für flache Fallenzustände ist die Energie zum Verlassen im Bereich der thermischen Energie, diese Fallenzustände können mit einer hohen Rate wieder verlassen werden. Ladungsträger in tiefen Fallenzuständen benötigen hohe Energien und haben eine lange Verweildauer [51].

## 2.2 Organische Fotodioden

Fotodioden dienen zur Detektion optischer Signale durch die Erzeugung von Ladungsträgern über den inneren Fotoeffekt in einem Halbleiter. Beim Einstrahlen eines Photons wird in der Diode ein Ladungsträgerpaar erzeugt, welches durch das interne elektrische Feld, die thermische Energie im Bauteil oder an einer Grenzfläche zwischen zwei Schichten getrennt wird. Die resultierenden Ladungsträger wandern durch Diffusion oder Drift zu den Elektroden, was zu einem Fotostrom führt [52].

### 2.2.1 Funktionsweise organischer Fotodioden

In einer organischen Fotodiode werden durch Licht Exzitonen generiert, die in Ladungsträger umgewandelt und zu den Kontakten transportiert werden. Das Bauteil besteht neben der aktiven, absorbierenden Halbleiterschicht noch aus zwei Elektroden, von denen mindestens eine (semi-)transparent sein muss. Gewünscht ist außerdem eine hohe Differenz der Austrittsarbeiten der Elektroden,



**Abb. 2.9:** Schematische Darstellung der Fotostromgeneration einer organischen Fotodiode im Kurzschlussfall. Durch den Kurzschluss der Potentiale von Anode und Kathode kommt es zu einer Verkipfung der Bänder. Es bildet sich ein internes elektrisches Feld, in dem Ladungsträger zu den Elektroden transportiert werden. Durch die Generation von Ladungsträgern spaltet sich das Fermi-niveau in der aktiven Schicht in zwei Quasi-Ferminiveaus auf.

damit im photovoltaischen Betrieb eine hohe Ausgangsspannung erreichbar ist. Da organische Fotodioden durch die hohen Absorptionskoeffizienten und niedrigen Ladungsträgermobilitäten der eingesetzten Halbleiterschicht nur wenige 10 nm bis 100 nm dünn sind, muss die mechanische Stabilität durch ein Trägermaterial hergestellt werden.

In Abbildung 2.9 ist das Energieschema einer organischen Fotodiode skizziert. Durch Licht angeregte Exzitonen werden an der Grenzfläche zweier organischer Materialien getrennt und die entstehenden Ladungsträger werden über die Elektroden abgeführt.

### 2.2.2 Charakteristika von Fotodioden zur Detektion optischer Signale

Während das Prinzip der Ladungsträgererzeugung in organischen und anorganischen Fotodioden sehr verschieden ist, sind die resultierenden Kennlinien der Bauteile und die für eine Anwendung relevanten Parameter vergleichbar. Aus diesem Grund soll hier allgemein auf die Parameter von Fotodioden eingegangen werden.

## Kennlinie

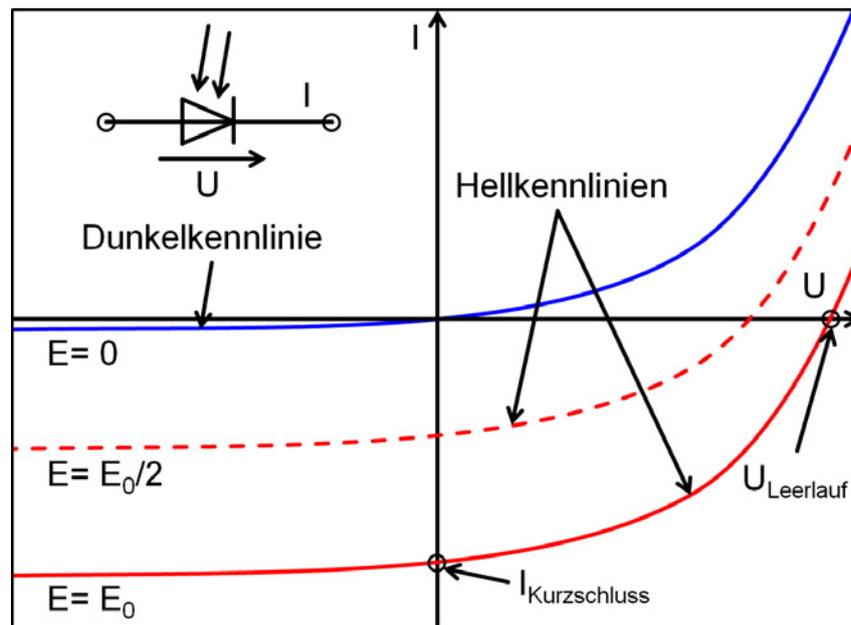
Die typische Kennlinie einer Fotodiode ist in Abbildung 2.10 dargestellt. Aufgetragen ist die Dunkelkennlinie ohne Beleuchtung sowie die Hellkennlinie für zwei verschiedene Bestrahlungsstärken. Im zweiten Quadranten ist das Schaltsymbol einer Fotodiode abgebildet.

Abhängig von der angelegten Spannung lassen sich bei der Fotodiode zwei verschiedene Betriebsarten unterscheiden:

- Fotovoltaischer Betrieb ( $U_{\text{Leerlauf}} > U > 0, I < 0$ ): Bei positiven Spannungen, aber unterhalb der Leerlaufspannung  $U_{\text{Leerlauf}}$  arbeitet die Fotodiode als Solarzelle, d.h. sie liefert elektrische Leistung. Wenn keine Leistung entnommen wird ( $I = 0$ ) stellt sich die Leerlaufspannung  $U_{\text{Leerlauf}}$  ein. Liegt dagegen keine Spannung an den Elektroden an ( $U = 0$ ), stellt sich der Kurzschlussstrom  $I_{\text{Kurzschluss}}$  ein.
- Sperrbetrieb ( $U < 0, I < 0$ ): Bei negativen Spannungen wird die Fotodiode im Sperrbetrieb betrieben. Eine negative Vorspannung führt im Allgemeinen zu einer Verbesserung der Linearität des Fotostroms in Abhängigkeit der Bestrahlungsstärke sowie zu einer Verbesserung der Quanteneffizienz. Ein Nachteil beim Betrieb mit negativer Vorspannung ist der Dunkelstrom in Sperrrichtung, der den Fotostrom überlagert. Die Höhe des Dunkelstroms steigt mit der angelegten Spannung, weshalb für den Betrieb der Fotodiode je nach Anwendung ein Kompromiss zwischen Linearität, Quanteneffizienz und Dunkelstrom gefunden werden muss.

## Responsivität, externe Quanteneffizienz und Wellenlängenbereich

Die spektrale Empfindlichkeit oder auch Responsivität  $\mathfrak{R}(\lambda)$  beschreibt das Verhältnis von eingestrahelter optischer Leistung einer bestimmten Wellenlänge  $P_{\lambda, \text{opt}}$  und resultierendem Fotostrom  $I_{\text{ph}}(\lambda)$ , vergleiche Gleichung 2.1. Das Verhältnis von Ladungsträgern, die das Bauteil verlassen, zu einfallenden Photonen wird als externe Quanteneffizienz (EQE)  $\eta_{\text{ext}}(\lambda)$  bezeichnet und steht mit der spektralen Empfindlichkeit durch die Photonenenergie im direkten Zusammenhang, wie in Gleichung 2.2 gezeigt. Die Quanteneffizienz einer Fotodiode ist von der Wellenlänge der eingestrahelten Photonen abhängig. Maßgeblich ist dafür die Bandlücke des Materials. Sie bestimmt, welche Energie die eingestrahelten Photonen mindestens haben müssen, um im



**Abb. 2.10:** Schematische Darstellung der I/U-Kennlinien für eine Fotodiode. Es sind die Hellkennlinien für zwei Bestrahlungsstärken und die Dunkelkennlinie schematisch aufgetragen, sowie die Kennwerte Kurzschlussstrom und Leerlaufspannung eingezeichnet. Im zweiten Quadranten ist das Schaltsymbol einer Fotodiode abgebildet.

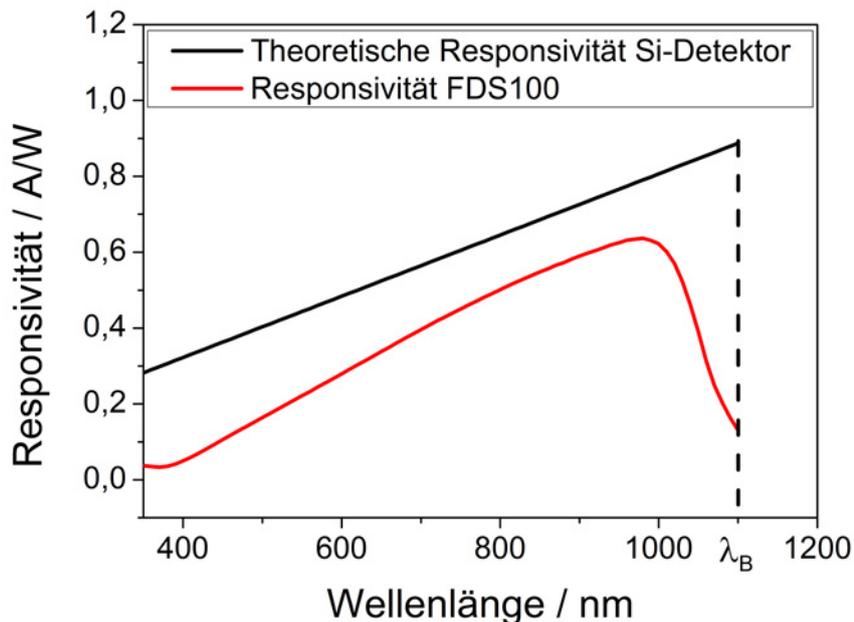
Halbleiter absorbiert zu werden. Für eine ideale Fotodiode beträgt die Quanteneffizienz für Photonen mit einer Energie oberhalb der Bandlücke 100 %, für kleinere Energien 0 %.

$$\mathfrak{R}(\lambda) = \frac{I_{\text{ph}}(\lambda)}{P_{\lambda, \text{opt}}} \quad (2.1)$$

$$\eta_{\text{ext}}(\lambda) = \mathfrak{R}(\lambda) \frac{hc}{\lambda e} \quad (2.2)$$

Die Quanteneffizienz ist für reale Bauteile durch optische und elektrische Verlustprozesse eingeschränkt. Optische Verluste sind die Reflektionsverluste an Einkoppelfenstern und an der Halbleiterschicht. Ein weiterer optischer Verlustkanal, der besonders bei Dünnschicht Halbleitern eine Rolle spielt, ist eine unvollständige Absorption der in der Halbleiterschicht vorhandenen Photonen. Neben den optischen Verlustmechanismen kommt es außerdem zu elektrischen Verlusten durch die Rekombination von Ladungsträgern im Bauteil [52].

In Abbildung 2.11 ist die theoretische Responsivität einer Silizium-Fotodiode



**Abb. 2.11:** Spektrale Responsivität einer Silizium-Fotodiode (rot) sowie die theoretisch maximale Responsivität für eine Fotodiode auf Siliziumbasis (schwarz)

zusammen mit der realen Responsivität einer Silizium-Fotodiode (FDS 100, Thorlabs) dargestellt. Silizium hat eine Bandlücke von ca. 1,1 eV und ist für Photonen bis zu einer Wellenlänge von ca.  $\lambda_B = 1120$  nm empfindlich [53].

### Dunkelstrom, Rauschen und Detektivität

Für die Detektion eines optischen Signals ist der Kontrast zwischen dem Signal und dem Rauschen der Fotodiode entscheidend. Rauschen kann durch verschiedene Quellen verursacht werden, dies sind bei Fotodioden vor allem thermisches Rauschen und Schrotrauschen [54]. Für thermisches Rauschen und Schrotrauschen erhält man eine in erster Näherung konstante spektrale Rauschleistungsdichte in der alle Frequenzen mit gleicher Intensität enthalten sind [55, 56]. Hier spricht man auch von weißem Rauschen.

Das thermische Rauschen ergibt sich durch thermisch aktivierte Ladungsträger und führt zu einem Rauschstrom von

$$\langle i_{\text{th}}^2 \rangle = \sqrt{\frac{4k_B T}{R_L} \Delta f}, \quad (2.3)$$

wobei  $R_L$  der Lastwiderstand im Ersatzschaltbild und  $\Delta f$  die Bandbreite ist.

Der vom Schrotrauschen verursachte Strom  $i_S$  lässt sich aus der Elementarladung  $e$  ( $1,6 \cdot 10^{-19}$  C), der Dunkelstromdichte  $J_D$ , der Detektorfläche  $A$  und der Bandbreite  $\Delta f$  berechnen [52]

$$\langle i_S^2 \rangle = 2eI_D\Delta f = 2eJ_D\Delta fA. \quad (2.4)$$

Das Gesamttrauschen ergibt sich zu

$$\langle i_R^2 \rangle = \langle i_{th}^2 \rangle + \langle i_S^2 \rangle. \quad (2.5)$$

Die rauschäquivalente optische Leistung (engl.: Noise Equivalent Power, NEP,  $W/Hz^{1/2}$ ) beschreibt die untere Grenze der Detektion. Von einer erfolgreichen Detektion eines Signals wird ausgegangen, wenn der generierte Fotostrom bei einer festgelegten Wellenlänge dem äquivalenten Gesamttrauschstrom bei einer Bandbreite von einem Hertz entspricht, also ein Signal-zu-Rausch-Verhältnis von eins erreicht wird [57]. Je kleiner die NEP, desto kleinere Signale können vom Detektor detektiert werden. Die NEP wird aus dem Rauschstrom  $i_R$  und der Responsivität  $\mathfrak{R}(\lambda)$  berechnet

$$NEP = \frac{\sqrt{\langle i_R^2 \rangle / \Delta f}}{\mathfrak{R}(\lambda)}. \quad (2.6)$$

Für die sinnvolle Gegenüberstellung verschiedener Detektoren muss noch die Detektorfläche mit einbezogen werden, woraus sich die spezifische Detektivität  $D^*$  ( $cm \cdot Hz^{1/2}/W$ ) als Funktion aus der Detektorfläche  $A$  und der NEP ergibt [58]

$$D^* = \frac{\sqrt{A}}{NEP} = \frac{\mathfrak{R}(\lambda)}{\sqrt{2eJ_D}}. \quad (2.7)$$

### 2.2.3 Stand der Technik

Die Entwicklung organischer Fotodioden ist eng mit dem Fortschritt im Bereich der organischen Fotovoltaik verknüpft, da viele Herausforderungen wie die breitbandige Absorption, niedrige Dunkelströme und einfache, kostengünstige Prozessierbarkeit die gleichen sind. Die Entwicklung wird deshalb, ähnlich wie in der Fotovoltaik, sowohl mit Hilfe kleiner Moleküle als auch mit flüssigprozessierten halbleitenden Polymeren vorangetrieben [35, 59].

Die Deposition kleiner Moleküle mit der Aufdampftechnik hat für die Herstellung von Fotodioden den großen Vorteil der sehr kontrollierten Abscheidung von strukturierten, übereinanderliegenden Schichten. Aus diesem Grund ist die Herstellung mehrschichtiger Strukturen relativ einfach und bildet die Grundlage effizienter Fotodioden [59]. Auf der Basis mehrschichtiger Strukturen konnten Fotodioden mit schneller Zeitantwort gezeigt [59, 60] werden. Ebenso wurde die Herstellung transparenter Fotodioden demonstriert [61]. Neben der Möglichkeit der vertikalen Stapelung von Schichten ist auch die laterale Strukturierung mittels Schattenmasken im Aufdampfprozess problemlos möglich, dies wird z.B. für die Integration von OLEDs und organischen Fotodioden auf polymeren Wellenleitern zur Herstellung optischer Verbindungsstrecken genutzt [62] oder zur Integration in Sensorikanwendungen auf flexiblen Substraten verwendet [63].

Zur einfachen Herstellung organischer Fotodioden aus der Flüssigphase im Labormaßstab hat sich das Aufschleudern durchgesetzt. Mit diesem Verfahren wurden Fotodioden mit hoher Quanteneffizienz, niedrigem Dunkelstrom und spektraler Empfindlichkeit bis ins nahe Infrarot demonstriert [57, 58, 64, 65]. Außerdem konnten Antwortzeiten im Nanosekundenbereich nachgewiesen werden [66–68]. Während das Aufschleudern im kleinen Maßstab eine etablierte und einfache Technik ist, ist sie für die Massenfertigung durch den hohen Materialverbrauch und die schlechte Strukturierbarkeit nicht praktikabel. Der besondere Reiz der Flüssigprozessierung liegt deshalb in der großflächigen und kostengünstigen Herstellung durch Druckverfahren, die niedrigen Materialverbrauch sowie einfache Anwendung und Strukturierbarkeit erlauben. Organische Fotodioden wurden mittels Tintenstrahldrucken [69], Sprühbeschichtung [70] oder Rakeln [71] hergestellt. Neben der Fabrikation auf Glas erlauben die niedrigen Prozesstemperaturen zudem den Einsatz von Kunststoffen als Trägermedium [72].

Durch die fortschreitende Verbesserung der Detektoreigenschaften sind eine Vielzahl an Anwendungsfeldern erschlossen worden. Anwendungsbereiche sind beispielsweise die optische Nachrichtenübertragung [73–77] und die Chemie- und Biosensorik. Die Detektion von Chemolumineszenz [78] und Fluoreszenz [79–81] konnte gezeigt werden, was die hohe Empfindlichkeit der Fotodioden demonstriert. Über die Messung des zeitabhängigen Fluoreszenzverhaltens von Chlorophyll wurde die Wirkung von Herbiziden auf Algen mittels integrierter OLEDs und organischer Fotodioden untersucht [82]. Des Weiteren konnte das Zeitverhalten organischer Fotodioden so weit verbessert werden,

daß die Messung der Phosphoreszenzlebensdauer von Markerfarbstoffen möglich wird. Dies erlaubt z.B. die Messung der Sauerstoffkonzentration durch die Messung des Quenchings von Platin-octaethylporphyrin (PtOEP) [83].

## 2.3 Optik von Wellenleitern

### 2.3.1 Brechung und Totalreflektion

Licht erfährt beim Übergang zwischen Medien mit verschiedenen Brechungsindizes eine Richtungsänderung, die als Brechung bezeichnet wird. Für ein vereinfachtes System aus zwei absorptionsfreien, nichtmagnetischen Materialien mit den Brechungsindizes  $n_1$  und  $n_2$ , die in einer Ebene aneinandergrenzen, wie in Abbildung 2.12 gezeigt, läßt sich der Winkel  $\phi_2$  nach der Brechung aus dem Winkel des einfallenden Lichts  $\phi_1$  mithilfe des Snelliusschen Brechungsgesetz

$$n_1 \sin \phi_1 = n_2 \sin \phi_2 \quad (2.8)$$

beschreiben [84].

Neben der Brechung des Lichts kommt es an der Grenzfläche zusätzlich zu einer Teilreflektion. Das Verhältnis zwischen transmittierter und reflektierter Leistung wird durch die Fresnelgleichungen beschrieben. Hierfür sei wieder angenommen, daß die Materialien absorptionsfrei und nichtmagnetisch seien.  $E_{0e_{TE}}$  und  $E_{0e_{TM}}$  sind die einfallende Welle, die entweder transversal magnetisch (TM) oder transversal elektrisch (TE) polarisiert sind.  $E_{0t_{TE}}$  bzw.  $E_{0t_{TM}}$  sind der transmittierte Anteil des Lichts,  $E_{0r_{TE}}$  bzw.  $E_{0r_{TM}}$  sind der reflektierte Anteil:

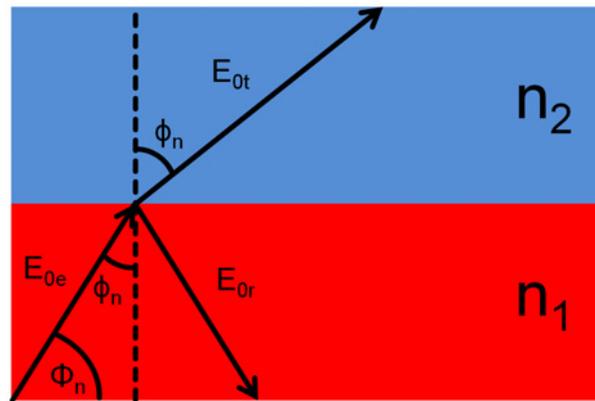
$$\frac{E_{0t_{TE}}}{E_{0e_{TE}}} = \frac{2 \sin \phi_1 \cos \phi_2}{\sin(\phi_1 + \phi_2)} \quad (2.9)$$

$$\frac{E_{0r_{TE}}}{E_{0e_{TE}}} = \frac{\sin(\phi_1 - \phi_2)}{\sin(\phi_1 + \phi_2)} \quad (2.10)$$

$$\frac{E_{0t_{TM}}}{E_{0e_{TM}}} = \frac{2 \sin \phi_1 \cos \phi_2}{\sin(\phi_1 + \phi_2) \cos(\phi_1 - \phi_2)} \quad (2.11)$$

$$\frac{E_{0r_{TM}}}{E_{0e_{TM}}} = \frac{\tan(\phi_1 - \phi_2)}{\tan(\phi_1 + \phi_2)} \quad (2.12)$$

Für  $n_1 > n_2$  und ausreichend große Winkel  $\phi_1$  kann in Gleichung 2.8



**Abb. 2.12:** Schematische Darstellung der Brechung an einer Grenzfläche zweier Materialien mit unterschiedlichen Brechungsindizes.  $E_{0e}$  ist die einfallende Welle,  $E_{0t}$  ist der transmittierte Anteil und  $E_{0r}$  der reflektierte Anteil.

keine reelle Lösung für  $\phi_2$  mehr gefunden werden. In diesem Fall kann das Licht die Grenzfläche nicht passieren und wird reflektiert, man spricht von Totalreflektion [84].

### 2.3.2 Wellenleitung

Wellenleitung beschreibt den gerichteten, theoretisch verlustfreien Transport von elektromagnetischen Wellen in einem transparenten Medium aufgrund von Brechzahlvariationen. Für die Ausbreitung in einem Wellenleiter muss sich die propagierende Welle in einer bestimmten Phasenbeziehung zur reflektierten Welle befinden. In der x-y-Ebene besitzt der Wellenleiter eine Brechungsindexverteilung  $n_{x,y}$ . Das im Wellenleiter geführte Licht hat eine elektrische Feldverteilung  $E_{x,y}$  im Querschnitt des Wellenleiters und die Ausbreitung in Richtung des Wellenleiters erfolgt harmonisch.

Die Wellenleiter bestehen aus einem Kern mit dem Brechungsindex  $n_2$ , dem Substratmaterial mit  $n_1$  und der Deckschicht mit  $n_3$ , im Fall mikrooptischer Systeme häufig Luft oder Wasser. Für die vereinfachte Betrachtung sollen die Materialien einen reellen, positiven Brechungsindex von  $n_{\text{Material}} \geq 1$ , aufweisen, sie zeigen also keine optische Verstärkung/Absorption und verhalten sich „normal“ im Sinne klassischer Optik. Es sei  $n_2 > n_1 \geq n_3$ , die Ausbreitungsrichtung des Lichts ist entlang der z-Achse [85].

## Schichtwellenleiter

Die Feldverteilung eines Schichtwellenleiters, auch Filmwellenleiter genannt, ergibt sich aus der Lösung der Maxwellgleichungen mit dem Ansatz

$$\vec{E}(x, y, z, t) = \vec{E}_0(x, y) e^{i(\beta z - \omega t)}. \quad (2.13)$$

Da die Brechungsindizes in y- und z-Richtung konstant sind, hängt das Feld nicht von der y-Richtung ab und die Gleichung 2.13 vereinfacht sich zu

$$\vec{E}(x, z, t) = \vec{E}_0(x) e^{i(\beta z - \omega t)}. \quad (2.14)$$

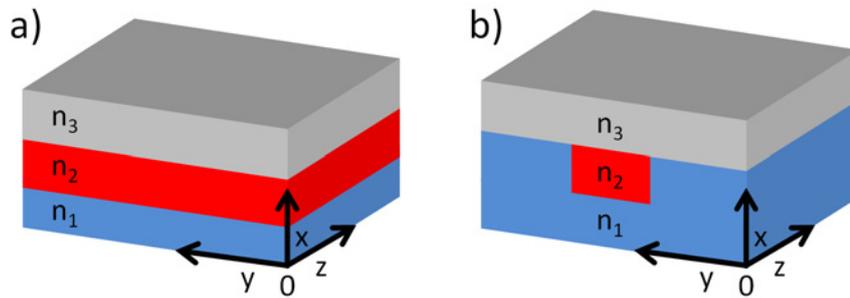
In die Wellengleichung eingesetzt kommt man zur zeitunabhängigen Helmholtzgleichung

$$\frac{\partial^2 \vec{E}(y)}{\partial y^2} + ((k_0 n(y))^2 - \beta^2) \vec{E}(y) = 0 \quad (2.15)$$

mit  $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0}$  als Wellenzahl im Vakuum. Lösungen der Gleichung gibt es für transversal elektrisch polarisiertes Licht ( $\vec{E}$  parallel zur y-z-Ebene) und transversal magnetisch polarisiertes Licht ( $\vec{E}$  senkrecht zur y-z-Ebene). Für die TE-Mode ist die Randbedingung die Stetigkeit des elektrischen Feldes  $\vec{E}$  an den Grenzflächen, für die TM-Mode muss dies für die elektrische Verschiebung  $\vec{D}$  gelten. Eine weitere Bedingung ist die Erfüllung der Phasengleichung

$$\beta h - \phi_1 - \phi_3 = \pi m. \quad (2.16)$$

Wird die Phasengleichung nicht erfüllt, so kann die Welle aufgrund destruktiver Interferenz nicht propagieren. Die aus der Lösung der oben genannten Randbedingungen resultierende Feldverteilung wird als Mode bezeichnet. Die Anzahl der geführten Moden einer Wellenlänge ist von der Dicke der Kernschicht und den Brechzahlen  $n_1$ ,  $n_2$  und  $n_3$  abhängig. Ist die Führung mehrerer Moden möglich, so spricht man von einem multimodigen Wellenleiter, kann nur eine Mode geführt werden, so ist der Wellenleiter monomodig. Die Berechnung der Wellenleitermoden aus der gegebenen Geometrie und Brechzahlvariation ist nur für wenige, einfache Strukturen analytisch durchführbar. Für den Schichtwellenleiter, dargestellt in Abbildung 2.13 a), gibt es analytische Lösungen, die im Detail in Saleh et al. und Hunsperger [84, 85] näher beschrieben sind. Für den in Ab-



**Abb. 2.13:** Schematische Darstellung eines a) Schichtwellenleiters und eines b) Streifenwellenleiters.

Die in Abbildung 2.13 b) gezeigten Streifenwellenleiter ist eine analytische Lösung nicht möglich und es müssen numerische Methoden zum Einsatz kommen.

Neben der Herleitung über die Maxwellgleichungen lässt sich das Problem der Wellenleitung auch durch Betrachtung des Totalreflexionswinkels analysieren, wie in Abbildung 2.14 dargestellt. Propagiert eine Welle in einem Wellenleiter, so lässt sich dies mittels geometrischer Optik anschaulich als wiederholte Totalreflexion am Übergang zwischen dem hochbrechenden Kernmedium und den niedrigbrechenden Substrat- bzw. Abdeckmedien beschreiben. Grundlage ist dabei das Snelliussche Brechungsgesetz für die Brechung am Übergang zwischen zwei Medien mit verschiedenen Brechungsindizes, hier zwischen  $n_2$  und  $n_1$  bzw.  $n_3$ .

$$\sin \phi_1 / \sin \phi_2 = n_2 / n_1 \quad (2.17)$$

$$\sin \phi_2 / \sin \phi_3 = n_3 / n_2 \quad (2.18)$$

$$\sin \phi_2 = \beta / kn_2 \quad (2.19)$$

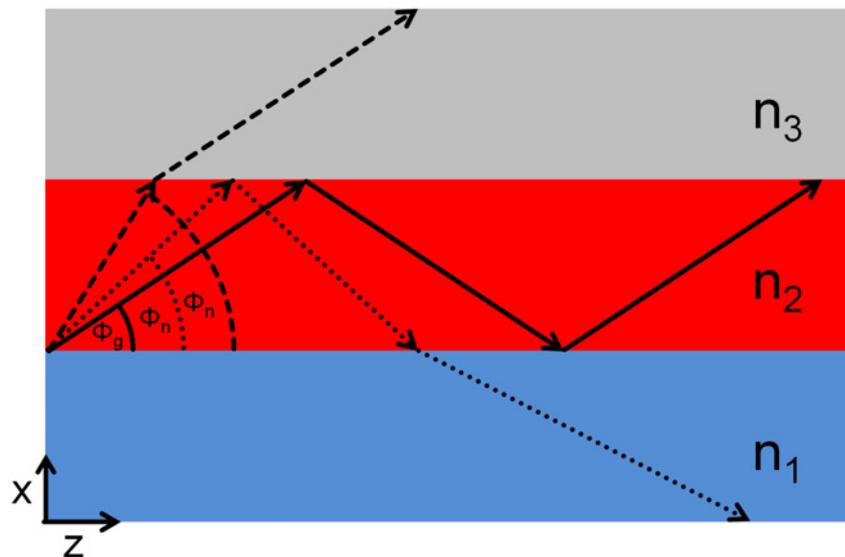
Hieraus folgt für geführte Moden die Bedingung

$$\sin \phi_2 \geq n_3 / n_2 \quad (2.20)$$

und

$$\sin \phi_2 \geq n_1 / n_2. \quad (2.21)$$

Zusätzlich müssen die Moden noch die Bedingung erfüllen, daß es zu konstruktiver Interferenz kommt, was sich aus der Erfüllung der bereits eingeführten Phasengleichung 2.16 ergibt. Die Modellierung über das Strahlenmodell

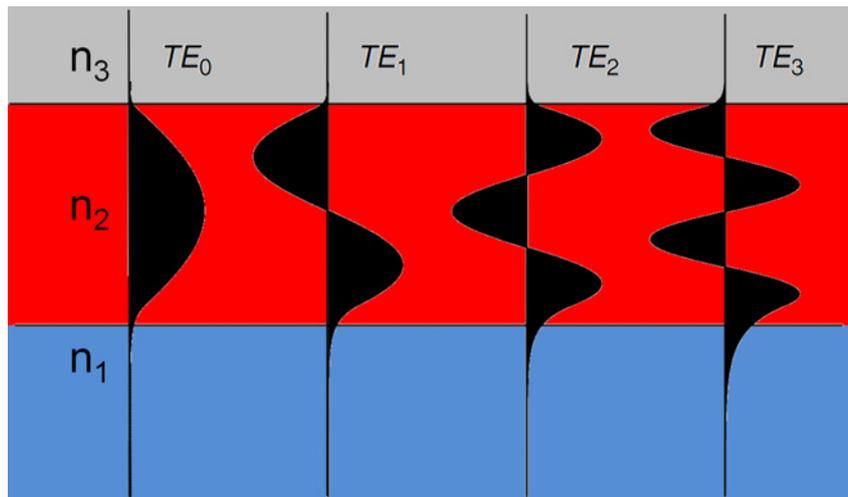


**Abb. 2.14:** Wellenleitung in einem Schichtwellenleiter anhand des Strahlenmodells dargestellt. Hier wird angenommen, daß  $n_2 > n_1 \geq n_3$ . Die gestrichelte Linie zeigt einen Winkel, bei dem an beiden Grenzflächen keine Totalreflektion auftritt. Für die gepunktete Linie tritt die Totalreflektion nur an der Grenzfläche zwischen der strahlführenden Schicht mit der Brechzahl  $n_2$  und der Deckschicht mit der Brechzahl  $n_3$  auf, das Licht wird allerdings in das Substratmaterial eingekoppelt. Die durchgezogene Linie demonstriert die vollständige Wellenleitung, bei der an beiden Grenzflächen Totalreflektion auftritt.

vernachlässigt allerdings einige zentrale Aspekte der Wellenleitung, die besonders bei monomodigen Wellenleitern zum Tragen kommen. Betrachtet man die in Abbildung 2.15 berechneten Feldverteilungen der TE-Moden in einem Schichtwellenleiter, so fällt auf, dass ein Teil der Mode auch in die Deckschicht und das Substrat hineinragt. Es wird also auch dort Licht geführt, wo laut dem einfachen Strahlenmodell keine Energie der Mode ankommen sollte. Der Teil der Mode, der nicht im Wellenleiterfilm geführt wird, wird als evaneszentes Feld der Mode bezeichnet. In vielen Biosensorkonzepten findet die Interaktion mit dem Analyt über das evaneszente Feld eines Wellenleiters statt [86, 87].

### Streifenwellenleiter

Bei Streifenwellenleitern wird neben der Führung in der Substratebene zusätzlich eine seitliche Modenführung erreicht. Hierzu bestehen die Wellenleiter meist aus einem hochbrechenden Streifen, der von niedrigbrechendem Material umgeben ist, wie in Abbildung 2.13 b) gezeigt. Dadurch ergibt sich in zwei

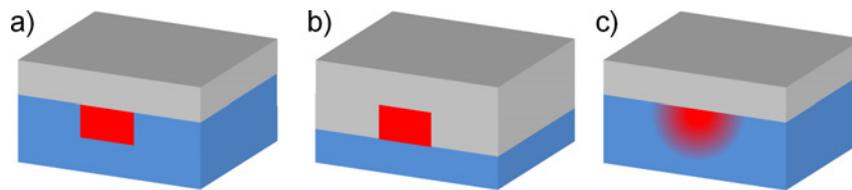


**Abb. 2.15:** TE-Moden in einem Schichtwellenleiter bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 633\text{ nm}$ . Die Brechungsindizes sind  $n_3 = 1,00$ ,  $n_2 = 1,50$ ,  $n_1 = 1,43$ , die Dicke der Wellenleiterschicht beträgt  $d = 3\text{ }\mu\text{m}$  (adaptiert aus [88]). Das evaneszente Feld ragt in das Substrat und die Deckschicht hinein.

Ebenen eine Totalreflektion und eine Führung der Welle in eine Richtung. Anders als Schichtwellenleiter erlauben sie eine Führung des Lichts entlang einer Achse, was die parallele Übertragung mehrerer optischer Signale in einer Ebene erlaubt. Während für die Berechnung der Energieverteilung in Schichtwellenleitern analytische Verfahren existieren, ist die Berechnung in Streifenwellenleitern bis auf wenige Spezialfälle auf numerische Verfahren beschränkt [84]. Für rechteckige Wellenleiterprofile mit konstanter Brechzahl sei hierzu auf Marcattili [89] verwiesen.

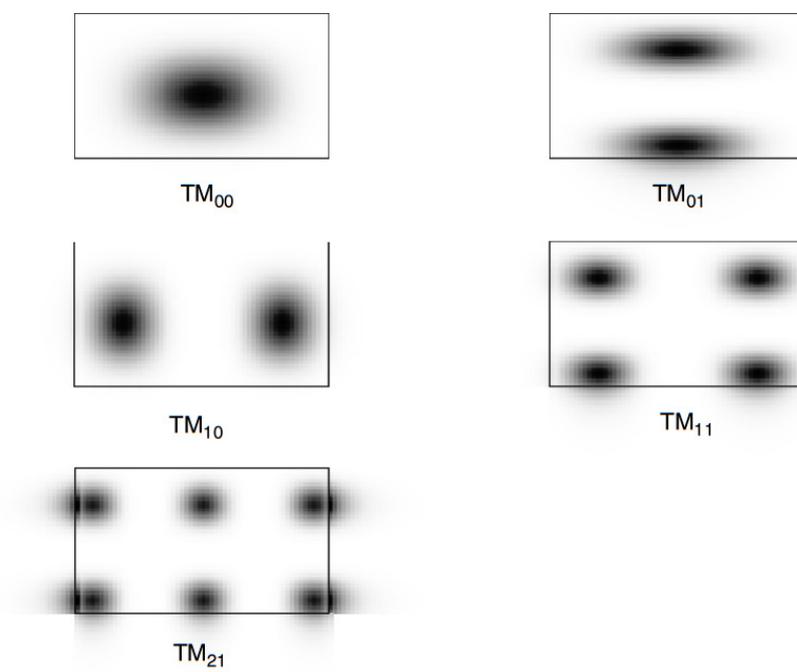
Planare Streifenwellenleiter sind im Bereich der Mikroelektronik und Mikrofluidik die verbreitetsten Wellenleiterbauformen, da sie sich mit Standardverfahren der Halbleitertechnik herstellen lassen. Aus den verschiedenen Herstellungsverfahren ergeben sich typische Brechzahlprofile, die in Abbildung 2.16 gezeigt sind. Die fotolithografische Herstellung resultiert in harten Brechzahlübergängen, wie in Abbildung 2.16 a) und b). Der Einsatz ionisierender Strahlung zur direkten Brechzahländerung des Substrats oder die lokale Diffusion von Dotierstoffen [90] führt zu einer graduellen Brechzahländerung, hier dargestellt in Abbildung 2.16 c).

Während die Moden beim Schichtwellenleiter in TM- und TE-Polarisation unterteilt werden können, bilden sich beim Streifenwellenleiter transversal-elektromagnetische (TEM)-Wellen. Bedingt durch die rechteckige oder halbrunde Form des Brechzahlprofils sind die Moden in quasi-TE- und quasi-TM-



**Abb. 2.16:** Typen von Streifenwellenleitern a) Versenkter Wellenleiter b) Rippenwellenleiter c) Wellenleiter mit Gradientenindex

Moden zu unterteilen, da eine Vorzugsrichtung in  $x$  und  $y$  vorliegt. Kann bei einer bestimmten Wellenlänge nur die Grundmode propagieren, so spricht man von einem monomodigen Wellenleiter, können mehrere Moden gleichzeitig propagieren, handelt es sich um multimodigen Betrieb. Monomodige Wellenleiter haben für die Nachrichtenübertragung den Vorteil niedriger Dispersion und damit hoher möglicher Übertragungsraten [91]. Für Sensorsysteme zeichnen sie sich durch ein definiertes, koppelunabhängiges Modenprofil aus. Hinzu kommt, daß viele interferometrische Messverfahren auf monomodige Wellenleiter angewiesen sind [92, 93]. Bei gleichem Brechzahlkontrast und eingestrahelter Wellenlänge führt ein Wellenleiter mit zunehmender Ausdehnung in  $x$ - und  $y$ -Richtung mehr Moden. Einige mit der Marcatili-Methode berechnete Modenprofile eines rechteckigen Streifenwellenleiters sind in Abbildung 2.17 schematisch dargestellt.



**Abb. 2.17:** Mit der Marcatili-Methode errechnete Moden eines rechteckigen Streifenwellenleiters [88].

### 3 Verwendete Materialien und Herstellungsverfahren

*In diesem Kapitel werden die für die Herstellung der organischen Fotodioden und mikrooptischen Systeme verwendeten Materialien und Verfahren vorgestellt. Für die organischen Halbleiter wird ein Überblick über die wichtigsten Eigenschaften vor allem im Hinblick auf den Einsatz in organischen optoelektronischen Bauteilen gegeben. Die Beschreibung der Materialien für mikrooptische Systeme geht insbesondere auf die optischen Eigenschaften ein. Abschließend werden die in dieser Arbeit verwendeten Herstellungsverfahren vorgestellt.*

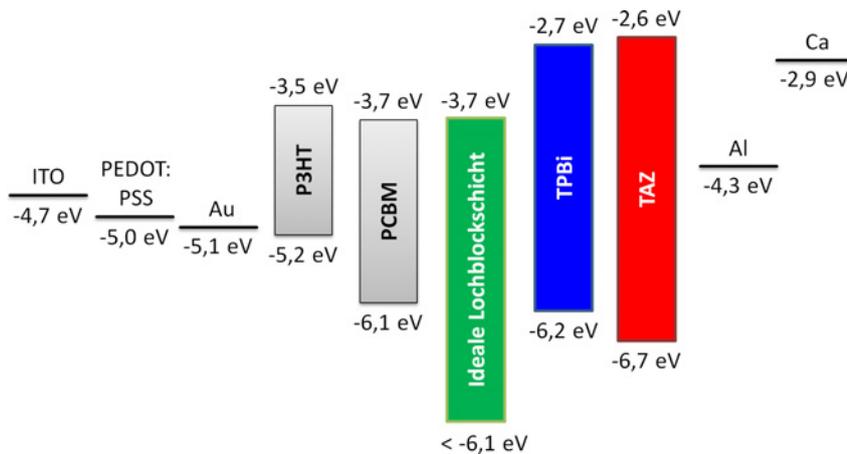
#### 3.1 Verwendete Materialien

##### 3.1.1 Materialien für organische Fotodioden

Organische Fotodioden setzen sich aus drei Bestandteilen zusammen: Dem Substrat als mechanischem Träger, den Elektroden für die Ladungsträgerextraktion und den organischen Halbleitern als Absorber und Injektions- oder Blockschichten. Die Austrittsarbeiten bzw. HOMOs und LUMOs der verwendeten Materialien sind in Abbildung 3.1 dargestellt.

**Substrat** - Das Substrat organischer Fotodioden ist in den meisten Fällen optisch transparent und dient als mechanischer Träger für den dünnen Schichtaufbau ( $< 2\mu\text{m}$ ) des Halbleiterbauteils. Das Substrat der in dieser Arbeit hergestellten Fotodioden besteht aus 1 mm dickem Glas, welches mit Indium-Zinn-Oxid (ITO) mit einer Dicke von 130 nm als transparente Elektrode beschichtet ist.

**Elektroden** - Elektroden in Halbleiterbauelementen dienen zur Kontaktierung der aktiven Schichten und zum lateralen Transport von Strom zu den Anschlüssen. Metalle wie Gold, Aluminium oder Kalzium werden häufig als Elektroden eingesetzt. Für optische Anwendungen sind transparente Materialien, z.B. Metalloxide wie Indium-Zinn-Oxid oder leitfähige Polymere wie hochleitfähiges PEDOT:PSS für mindestens eine der Elektroden erforderlich. Elek-



**Abb. 3.1:** HOMOs und LUMOs sowie die Austrittsarbeiten der in dieser Arbeit verwendeten Materialien [53, 57, 94–97].

tronisch gesehen unterscheiden sich die Elektrodenmaterialien vor allem durch die verschiedenen Austrittsarbeiten und Leitfähigkeiten [98, 99].

Für die transparenten Elektroden werden in dieser Arbeit ITO und Gold verwendet und sind mit ihren Austrittsarbeiten von  $-4,7\text{ eV}$  und  $-5,1\text{ eV}$  als Anode verwendbar [53, 98], vergleiche Abschnitt 2.2.1. Als Kathoden kommen Aluminium und Kalzium zum Einsatz, die Austrittsarbeiten von  $-4,3\text{ eV}$  und  $-2,9\text{ eV}$  haben [53]. Kalzium ist an Umgebungsluft sehr leicht oxidierbar, weshalb ein Betrieb von Bauteilen mit Kalzium-Elektrode außerhalb einer sauerstoff- und wasserfreien Atmosphäre nur verkapselt erfolgen kann. Im Gegensatz dazu sind Gold, ITO und Aluminium unter Umgebungsbedingungen stabil.

**Absorbermaterialien** - Absorbermaterialien für flüssigprozessierte organische Fotodioden sind zumeist Mischungen aus einem halbleitenden Polymer und einem Fullerenderivat. Aus der Flüssigphase abgeschieden bilden diese eine Bulk Heterojunction. Durch die intensive Forschungsaktivität im Bereich der organischen Solarzellen ist eine große Vielfalt an Polymeren verfügbar [100].

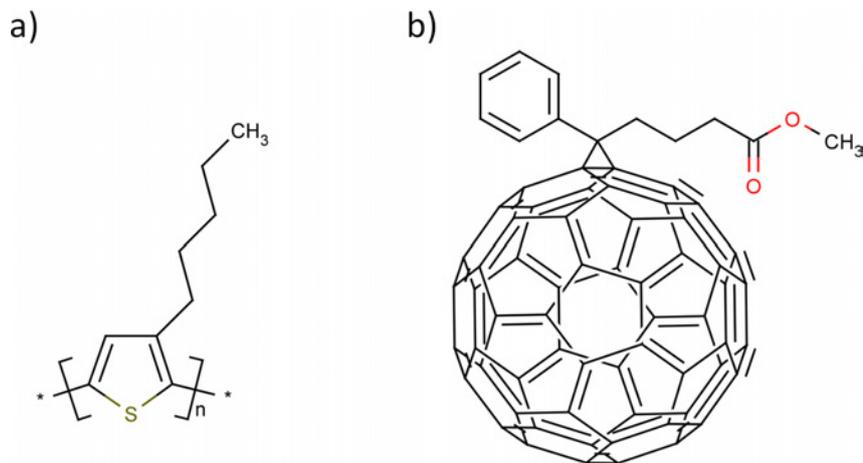
Als Standardmaterial für die Polymerphase der Bulk Heterojunction hat sich Poly-(3-hexylthiophen-2,5-diyl) (P3HT) durchgesetzt, da es kommerziell verfügbar ist, eine niedrige Bandlücke von  $2,0\text{ eV}$  hat und passende HOMO- und LUMO-Niveaus für einen Ladungstransfer mit Fullerenen aufweist [101]. P3HT ist ein Polythiophen, dessen Monomere aus je einem Thiophenring und einer Hexylkette bestehen, wie in Abbildung 3.2 a) gezeigt. Die Polymerisation findet an zwei Stellen des Monomers statt, wobei die in direkter Nachbarschaft

zur Hexylkette liegende Verbindungsstelle als „Schwanz“, die der Hexylkette gegenüberliegende Verbindungsstelle als „Kopf“ bezeichnet wird. Bei der Polymerisation können sich zwei Monomere in vier verschiedenen Konfigurationen verbinden [102], also beispielsweise in der Konfiguration Kopf-Kopf. Die strukturelle Homogenität, mit der sich eine Konfiguration über die Polymerkette erstreckt, wird als Regioregularität bezeichnet. Eine größere Regioregularität führt zu einer regelmäßigeren Anordnung von Teilen der Polymerketten und führt daher bei der Abscheidung von P3HT aus der Flüssigphase zu einem höheren Anteil kristalliner Bereiche. Das teilkristalline P3HT zeichnet sich durch eine höhere und zu längeren Wellenlängen hin verschobene Absorption sowie höhere Ladungsträgerbeweglichkeiten aus [103]. Durch die Verwendung von regioregularem P3HT in Solarzellen [104] wurden Solarzelleneffizienzen von bis zu 6,5 % erreicht [105]. Aufgrund dieser positiven Eigenschaften von regioregularem P3HT wird das Material in dieser Arbeit verwendet.

Fullerene sind kleine Moleküle, die aus ballförmig angeordneten Kohlenstoffatomen bestehen, die bekanntesten Vertreter in der organischen Elektronik sind  $C_{60}$  und  $C_{70}$ . Die Moleküle zeigen guten Elektronentransport, haben ein günstig liegendes LUMO und zeigen einen sehr effizienten Ladungsträgertransfer, wenn sie mit anderen organischen Molekülen kombiniert werden [106]. Dies macht sie zu geeigneten Elektronenakzeptoren in organischen Fotodioden und Solarzellen. Allerdings sind Fullerene nur schlecht in den meisten in der organischen Elektronik verwendeten organischen Lösungsmitteln (z.B. 1,2-Dichlorbenzol, Toluol oder Xylen) löslich, was die Verwendung in flüssig prozessierten Bauelementen erschwert. Die Löslichkeit von Fullerenen wird durch das Anfügen von Seitengruppen erhöht, ein klassisches Beispiel ist das  $C_{60}$ -Derivat [6,6]-Phenyl- $C_{61}$ -Methylbutyrat (PCBM), welches in einer Vielzahl an organischen Lösungsmitteln löslich ist [107]. Es besteht aus einem  $C_{60}$ -Fulleren, an das eine Seitengruppe mit einem Phenylring sowie einer Methylbutyrat-Gruppe angekoppelt ist, wie in Abbildung 3.2 b) gezeigt.

Der Ladungstransport in einer Fotodiode findet im PCBM-LUMO und P3HT-HOMO statt, typische Werte für das Energieniveau des PCBM-LUMO liegen bei  $-3,7\text{ eV}$ , das P3HT-HOMO wird mit  $-5,2\text{ eV}$  angegeben [57, 94].

**Injektions- und Blocksichten-** Organische Bauelemente benötigen neben der eigentlichen aktiven Schicht (z.B. die Emissionsschicht in einer OLED oder die Absorberschicht in einer organischen Fotodiode) für eine effiziente Funktion Hilfsschichten, die für die Einbringung und Verteilung von Ladungsträgern sorgen.

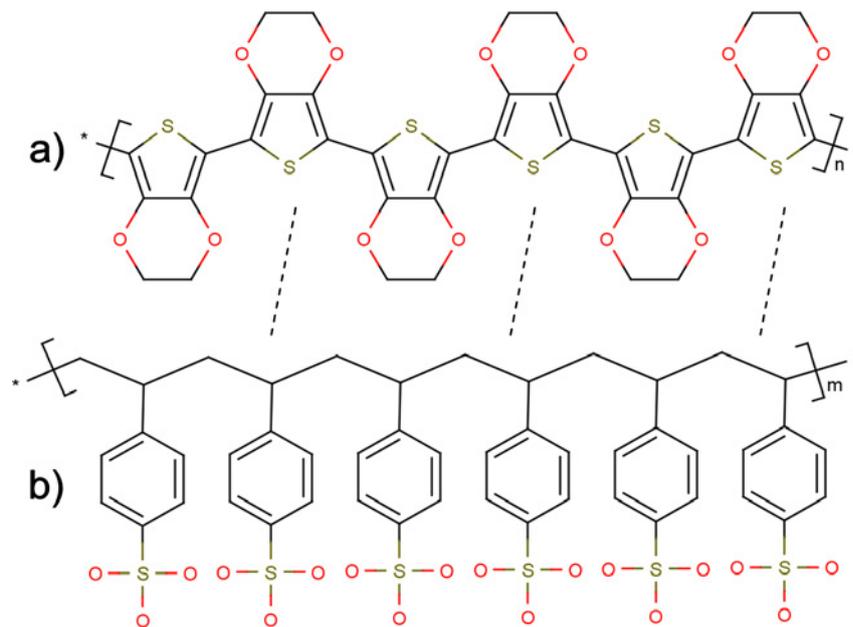


**Abb. 3.2:** Chemische Strukturformeln der Verbindungen a) Poly-(3-hexylthiophen-2,5-diyl) (P3HT) und b) [6,6]-Phenyl-C61-Methylbutyrat (PCBM)

Die Injektion von Ladungsträgern von einer Elektrode in eine organische Schicht erfordert eine gute Anpassung der Energieniveaus durch eine geeignete Materialauswahl. Eine weitere Anforderung ist eine hohe Dichte freier Ladungsträger in der organischen Schicht, was einen hohen Grad an Dotierung voraussetzt. Für die Injektion von Löchern aus ITO in organische Halbleiter ist Poly(3,4-ethyldioxythiophen):poly(styrenesulfonat) (PEDOT:PSS) ein Standardmaterial der organischen Elektronik, dessen Strukturformel in Abbildung 3.3 dargestellt ist. Die Synthese von PEDOT zusammen mit PSS führt zu nanoskaligen Gelpartikeln aus einem Komplex von PEDOT und PSS, die sich in polaren Lösungsmitteln wie Wasser oder Ethanol dispergieren lassen. PEDOT ist dabei das Kation, PSS nimmt die Rolle des Anions ein und kompensiert die Ladung des PEDOTs. Durch die Zugabe von niedrigsiedenden Lösungsmitteln und Optimierung der Prozessparameter bei der Herstellung lassen sich Leitfähigkeiten von über 1400 S/cm erreichen [108]. PEDOT:PSS hat je nach Formulierung eine Austrittsarbeit von 4,7 eV bis 5,4 eV [109–112]. Das in dieser Arbeit verwendete PEDOT:PSS PH500 (H.C. Starck) weist eine Austrittsarbeit von 5,0 eV auf, der pH-Wert liegt bei 1,9 [95].

Das Blockieren von Ladungsträgern aus einer Elektrode in eine organische Halbleiterschicht erfordert eine Injektionsbarriere. Für einen gegebenen Halbleiter/Metall-Übergang lässt sich diese durch eine zusätzliche Blockschicht zwischen Metall und Halbleiter erreichen.

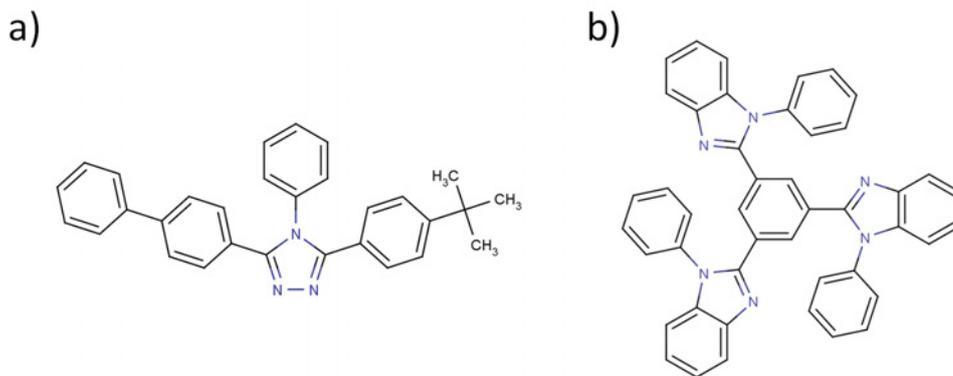
Zur Verringerung der Injektion von Löchern auf der Kathodenseite in P3HT:PCBM-Fotodioden, sollte die verwendete Blockschicht als Barriere beim



**Abb. 3.3:** Chemische Strukturformel des Komplexes PEDOT:PSS bestehend aus den Verbindungen a) poly(3,4-ethylenedioxythiophen) (PEDOT) und b) poly(styrenesulfonat) (PSS). Die beiden Verbindungen sind durch eine kationische Bindung miteinander verbunden und bilden gelartige Komplexe in wässriger Umgebung.

Übergang ins P3HT wirken. Um gleichzeitig die Elektronen effizient aus dem PCBM extrahieren zu können, und damit eine hohe Quanteneffizienz zu ermöglichen, muss die Blockschicht zusätzlich eine hohe Elektronenmobilität und eine geringe Barriere zum LUMO des PCBM aufweisen, wie in Abbildung 3.1 für eine idealisierte Lochblockschicht dargestellt. Neben diesen elektronischen Eigenschaften sollte das Material gut aus der Flüssigphase prozessierbar sein. Gleichzeitig darf das Lösungsmittel der Blockschicht die P3HT:PCBM-Schicht nicht auflösen. Eine Lösungsmittelgruppe, die die genannten Bedingungen gut erfüllt, sind die Alkohole, insbesondere Ethanol und Methanol [113]. Ein weiterer Vorteil ist, dass sowohl Ethanol als auch Methanol eine gute Benetzung der P3HT:PCBM-Oberfläche aufweisen. In Ethanol und Methanol sind eine Reihe von kleinen Molekülen löslich, die durch ihre hohe Bandlücken und die Energieniveaus als Blockschichten einsetzbar sind [114].

Als Blockschichten wurden 3-(Biphenyl-4-yl)-5-(4-tert-butylphenyl)-4-phenyl-4H-1,2,4-triazol (TAZ) und 1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazol-2-yl)benzen (TPBi) ausgewählt, deren Strukturformeln in Abbildung 3.4 dargestellt sind. Diese kleinen Moleküle haben sich als gut geeignete Blockschichten



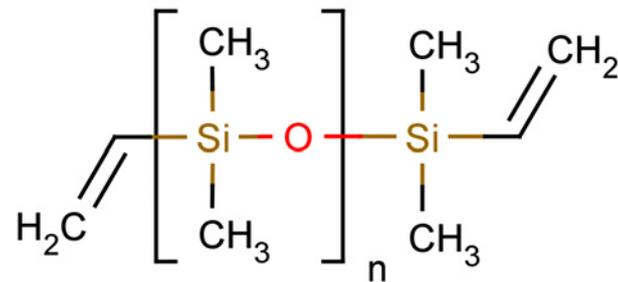
**Abb. 3.4:** Chemische Strukturformeln der Verbindungen a) 3-(Biphenyl-4-yl)-5-(4-tert-butylphenyl)-4-phenyl-4H-1,2,4-triazol (TAZ) und b) 1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazol-2-yl)benzen (TPBi)

in OLEDs herausgestellt [96, 115, 116] und sind außerdem auch als Blockschichten in organischen Solarzellen erprobt worden [117, 118]. Das HOMO und das LUMO liegen für TAZ bei  $-6,6\text{eV}$  und  $-2,6\text{eV}$  und für TPBi bei  $-6,2\text{eV}$  und  $-2,7\text{eV}$  [96, 97], die Energieniveaus von TPBi und TAZ sind in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt.

### 3.1.2 Mikrostrukturmaterialien

**Fotolack SU-8** - Fotolacke sind Materialien, deren Löslichkeit in einer Entwicklerflüssigkeit durch Bestrahlung mit Licht verändert wird. Die Veränderung der Löslichkeit kann entweder einen unlöslichen Fotolack löslich machen (Positiv-Lack) oder einen löslichen Fotolack unlöslich machen (Negativ-Lack). Fotolacke unterscheiden sich außerdem durch ihre mechanischen und optischen Eigenschaften nach der Entwicklung sowie durch den Spektralbereich, in dem eine Belichtung erfolgen kann [119].

Bei Fotolacken für die Herstellung von Formen für mikrooptische und -fluidische Bauteile sind eine hohe Kantenschärfe, hohe Aspektverhältnisse sowie mechanische Stabilität gefordert, außerdem müssen Strukturhöhen von einigen  $10\mu\text{m}$  herstellbar sein. Der ursprünglich als Opferschicht in der Fotolithografie von IBM entwickelte, epoxidbasierte Negativlack SU-8 erfüllt diese Anforderungen [120] und ist in verschiedenen Formulierungen für Schichtdicken von  $0,1\mu\text{m}$  bis  $100\mu\text{m}$  verfügbar. SU-8 ist für Belichtungswellenlängen von weniger als  $420\text{nm}$  fotoempfindlich. In dieser Arbeit werden die Formulierungen SU-8 2025 (Microchem, Zielschichtdicke  $25\mu\text{m}$ ) sowie eine mit dem



**Abb. 3.5:** Chemische Strukturformel des vinyl-terminierten Polydimethylsiloxan (PDMS)

Fluoreszenzfarbstoff Rhodamin 6G vermengte Variante von SU-8 2050 (Microchem, Zielschichtdicke 50  $\mu\text{m}$ ) verwendet.

**Polydimethylsiloxan (PDMS)** - PDMS zeichnet sich durch eine hohe optische Transparenz über einen weiten Spektralbereich (240 nm - 1100 nm) [121] und eine gute Gaspermeabilität bei gleichzeitig guter Wasserbeständigkeit aus [122]. Für optische Anwendungen ist außerdem die geringe Autofluoreszenz im Vergleich zu anderen technischen Polymeren von Bedeutung [123]. Zur Abformung von mikro- und nanoskaligen fotolithografisch hergestellten Strukturen ist es geeignet, da es vor dem Aushärten flüssig ist und die Oberfläche der abzuförmenden Strukturen leicht benetzt. Nach dem Aushärten lässt es sich durch seine hohe Elastizität [124] sowie die geringe Haftung zur Strukturfläche leicht aus der Form abziehen. Diese Eigenschaften machen es zu einem Standardmaterial zur Abformung von Mikrostrukturen [125–128].

Das hier verwendete PDMS-Derivat ist ein Zweikomponentensystem aus vinyl-terminiertem Polydimethylsiloxan (Komponente A) als Basismaterial und einem silan-terminiertem Polydimethylsiloxan (Komponente B) als Vernetzer, welches kommerziell unter dem Namen Sylgard®184 (Dow Corning) angeboten wird und dessen Strukturformel in Abbildung 3.5 gezeigt ist. Beide Komponenten sind flüssig und härten nach dem Mischen zu einem hydrophoben Elastomer aus. Die resultierende Steifigkeit des Materials sowie die Aushärtezeit hängen vom Mischungsverhältnis von Basismaterial und Vernetzer sowie der Aushärtetemperatur ab [129].

### 3.2 Herstellungsverfahren

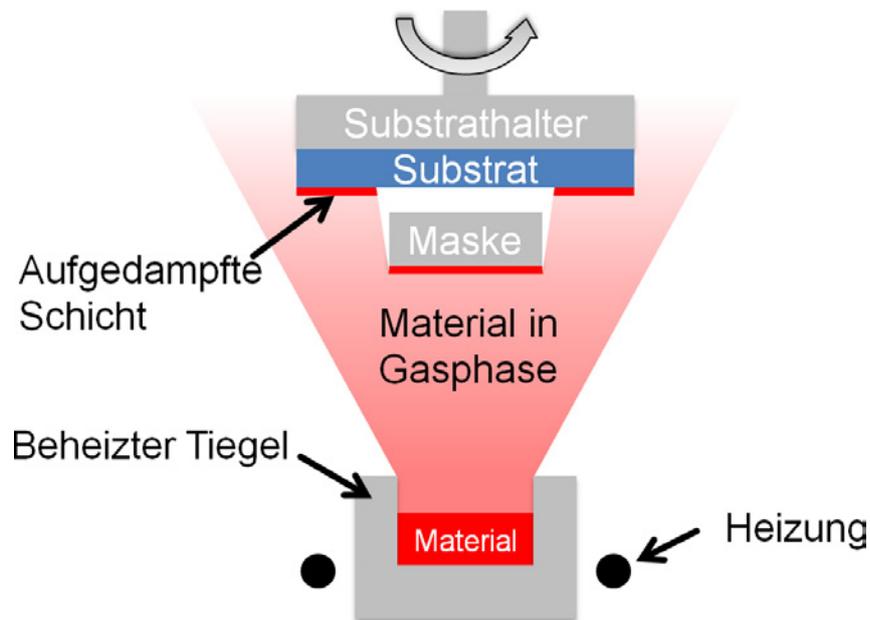
Im folgenden Abschnitt werden die Herstellungsverfahren, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden, aufgeführt. Für die Herstellung der Fotodioden

wird das thermische Verdampfen im Vakuum sowie die Schleuderdeposition verwendet. Der zur Herstellung von Formen für mikrooptische Strukturen verwendete Prozess ist die Fotolithographie.

#### 3.2.1 Thermisches Verdampfen

Bei der Deposition durch thermisches Verdampfen werden Materialien im Vakuum erhitzt und dadurch in die Gasphase überführt. Die Moleküle der Aufdampfmaterialien bewegen sich in gerader Linie im Vakuum der Aufdampfkammer idealerweise ohne Zusammenstöße mit anderen Molekülen. Sie resublimieren auf dem Substrat und den Wänden der Vakuumkammer. Der Prozess erlaubt eine sehr genaue Kontrolle der Schichtdicke durch die kontinuierliche Messung der Aufdampftrate, z.B. mit Schwingquarzen. Es können Teilbereiche der Proben mit einer Maske abgeschattet werden, wodurch sich eine strukturierte Abscheidung erreichen lässt. Diese Eigenschaft ist für die Herstellung der Elektroden besonders wichtig, da dadurch die aktive Fläche der Bauteile definiert wird. Während viele Metalle, anorganische Dielektrika und kleine organische Moleküle mit der Aufdampftechnik verarbeitet werden können, ist eine Deposition von langkettigen Molekülen wie z.B. Polymeren nicht möglich, da sich diese unter Hitzeeinwirkung zersetzen. Eine schematische Darstellung des Aufdampfprozesses ist in Abbildung 3.6 dargestellt.

Alle Aufdampfprozesse dieser Arbeit finden in einer Aufdampfanlage vom Typ Lesker Spectros bei einem Druck  $\leq 2 \cdot 10^{-6}$  mbar statt, Proben und Material werden in einer Stickstoffatmosphäre eingebaut. Für die Deposition von Aluminium und Kalzium kommen beheizte Keramiktiegel aus Titandiborid zum Einsatz, Gold wird aus einem Wolframschiffchen verdampft. Die Steuerung der Aufdampftrate bei der Metallabscheidung erfolgt über die manuelle Regelung der Aufdampftrate durch Veränderung des Heizstroms. Die organischen Materialien werden aus Quarztiegeln abgeschieden, die in temperaturgeregelte Quellenheizer eingebaut sind. Die Aufdampftrate wird hier über die Einstellung der Temperatur manuell geregelt. Der Probenhalter rotiert während des Aufdampfens, um eine gleichmäßige Schichtdicke zu erreichen. Über die  $10 \cdot 10 \text{ cm}^2$  große Fläche des Substrathalters ist die Inhomogenität der Schichtdicke  $\leq 10\%$  [130]. Die auf dem Substrat abgeschiedene Schichtdicke wird durch das Ein- und Ausfahren einer Blende kontrolliert, die die Substrate abschattet. Zur genauen lateralen Strukturierung der aufgedampften Schichten werden lasergeschriebene Edelstahlmasken mit einer Dicke von  $150 \mu\text{m}$  verwendet. Durch die



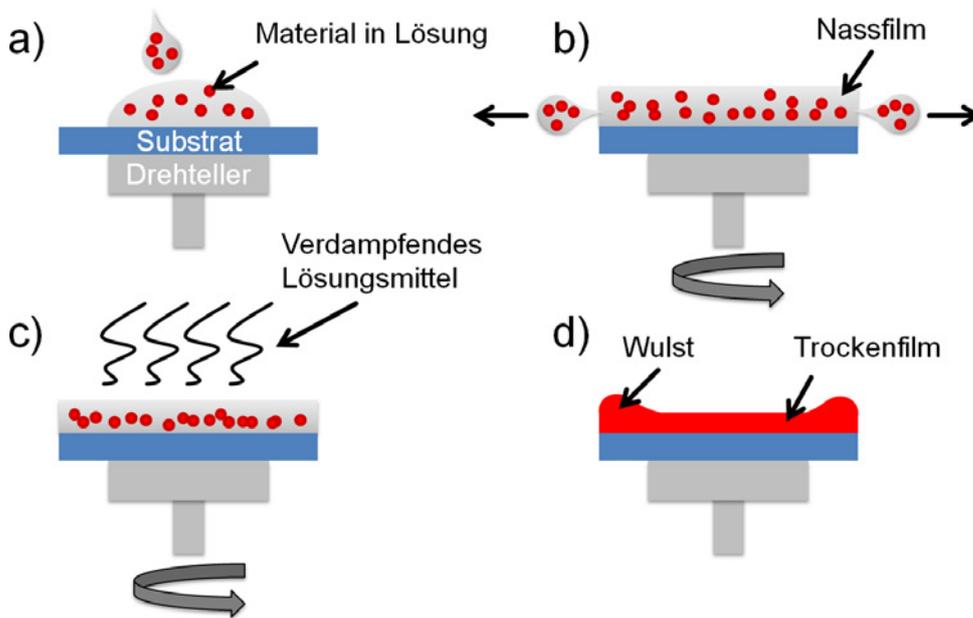
**Abb. 3.6:** Schematische Darstellung der Abscheidung durch thermisches Verdampfen.

geringe Dicke der Maske und die hohe Auflösung der Laserstrukturierung ist eine Randschärfe von einigen  $10\mu\text{m}$  erreichbar. Dies erlaubt die Herstellung von kleinflächigen Elektroden, wie sie bei der Untersuchung der transienten Eigenschaften organischer Fotodioden in Kapitel 4 zum Einsatz kommen.

In dieser Arbeit werden vor allem die Metallkathoden der organischen Fotodioden mittels Aufdampfen hergestellt. Außerdem werden Schichten kleiner Moleküle als Referenz für flüssigprozessierte Blockschichten thermisch abgeschieden, wie in Kapitel 6.3.2 näher beschrieben.

### 3.2.2 Schleuderdeposition

Die Schleuderdeposition, auch Spincoating genannt, beschreibt die Herstellung einer dünnen Schicht auf einem Substrat durch den Auftrag eines in einem Lösungsmittel gelösten Materials [131] und nachfolgendem Wegschleudern von überschüssigem Material durch Rotation des Substrats. Der Prozess ist in Abbildung 3.7 schematisch dargestellt. Zuerst wird das Substrat mit der Lösung vollständig bedeckt. Danach wird durch die Rotation des Substrats mit einer definierten Geschwindigkeit überschüssige Flüssigkeit vom Substrat weggeschleudert. Die Dicke des verbleibenden Nassfilms hängt von der Umdrehungsgeschwindigkeit sowie der Viskosität der Lösung ab. Durch die fortschreitende Verdunstung des Lösungsmittels während des Schleuderns



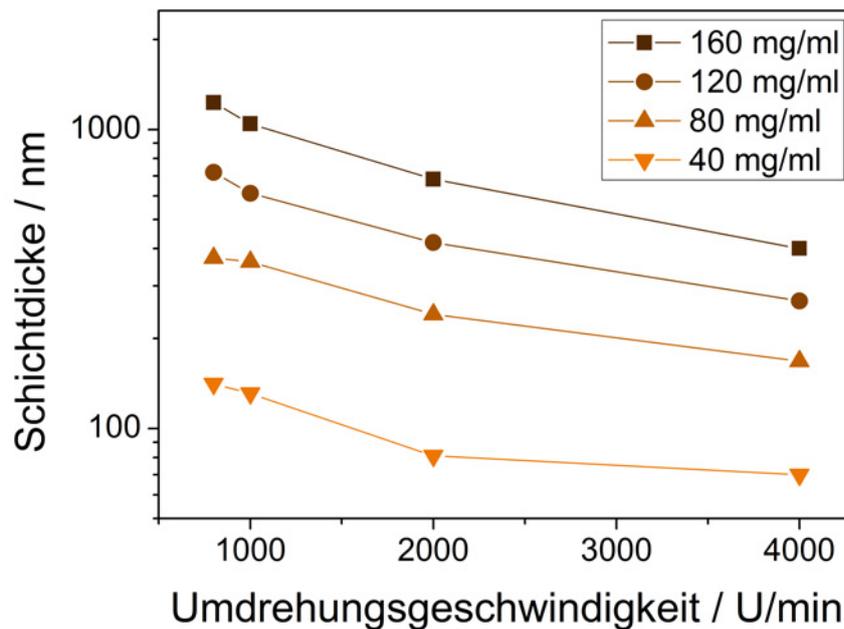
**Abb. 3.7:** Schematische Darstellung der Schleuderdeposition a) Aufbringen des Materials in einem Lösungsmittel auf das Substrat. b) Rotation des Substrats und Wegschleudern von überschüssiger Lösung. c) Trocknen des Nassfilms während der Rotation. d) Vollständig getrockneter Film auf dem Substrat.

erhöht sich die Viskosität des Nassfilms. Daher wird kein weiteres Material mehr weggeschleudert. Nachdem das Lösungsmittel vollständig verdampft ist, bleibt das aufgeschleuderte Material im mittleren Bereich des Substrats als homogene, dünne Schicht zurück. Durch die Oberflächenspannung des trocknenden Nassfilms bildet sich am Rand des Substrats ein Wulst, der bei nachfolgenden Prozessschritten berücksichtigt werden muss.

Das Verfahren ist weit verbreitet zur Herstellung dünner Schichten aus der Flüssigphase und wird insbesondere in der Mikroelektronik zur Herstellung von Fotolackschichten im großen Maßstab angewandt.

Für ein Material lässt sich die Schichtdicke des Trockenfilms hauptsächlich über die Konzentration der Lösung und die Drehgeschwindigkeit des Substrats einstellen, wie in Abbildung 3.8 exemplarisch für P3HT:PCBM gelöst in 1,2-Dichlorbenzol gezeigt.

Die Schleuderdeposition ist auch für mehrere Schichten übereinander möglich. Dazu muss die zuerst abgeschiedene Schicht für das Lösungsmittel der zweiten Schicht unlöslich sein. Eine weitere Anforderung ist, daß die erste Schicht durch das Lösungsmittel der zweiten Schicht benetzbar sein muss, da sonst beim Schleudervorgang kein Nassfilm auf dem Substrat bleibt.



**Abb. 3.8:** Durchschnittliche Schichtdicke einer P3HT:PCBM-Schicht unter der Verwendung verschiedener Schleuderdrehzahlen von 800 1/min bis 4000 1/min und Feststoffkonzentrationen von 20 mg/ml bis 160 mg/ml bei der Beschichtung auf ITO-Glas.

### 3.2.3 Fotolithographie

Fotolithographie ermöglicht die Herstellung kleiner Strukturen und ist das vorherrschende Strukturierungsverfahren in der Halbleiterindustrie. Dabei wird ein fotoempfindlicher Lack lokal belichtet, sodass der Lack an diesen Stellen in seiner Löslichkeit verändert wird. In einem Entwicklerbad wird der Lack je nach Art des Lacks entweder aufgelöst (Positiv-Lack) oder bleibt im Gegensatz zu den unbelichteten Bereichen stehen (Negativ-Lack).

Die Belichtung erfolgt hier mittels eines Maskaligners (MJB3, Süss), bei dem der Fotolack mit UV-Strahlung einer Hg-Hochdrucklampe durch eine Maske hindurch belichtet wird. Die Form der so erzielbaren Strukturen ist auf planare Strukturen beschränkt. Vorteile der Maskenbelichtung sind die kurze Prozessdauer von wenigen Sekunden bis Minuten und die Möglichkeit Substrate mit bis zu 75 mm Durchmesser in einem Belichtungsschritt zu belichten. Die ITO-Elektroden werden mithilfe eines Positiv-Lackes strukturiert. Hierbei wirkt die strukturierte Lackschicht als Ätzmaske für den nachfolgenden Ätzschritt der ITO-Schicht in 30%iger Salzsäure. Eine weitere Anwendung der herkömmlichen Belichtung ist die Herstellung von Strukturen aus dem Negativlack SU-8,

die als Formen zum Gießen von mikrooptischen und -fluidischen Bauteilen verwendet werden.

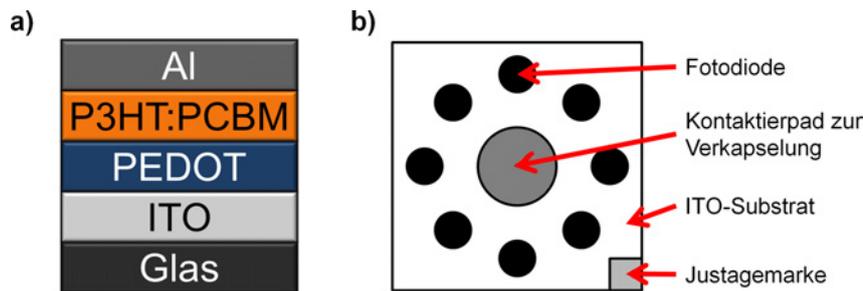
## 4 Transiente Fotoströme schneller organischer Fotodioden

*Die Untersuchung von organischen Fotodioden mittels transienter Strommessungen gewährt Einblicke in die physikalischen Vorgänge in den Bauteilen, die durch statische Messungen nur schwer zu extrahieren sind. Außerdem ist die Detektion schneller optischer Signale mit organischen Fotodioden eine attraktive Anwendung, für deren Optimierung transiente Fotostrommessungen die benötigten Parameter liefern. In diesem Kapitel werden Untersuchungen des zeitlichen Verlaufs der Stromantwort von organischen Fotodioden auf Nanosekunden-Laserpulse vorgestellt. Im ersten Teil werden die Besonderheiten des Messsystems sowie des Probenlayouts näher erläutert. Danach wird der Einfluss der Schichtdicke sowie der Laserpulseenergie auf die transiente Stromantwort untersucht. Hierbei wird zuerst, basierend auf dem elektrischen Ersatzschaltbild, ein Modell entwickelt, welches die Stromantwort in den ersten 250 ns gut wiedergibt. Anschließend wird auf den Einfluss von Störstellen näher eingegangen. Abschließend wird der Einfluss der Degradation auf die transienten Ströme untersucht und die Degradationsmechanismen bei Verwendung verschiedener Anodenmaterialien näher betrachtet.*

### 4.1 Schichtstruktur und Probenlayout organischer Fotodioden

In dieser Arbeit werden organische Fotodioden auf der Basis eines flüssigprozessierten Bulk-Heteroübergangs verwendet. Als Substrat dient ITO-beschichtetes Glas, auf dem PEDOT:PSS als Lochinjektionsschicht und eine Mischung aus P3HT und PCBM als Absorberschicht aus der Flüssigphase aufgetragen werden. Die Kathode des in Abbildung 4.1 a) dargestellten Schichtsystems bildet eine aufgedampfte Aluminiumelektrode.

Die Vermessung von Signalen mit Bandbreiten bis 1 GHz stellt besondere Anforderungen an das Probenlayout und die Kontaktierung der Bauteile, da bereits kleine parasitäre Induktivitäten und Kapazitäten die Signalantwort verfälschen können. Die von Punke et al. [66] erläuterte Methode zur Probenkontaktierung wurde hinsichtlich ihrer Reproduzierbarkeit untersucht und ausgehend von den dabei erlangten Ergebnissen optimiert. Die ITO-



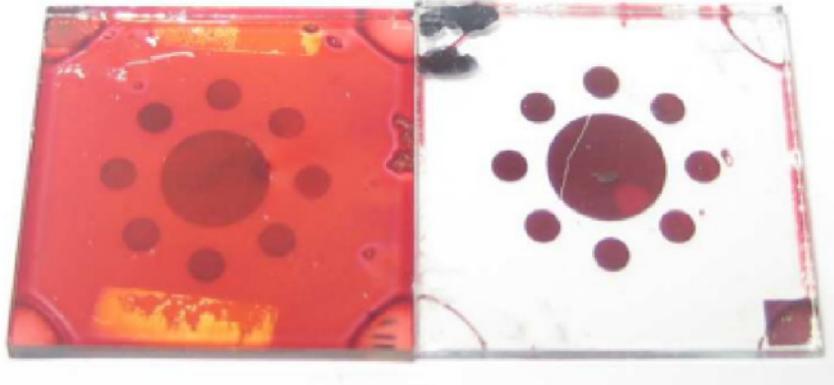
**Abb. 4.1:** a) Schichtstapel der untersuchten Fotodioden. b) Probenlayout der Fotodioden. Die 8 aktiven Flächen mit einem Durchmesser von 1,5 mm sind kreisförmig um ein Kontaktierpad für die optionale Verkapselung der Proben angeordnet. Die Justagemarke dient zur Ausrichtung des Substrats auf der Aufdampfmaske bzw. im Messhalter.

Elektrode wird vollflächig ausgeführt, während die Aluminium-Elektrode kreisförmig die aktive Fläche der Fotodiode definiert. Das Probenlayout, hier in Abbildung 4.1 b) dargestellt, vereint acht Fotodioden auf einem Substrat. Für Verkapselungsversuche ist zur Kontaktierung der ITO-Elektrode noch eine Elektrode in der Mitte der kreisförmig angeordneten Fotodioden untergebracht, in diesem Bereich wird vor dem Aufdampfen der Aluminiumelektrode die organische Schicht durch Kratzen entfernt.

Um gleichzeitig die Aluminiumschicht und die ITO-Anode zu kontaktieren wird ein koaxialer Kontaktstift eingesetzt, der aus einem Außenleiter und einem innen liegenden Metallstift besteht. Der Außenleiter stellt über einen gezackten Kranz die Verbindung zur ITO-Anode her. Der innere Metallstift drückt während der Kontaktierung auf die Aluminium-Kathode. Der erforderliche Anpressdruck, ohne die Fotodiode während der Messung zu beschädigen, wird durch eine unabhängige Federung des inneren Stiftes und äußeren Kranzes erzielt.

Der elektrische Kontakt zur ITO Elektrode wird hergestellt, indem die Organikschicht an der Kontaktstelle des Außenkranzes entfernt wird, hierfür werden zwei Möglichkeiten untersucht. Eine Möglichkeit ist das mechanische Ritzen mithilfe des äußeren Kranzes, wie in Punke et al. [66] demonstriert wurde. Allerdings ist dieses Verfahren schwer automatisierbar, fehleranfällig und führt außerdem zur Bildung von Partikeln an den gekratzten Stellen, die den elektrischen Kontakt verunreinigen können.

Eine Alternative ist das Freilegen der ITO-Elektrode durch Plasmaätzen. Hierbei wird die Probe in einem Plasmaofen (Diener electronics, FEMTO) einem Argon-Plasma ausgesetzt. Dieses Plasma trägt sowohl die P3HT:PCBM-



**Abb. 4.2:** Fotografie von Proben zur transienten Fotostrommessung vor (links) und nach (rechts) dem Ätzen der Organikschicht mittels Argonplasma. Die Kantenlänge des Substrats beträgt 16 mm.

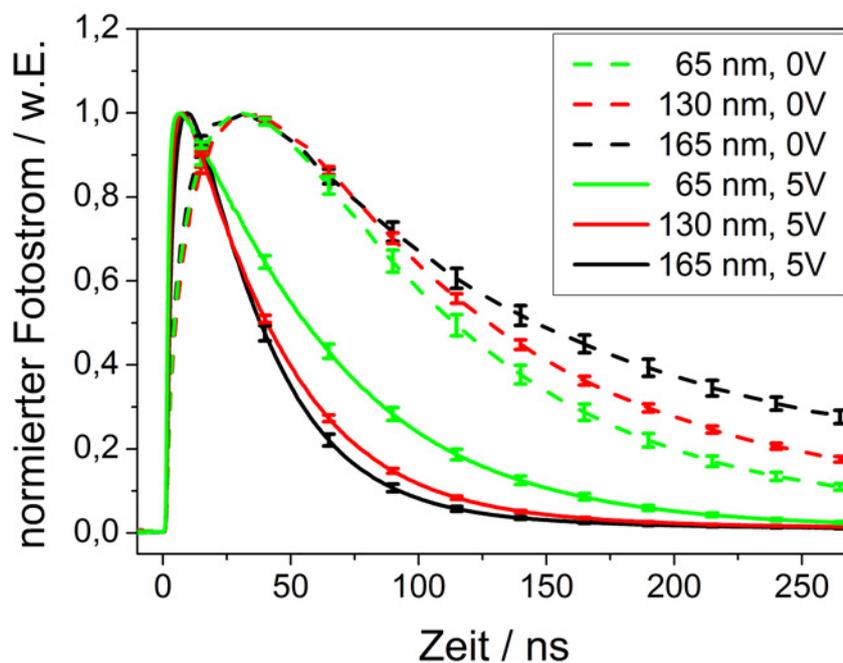
als auch die PEDOT:PSS-Schicht mit einer Ätzrate von ca. 30 nm/min ab, während sowohl die Aluminiumelektrode als auch die ITO-Elektrode keine messbare Schichtdickenreduktion aufweisen. Die aufgedampfte Aluminiumelektrode dient dabei als Ätzmaske und definiert die aktiven Flächen, wie in Abbildung 4.2 ersichtlich. Somit kann die ITO-Elektrode ohne störende Zwischenschicht kontaktiert werden. Die hervorragende Reproduzierbarkeit der entwickelten Konaktiermethode ist in Abbildung 4.3 dargestellt.

## 4.2 Transiente Fotostrommessung

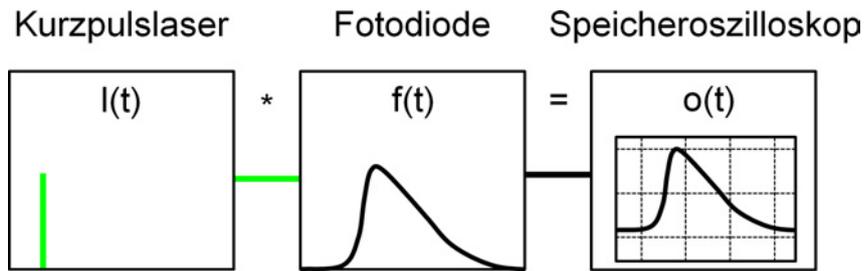
Die Messung von Fotoströmen organischer Fotodioden, die sich zeitlich schnell ändern, erlaubt tiefere Einblicke in die Vorgänge im Bauteilinnern als diese durch statische Messungen erreicht werden können. Für die Anwendung in Sensorsystemen ist zudem die Zeitantwort und die daraus resultierende Frequenzantwort ein wichtiger Optimierungsparameter. Ein häufig verwendetes Verfahren zur Bestimmung der Frequenzantwort eines Fotodetektors ist die Fotostrommessung unter Anregung mit zeitlich kurzen Lichtpulsen. Zur Vermessung wird dabei ein möglichst kurzer Lichtpuls auf die Probe gestrahlt und der Verlauf des resultierenden Fotostroms im Zeitbereich gemessen.

### 4.2.1 Übertragungsfunktion

Der Signalverlauf der Impulsmessung ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Das kurze Lichtsignal wird von einem gepulsten Laser erzeugt. Die Fotodiode



**Abb. 4.3:** Normierte Fotostromtransienten für Fotodioden auf 3 verschiedenen Substraten mit verschiedenen P3HT:PCBM-Schichtdicken bei den Vorspannungen 0V und -5V. Gezeigt sind die Mittelwerte über 8 Fotodioden. Es wird deutlich, dass eine hervorragende Reproduzierbarkeit erzielt wird.



**Abb. 4.4:** Schematische Darstellung des Signalpfades der Impulsmessung. Grün dargestellt ist der optische Puls des Lasers. Schwarz dargestellt ist das elektrische Messsignal, welches vom Speicheroszilloskop aufgezeichnet wird.

wandelt den empfangenen optischen Puls in ein elektrisches Signal um, welches von einem Speicheroszilloskop aufgezeichnet wird.

Dieses Verfahren ist messtechnisch vorteilhaft, da mit gütegeschalteten Lasern einfach und kostengünstig sehr kurze Pulse im Nanosekunden-Bereich erzeugt werden können. Weitere Vorteile der Messmethode sind die schnelle Durchführung und der Verzicht auf komplexe Aufbauten. Dies ist bei Messungen im sichtbaren Spektralbereich besonders wichtig, denn viele der etablierten Modulations- und Messmethoden sind zwar für Wellenlängen der optischen Nachrichtentechnik verfügbar, jedoch nicht ohne weiteres ins Sichtbare übertragbar [132, 133]. Nachteilig wirkt sich die Begrenzung der kleinsten bestimmbar Frequenz durch die begrenzte Speichertiefe des Oszilloskops aus.

Der transiente Teil des Messsystems, bestehend aus Laser, Fotodiode und Speicheroszilloskop lässt sich in erster Näherung als ein System aus den zugehörigen Übertragungsgliedern  $l(t)$  des Lasers,  $f(t)$  der Fotodiode und  $o(t)$  des Oszilloskops beschreiben, welches am Eingang mit einem Dirac-Impuls angeregt wird. Die Übertragungsstrecke stellt eine einfache Reihenschaltung dieser Übertragungsglieder dar, da Rückkopplungen vernachlässigt werden können. In dieser Näherung sind diese Übertragungsglieder als linear und zeitinvariant angenommen. Dadurch ergibt sich die Antwort  $o(t)$  durch Faltung der Anregungsfunktion  $l(t)$  mit der Impulsantwort des Übertragungsglieds  $f(t)$  aus

$$o(t) = l(t) * f(t). \quad (4.1)$$

Im Frequenzraum kann die Faltung als Multiplikation der Frequenzantworten dargestellt werden:

$$O(f) = L(f) \cdot F(f). \quad (4.2)$$

Der Frequenzgang der untersuchten Fotodiode errechnet sich aus

$$F(f) = \frac{O(f)}{L(f)}. \quad (4.3)$$

Unter der Annahme, dass der Laserpuls einem Dirac-Impuls mit der Amplitude 1 folgt, ergibt sich der Frequenzgang aus

$$F(f) = O(f). \quad (4.4)$$

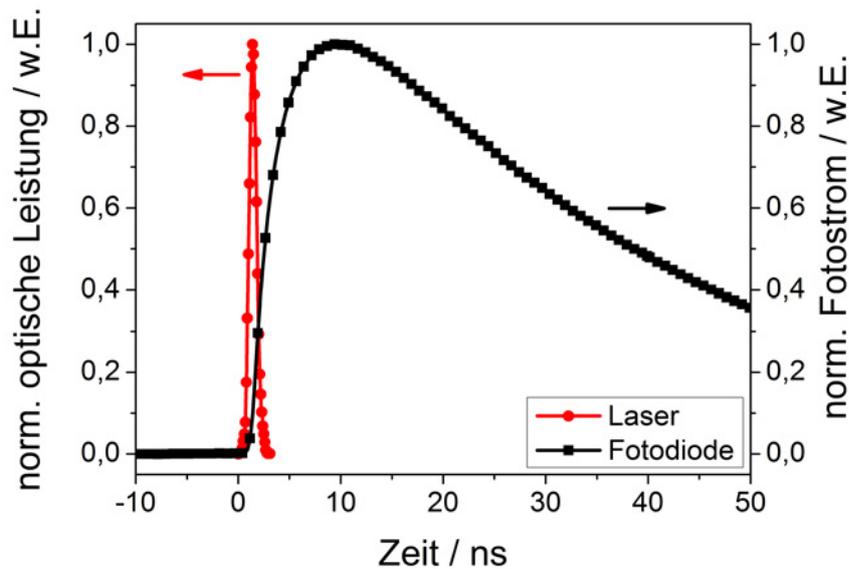
Für hinreichend kurze Laserpulse und langsame Fotodioden ist die Näherung als Diracimpuls korrekt und ermöglicht so die Abschätzung des Frequenzgangs der Fotodiode durch die Fouriertransformation des transienten Fotostromsignals. Dies ist ersichtlich aus Abbildung 4.5 und Abbildung 4.6, wo die Messsignale des Laserpulses im Vergleich zum typischen Messsignal organischer Fotodioden im Zeit- und Frequenzraum aufgetragen sind. Die Bandbreite des Laserpulses hat keinen Einfluss auf die Frequenzgänge der untersuchten Bauteile.

### 4.2.2 Messsystem

Die organischen Fotodioden werden in einem Messsystem kontaktiert und vermessen, dessen schematischer Aufbau in Abbildung 4.7 dargestellt ist. Dieses Messsystem wurde neu aufgebaut, wobei die Erfahrungen und einige Komponenten aus der Arbeit von Martin Punke [134] mit eingeflossen sind. Der neue Aufbau ermöglicht die vollautomatisierte Untersuchung eines Substrats mit einer Vielzahl an Fotodioden. Dies beinhaltet die Identifizierung der einzelnen Bauelemente per Bilderkennung, das Anfahren und Kontaktieren unter Schutzgas sowie das Durchlaufen eines skriptbasierten Messprogramms.

### Optischer und mechanischer Aufbau

Den Laserpuls zur Anregung der Fotodiode liefert ein gütegeschalteter Nd:YAG-Laser (FDSS532-Q1, CryLas) mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 532 \text{ nm}$  bei einer eingestellten Repetitionsrate von  $f_{\text{Rep}} = 1 \text{ kHz}$ . Der Pulsverlauf wird mit einer Streakkamera (Hamamatsu) vermessen und hat eine mittlere Pulslänge (engl.: Full Width Half Maximum, FWHM) von  $t_{\text{FWHM}} = 0,85 \text{ ns}$ ,



**Abb. 4.5:** Leistungsverlauf des Laserpulses im Vergleich zu einem exemplarischen Verlauf des transienten Fotostroms.

wie in Abbildung 4.8 dargestellt. Für die Degradationsmessungen wird ein Q-geschalteter Nd:YAG-Laser (FTSS355-Q, modifiziert auf  $\lambda = 532\text{ nm}$ , CryLas) mit einer mittleren Pulslänge von  $t_{\text{FWHM}} = 1,6\text{ ns}$  bei einer festen Repetitionsrate von  $f_{\text{Rep}} = 6\text{ kHz}$  verwendet.

Der Laserstrahl wird durch einen motorisierten Shutter gesteuert. Ein Teil des Strahls wird über einen Strahlteiler zur Synchronisation der Messung auf eine schnelle Siliziumdiode gelenkt, diese dient als Trigger für den Messvorgang des Oszilloskops. Da sowohl der Laser als auch die Triggerdiode elektromagnetische Einstrahlungen in die empfindliche Messelektronik verursachen, ist der restliche Aufbau über eine elektromagnetische Abschirmung aus Aluminiumblech von dem Laser und der Triggerdiode getrennt.

Innerhalb der Abschirmung wird der mit Spiegeln abgelenkte Strahl mittels eines motorisierten Filterrads durch Neutraldichtfilter mit verschiedener optischer Dichte abgeschwächt. Über einen motorisierten Spiegel kann das Laserlicht wahlweise in ein Leistungsmessgerät (13PDC001, Melles Griot) oder den Probenhalter geführt werden, wobei die Rückseite des motorisierten Spiegels ebenfalls reflektierend ausgeführt ist. So kann bei zugeklapptem Spiegel der Probenhalter mit einer Kamera beobachtet werden, die Fotodioden werden durch die Hinterleuchtung mit einer roten LED auf dem Substrat sichtbar. In der Software werden durch Bilderkennungsrouninen die aktiven

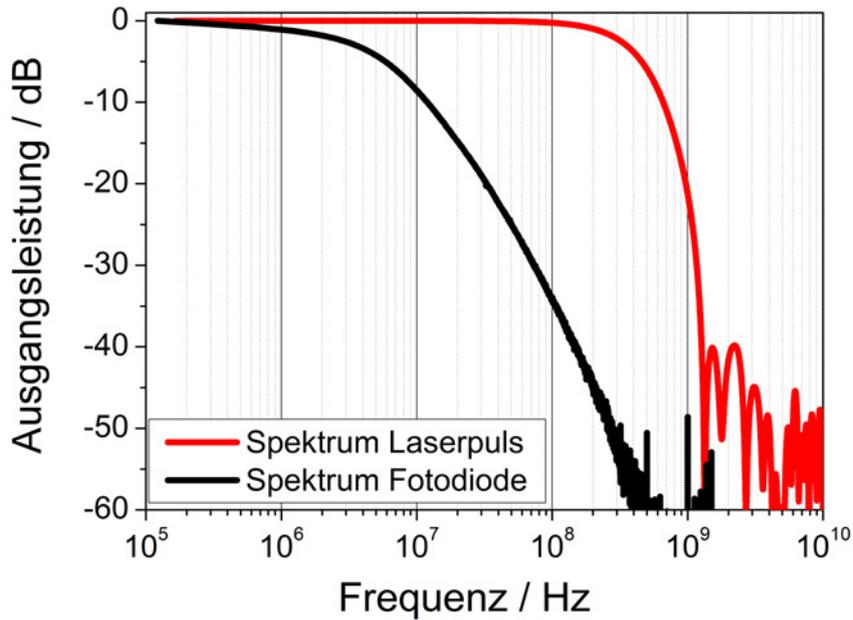


Abb. 4.6: Frequenzgang des Laserpulses im Vergleich zu einem exemplarischen Frequenzgang des transienten Fotostroms.

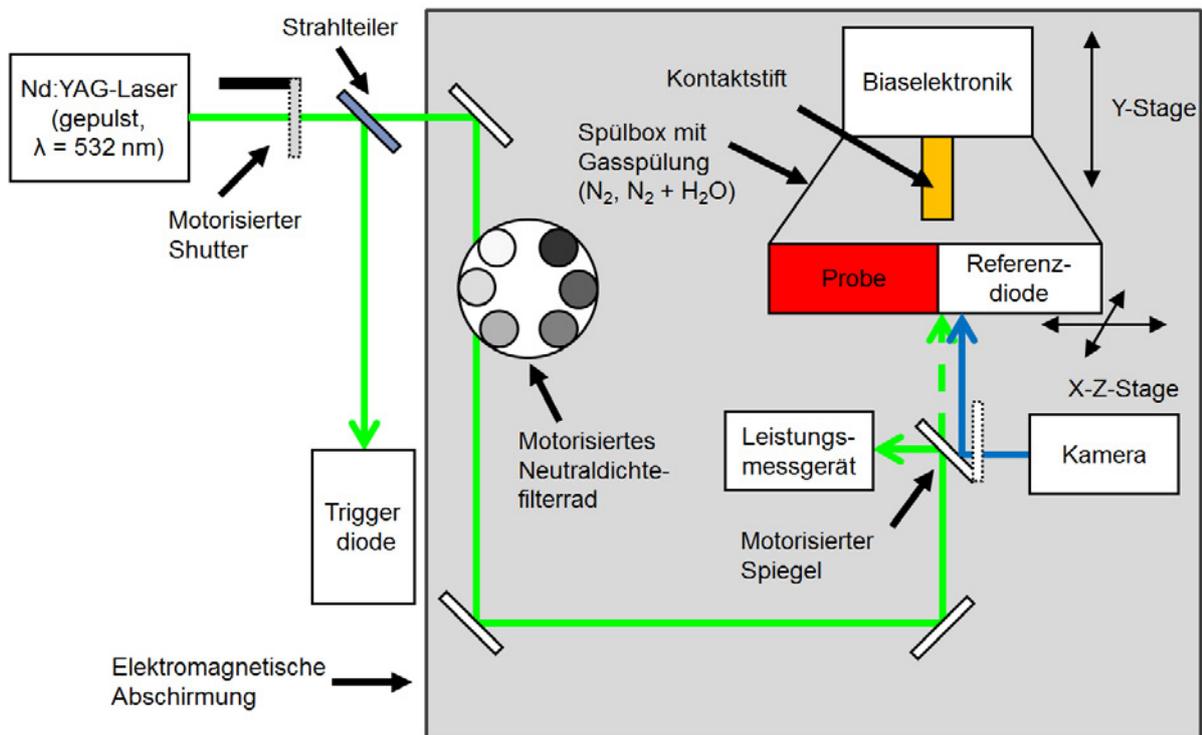
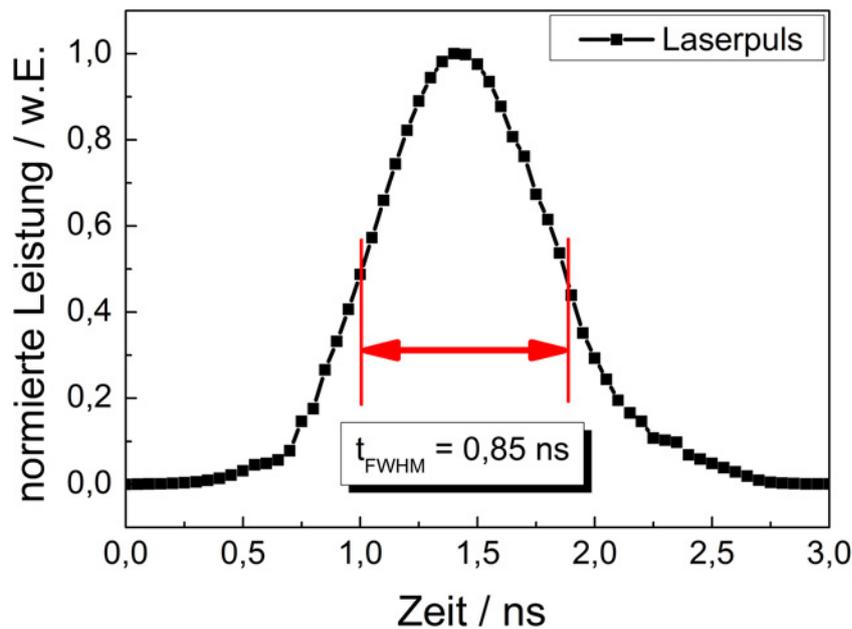


Abb. 4.7: Schematische Darstellung des Messaufbaus für die transienten Fotostrommessungen.



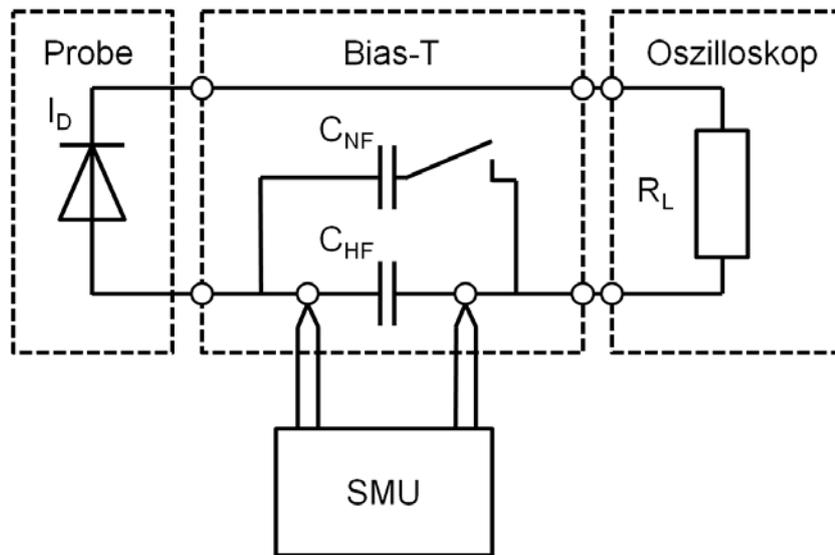
**Abb. 4.8:** Leistungsverlauf des Laserpulses. Der Puls weist eine mittlere Pulslänge von  $t_{FWHM} = 0,85 \text{ ns}$  auf und verläuft näherungsweise gaußförmig.

Flächen der Fotodioden identifiziert. Dadurch kann ein voll automatisiertes Anfahren der Proben realisiert werden.

Der Probenhalter kann motorisiert in x- und z-Richtung bewegt werden, wodurch alle 8 Dioden pro Substrat sowie eine am Probenhalter befestigte Referenzdiode in den Laserstrahl gefahren werden können. Der Probenhalter wird über eine flexible Abdichtung mit einer Spülbox verbunden, in der ein koaxialer Kontaktstift angebracht ist. Über eine weitere motorisierte Verschiebeeinheit wird der Kontaktstift an die Probe oder die Referenzdiode herangefahren und stellt so eine reproduzierbare elektrische Kontaktierung der Fotodiode sicher. Die Spülbox bietet die Möglichkeit, die Proben wahlweise unter reinem Stickstoff oder in einer mit Wasser angereicherten Stickstoffatmosphäre zu vermessen. Um den Einfluss von Wasser auf das Degradationsverhalten zu untersuchen, wird der Stickstoff zur Spülung des Messaufbaus mit Wasser gesättigt, indem der Gasfluss zuerst durch einen mit Wasser gefüllten Behälter geleitet wird.

### Elektrischer Aufbau und Software

Die Messung hochfrequenter Signale stellt besondere Anforderungen an den elektrischen Aufbau, da ein möglichst impedanzangepasster Signalpfad si-



**Abb. 4.9:** Elektrisches Schaltbild der Probenkontaktierung.  $C_{NF}$  und  $C_{HF}$  sind die Entkopplungskondensatoren für den Bereich niedriger Frequenzen (NF) und hoher Frequenzen (HF).  $C_{NF}$  wird für statische Messungen der SMU mit einem Relais abgetrennt.

chergestellt werden muss, um Reflektionen zu vermeiden [135]. Aus diesem Grund wird zur Kontaktierung der Probe ein impedanzangepasster Kontaktierstift (HFS110, Ingun) verwendet. Dieser ist über eine Schaltung zur Gleichspannungseinkopplung (Bias-T) mit einem Oszilloskop (Infinium 54832B, Agilent) und einer Quellenmesseinheit (engl.: source measurement unit, SMU, 4200, Keithley) verbunden, wie in Abbildung 4.9 dargestellt. Der transiente Diodenstrom wird über den Spannungsabfall am internen  $50\ \Omega$ -Widerstand des Oszilloskops gemessen. Das Bias-T besteht aus den zwei Kondensatoren für die Entkopplung bei hohen Frequenzen ( $C_{HF} = 1\ \text{nF}$ ) und für den niedrigen Frequenzbereich ( $C_{NF} = 2\ \mu\text{F}$ ), die zusammen mit der Eingangsimpedanz  $R_L = 50\ \Omega$  des Oszilloskops einen Hochpassfilter bilden. Dieser Hochpassfilter ermöglicht es, die Proben mit einer hohen Vorspannung zu betreiben, während das Oszilloskop durch die kapazitive Kopplung lediglich die Veränderung der Spannung misst.

Für die statischen Messungen mit der SMU wird der Kondensator  $C_{NF}$  mit einem Relais abgetrennt, da hier die langen Einschwingzeiten zum Aufladen des Kondensators und damit zu instabilen Messungen führen.  $C_{HF}$  hat durch seine niedrige Kapazität keinen Einfluss auf die statischen Messungen und kann im Signalpfad verbleiben.

Die Bandbreite des Aufbaus ist im Wesentlichen durch die Bandbreite des Laserpulses und des Oszilloskops begrenzt. Das Oszilloskop liefert eine

maximale Bandbreite von 1 GHz während die Pulslänge des Lasers von  $t_{\text{FWHM}} = 0,85 \text{ ns}$  in einer Bandbreite von 350 MHz resultiert.

### 4.3 Schichtdickenabhängigkeit des transienten Fotostroms

Die Schichtdicke der Absorberschicht spielt für die Funktion organischer Solarzellen [136–138] und Fotodioden [139] eine entscheidende Rolle, da sowohl optische als auch elektrische Vorgänge in den Bauteilen stark von der Schichtdicke abhängig sind. Im optischen Bereich wird durch die Dicke der aktiven Schicht das Verhältnis der absorbierten Photonen zu einfallenden Photonen bestimmt [57]. Elektrisch gesehen ist die Höhe des eingebauten elektrischen Feldes sowie der geometrischen Kapazität von der Schichtdicke abhängig. Außerdem wird die Wegstrecke, die die Ladungsträger zu den Elektroden zurücklegen müssen maßgeblich von der Schichtdicke beeinflusst.

Dieses komplexe Zusammenspiel soll im Folgenden untersucht und anhand von Modellen beschrieben werden.

#### 4.3.1 Ersatzschaltbild

Über die Modellierung der geometrischen Kapazität und der Serienwiderstände des Bauteils kann das Ersatzschaltbild aufgestellt werden, welches in Abbildung 4.10 dargestellt ist.

Die geometrische Kapazität der Diode lässt sich als Plattenkondensator modellieren. Die Kapazität  $C_D$  ergibt sich dabei aus der spezifischen dielektrischen Konstante  $\epsilon_r$ , der Fläche  $A$  und der Dicke  $d$  mit

$$C_D = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d}. \quad (4.5)$$

PEDOT:PSS weist im Vergleich zu P3HT:PCBM eine deutlich bessere Leitfähigkeit [99] auf. Deshalb wird hier nur die Schichtdicke der P3HT:PCBM-Schicht betrachtet und PEDOT:PSS als Teil der Elektrode angenommen.

Für die Ermittlung der Serienwiderstände müssen die einzelnen Widerstände des Systems berücksichtigt werden. Durch den Aufbau ist die Eingangsimpedanz des Oszilloskops mit  $R_L = 50 \Omega$  fest vorgegeben. Weitere Widerstände, die zum Ersatzschaltbild beitragen, sind der Serienwiderstand  $R_S$  und der Parallelwiderstand  $R_P$ .  $R_S$  fasst alle in Serie zu  $R_L$  liegenden Widerstände zusammen und wird maßgeblich durch den Bahnwiderstand der ITO-Elektrode

bestimmt. Dieser Bahnwiderstand ist abhängig von der Art der Kontaktierung und der Größe der aktiven Fläche. Die Vermessung von Referenzproben ohne organische Schicht ergibt für den untersuchten Diodendurchmesser von 1,6 mm einen Wert von  $R_S = 15 \Omega$ .  $R_P$  modelliert die parallel zur Diode auftretenden Widerstände, die zum einen durch Leckströme im Messaufbau und zum anderen durch Leckagen in der aktiven Schicht der Fotodiode hervorgerufen werden.  $R_P$  spielt für die statischen Eigenschaften wie z.B. die Dunkelstromdichte eine zentrale Rolle. Für den kombinierten Serienwiderstand ist er mit Werten von einigen Megaohm aber vernachlässigbar, da er parallel zu den Widerständen  $R_S$  und  $R_L$  liegt, die um Größenordnungen kleinere Werte aufweisen. Dies wird in Gleichung 4.6 deutlich, die die kombinierte Reihen- und Parallelschaltung der Widerstände darstellt

$$\frac{(R_S + R_L)R_P}{R_S + R_L + R_P} \approx R_S + R_L. \quad (4.6)$$

Gemeinsam bilden die geometrische Kapazität  $C_D$  und der genäherte kombinierte Serienwiderstand  $R_S + R_L$  einen Tiefpassfilter. Die Impulsantwort eines Tiefpassfilters folgt einer Exponentialfunktion gemäß Gleichung 4.7

$$I(t) = I_{\max} e^{-\frac{t}{(R_S + R_L)C}}. \quad (4.7)$$

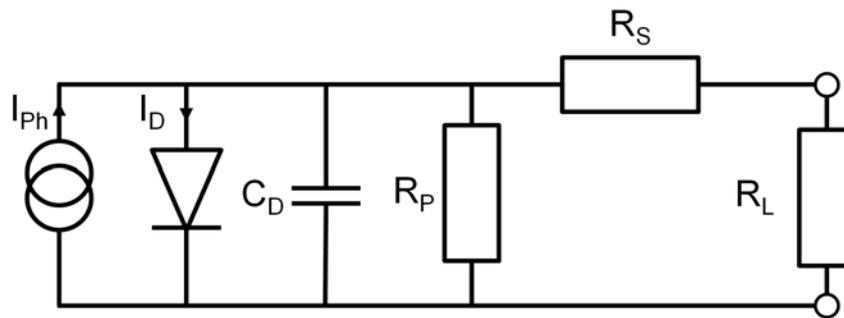
Daraus lässt sich die technologisch relevante Abfallzeit von 90% auf 10% des Maximalstroms mit der Gleichung 4.8 bestimmen

$$t_{RC} = 2,2(R_S + R_L)C_D. \quad (4.8)$$

Für eine idealisierte Fotodiode mit vernachlässigbarer Rekombination und Störstellenkonzentration stellt die so berechnete Abfallzeit ein Minimum dar.

### 4.3.2 Transitzeit

Neben der RC-Konstante spielt außerdem die Transitzeit der Ladungsträger durch die aktive Schicht eine wichtige Rolle. Während eine genaue Analyse der Fotostromtransienten einer detaillierten Betrachtung innerhalb eines Drift-Diffusionsmodells bedarf [51, 140], soll hier zuerst anhand eines vereinfachten Modells vorgegangen werden. In diesem Modell wird angenommen, dass die Ladungsträgererzeugung homogen über die gesamte aktive Schichtdicke



**Abb. 4.10:** Ersatzschaltbild einer organischen Fotodiode im Messaufbau für transiente Fotostrome.

erfolgt, der Transport nicht-dispersiv verläuft und die Transitzeit durch den Drift der Ladungsträger dominiert ist, während die Diffusion vernachlässigt wird.

In einem idealen Halbleiter wird die Geschwindigkeit  $v$  eines Ladungsträgers durch die Mobilität  $\mu$  und das elektrische Feld  $E$  bestimmt. Für eine erste Abschätzung kann angenommen werden, dass die Mobilität konstant für verschiedene elektrische Felder im Bauteil ist. Zusätzlich soll angenommen werden, dass Ladungsträger nicht-dispersiv transportiert werden, sich also jeder Ladungsträger mit der gleichen Geschwindigkeit fortbewegt, die Geschwindigkeit  $v$  ergibt sich demnach zu

$$v = \mu E. \quad (4.9)$$

Unter der Annahme, dass das elektrische Feld konstant ist, ergibt sich aus der Dicke der aktiven Schicht  $d$  und der angelegten Spannung  $U$  die Feldstärke  $E$  aus

$$E = \frac{d}{U}. \quad (4.10)$$

Wird desweiteren angenommen, dass die Ladungsträger in der aktiven Schicht homogen erzeugt werden, so benötigt ein Ladungsträger vom Ort der Erzeugung bis zu einer der Elektroden im Durchschnitt die halbe Weglänge verglichen mit einem Transit durch die gesamte Halbleiterschicht. Für die Transitzeit folgt daraus

$$t_{\text{tr}} = \frac{d^2}{2\mu U}. \quad (4.11)$$

Die an der aktiven Schicht einer organischen Fotodiode anliegende Spannung

ergibt sich aus der Addition der angelegten Vorspannung  $U_{\text{bias}}$  und der durch die verschiedenen Austrittsarbeiten der Elektroden verursachten eingebauten Spannung  $U_{\text{builtin}}$ , woraus Gleichung 4.12 folgt

$$t_{tr} = \frac{d^2}{2\mu(U_{\text{bias}} + U_{\text{builtin}})}. \quad (4.12)$$

Diese Transitzeit wird nur für eine der beiden Ladungsträgersorten verwendet. Allerdings sind bei organischen Halbleitern die Mobilitäten für Elektronen und Löcher meist um Größenordnungen verschieden, weshalb die langsamere Ladungsträgersorte für die vereinfachte Betrachtung der transienten Stromdichte hier vernachlässigt wird.

Die Kombination der Abfallzeiten durch die RC-Konstante und die Transitzeit in Gleichung 4.13 ergibt genähert die gesuchte Abfallzeit  $t_{90-10}$  [141]

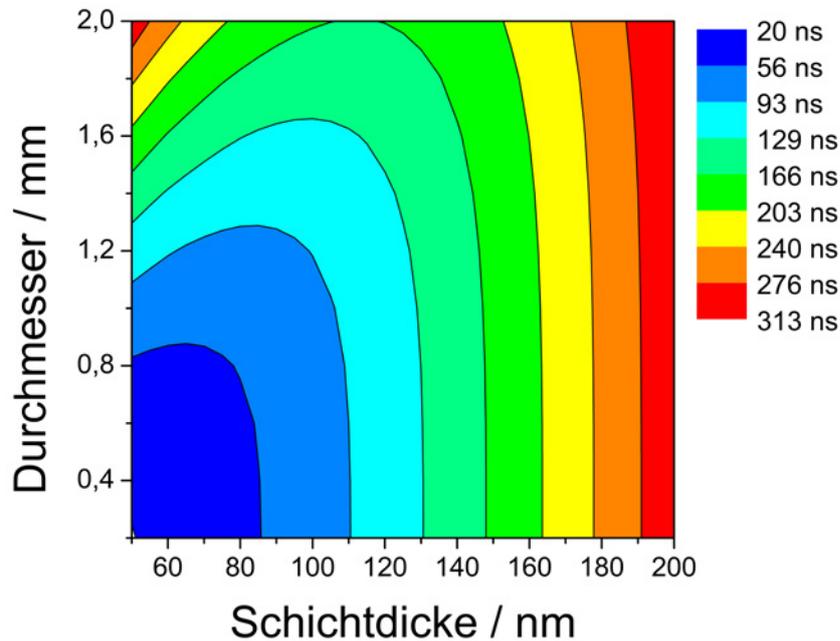
$$t_{90-10} = \sqrt{t_{tr}^2 + t_{RC}^2}. \quad (4.13)$$

Kürzere Abfallzeiten sind in erster Linie durch eine hohe Rekombination der Ladungsträger in der aktiven Schicht erreichbar. Allerdings führt dies direkt zu einer Reduktion der Quanteneffizienz, da die rekombinierten Ladungsträger nicht mehr zum Fotostrom beitragen und für die Messaufgabe verloren gehen.

In Abbildung 4.11 ist die simulierte Abhängigkeit der Abfallzeit vom Durchmesser und der Schichtdicke einer organischen Fotodiode basierend auf der Gleichung 4.13 für eine Vorspannung von  $-1\text{ V}$  dargestellt. Es wird deutlich, dass für einen gegebenen Diodendurchmesser ein Minimum der Abfallzeit für eine bestimmte Schichtdicke gefunden werden kann.

### 4.3.3 Ergebnisse der transienten Fotostrommessungen

Im Folgenden wird die Schichtdickenabhängigkeit des transienten Fotostroms bei verschiedenen Vorspannungen und Pulsleistungsdichten untersucht. Die Pulsleistungsdichte ergibt sich aus der gemessenen Dauerstrichleistungsdichte und ist bezogen auf einen  $1\text{ ns}$  langen Rechteckimpuls. Es werden Fotodioden bei 4 Laserleistungsdichten vermessen, die jeweils um etwa eine Zehnerpotenz auseinander liegen ( $6,6 \cdot 10^{10}\text{ W/m}^2$ ,  $6,5 \cdot 10^{11}\text{ W/m}^2$ ,  $7,0 \cdot 10^{12}\text{ W/m}^2$  und  $6,1 \cdot 10^{13}\text{ W/m}^2$ ). Bei der Messung der transienten Fotostromantworten wird bei jeder Laserleistungsdichte die Vorspannung zwischen den Werten  $0\text{ V}$ ,  $-1\text{ V}$ ,  $-3\text{ V}$  und  $-5\text{ V}$  variiert. Hieraus ergeben sich für jede Fotodiode insgesamt 16



**Abb. 4.11:** Modellierung der Abhängigkeit der Abfallzeit des Fotostroms von der Schichtdicke und dem Fotodiodendurchmesser für eine Vorspannung von  $-1\text{ V}$ .

verschiedene Impulsmessungen. Die Pulse sind über einen Messzeitraum von  $8\mu\text{s}$  aufgenommen, was zu einer minimalen Bandbreite von  $125\text{ kHz}$  führt.

### Laserpulsenergie- und Spannungsabhängigkeit der Kurvenform

Die Impulsantwort für eine bestimmte Schichtdicke ist im Wesentlichen abhängig von der Vorspannung und der Pulsleistungsdichte. Im Folgenden soll der Einfluss der Pulsleistungsdichte näher betrachtet werden.

Der Einfluss der Laserpulsleistungsdichte auf den transienten Fotostrom wird in Abbildung 4.12 dargestellt. Aufgetragen ist der Fotostrom von organischen Fotodioden mit aktiven Schichtdicken von  $65\text{ nm}$  und  $165\text{ nm}$  in Abhängigkeit der Zeit für Pulsleistungsdichten von  $6,6 \cdot 10^{10}\text{ W/m}^2$  bis  $6,1 \cdot 10^{13}\text{ W/m}^2$  bei Vorspannungen von  $0\text{ V}$  und  $-5\text{ V}$ . Die Fotostromverläufe für die zwei kleinsten Pulsleistungsdichten  $6,6 \cdot 10^{10}\text{ W/m}^2$  und  $6,5 \cdot 10^{11}\text{ W/m}^2$  weichen nur unwesentlich voneinander ab und lassen sich gut mit einem exponentiellen Abfall approximieren. Anders stellt sich dies für die beiden größten Energiedichten  $7,0 \cdot 10^{12}\text{ W/m}^2$  und  $6,1 \cdot 10^{13}\text{ W/m}^2$  dar. Für diese beiden Pulsleistungsdichten zeigt der Fotostromverlauf einen deutlich flacheren Abfall. Die Unterschiede

in den Fotostromverläufen spiegeln sich auch in den korrespondierenden Frequenzverläufen wieder, wie in Abbildung 4.13 dargestellt ist.

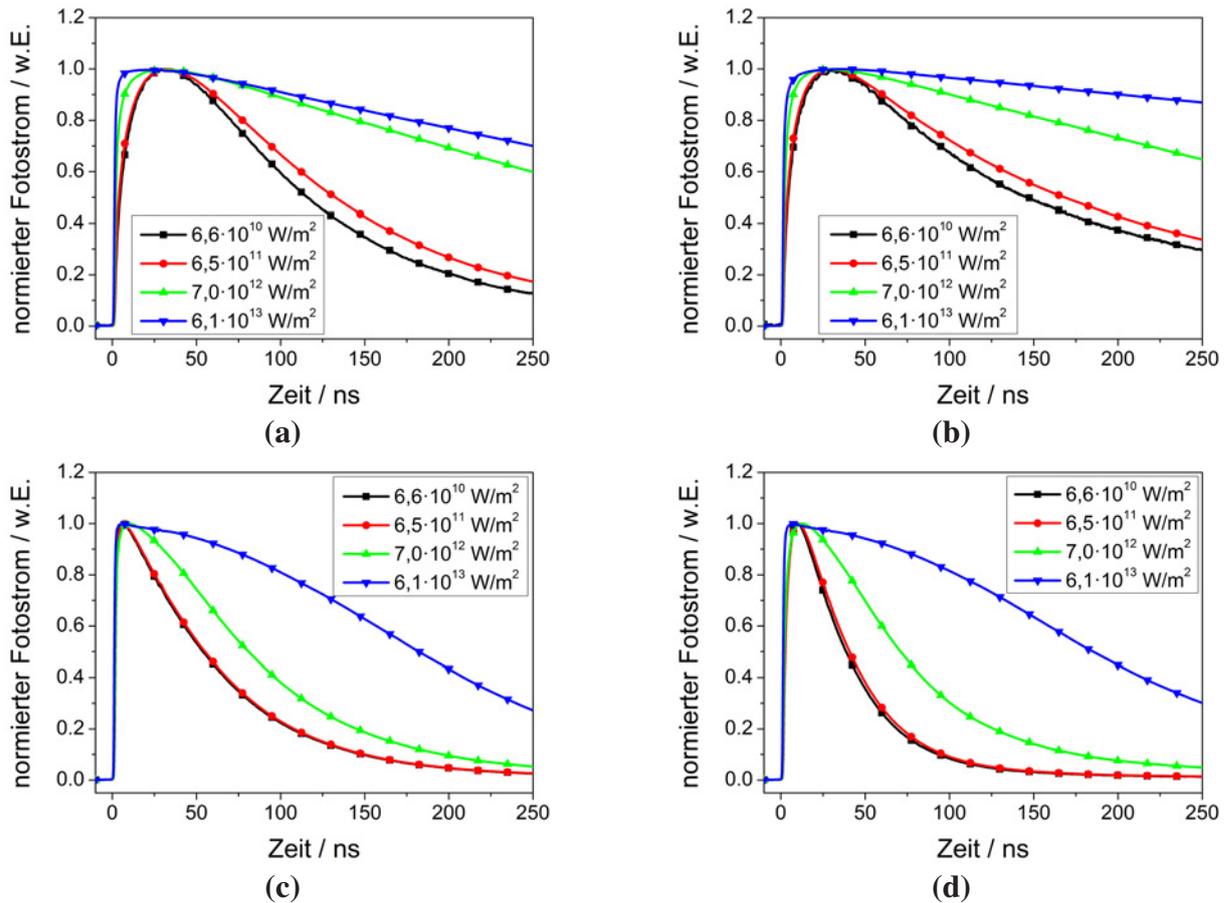
Der Fotostrom der Fotodiode wird durch die Messung des Spannungsabfalls über den Abschlusswiderstand  $R_L$  bestimmt. Die Vorspannung  $U_{\text{bias}}$  liegt über  $R_L$  und  $R_S$  an den Elektroden an und summiert sich mit der durch die Austrittsarbeiten der Elektroden verursachten Spannung  $U_{\text{builtin}}$  zur internen Spannung  $U_{\text{intern}}$ , die das elektrische Feld zur Extraktion von Ladungsträgern verursacht. Der durch den Fotostrom  $I_{\text{Foto}}$  verursachte Spannungsabfall verringert  $U_{\text{intern}}$  gemäß

$$U_{\text{intern}} = U_{\text{bias}} + U_{\text{builtin}} - (R_S + R_L)I_{\text{Foto}}. \quad (4.14)$$

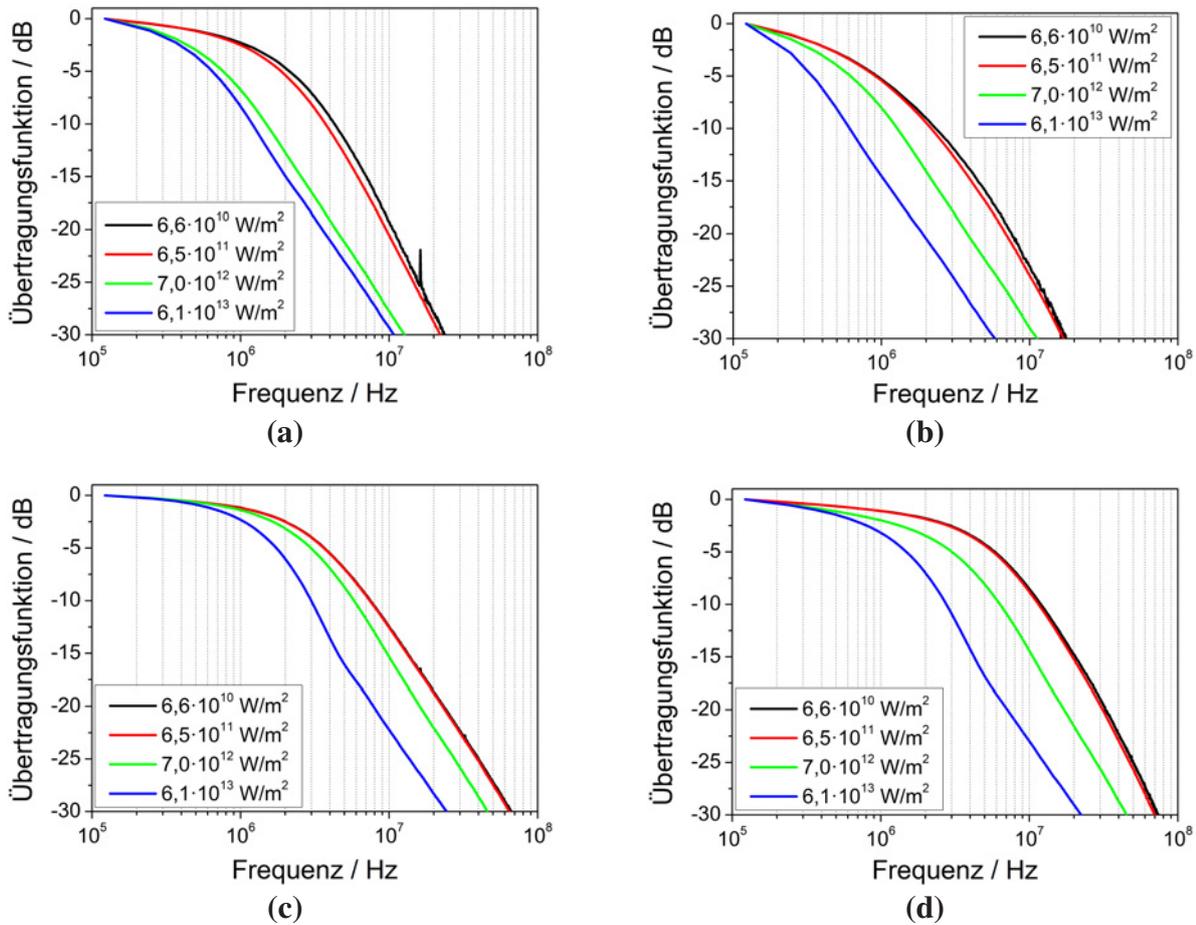
Für die an der aktiven Schicht anliegende Spannung  $U_{\text{intern}}$  kann der Spannungsabfall bei kleinen Laserpulsleistungsdichten und damit kleinen Fotoströmen vernachlässigt werden, weshalb der normierte Fotostromverlauf quasi identisch für verschiedene Energiedichten verläuft.

Bei hohen Einstrahlleistungen führt der Spannungsabfall zu einem starken Einbruch von  $U_{\text{intern}}$  durch den Spannungsabfall des Fotostroms an den Serienwiderständen. Hierdurch wird das elektrische Feld im Bauteil verringert, wodurch Ladungsträger langsamer zu den Elektroden driften. Daraus resultiert eine geringere Fotostromamplitude im Maximum, da die Ladungsträger länger im Bauteil verbleiben [140]. Für eine organische Fotodiode mit einer Schichtdicke von 165 nm soll dies exemplarisch betrachtet werden.

Bei einer angelegten Vorspannung von 0 V beträgt der Fotostrom  $I_{\text{Foto}}$  im Maximum der Kurve 5,1 mA, was zu einem Spannungsabfall von 0,33 V über die Reihenschaltung aus  $R_S$  und  $R_L$  führt. Die angelegte Vorspannung von 0 V in Kombination mit der eingebauten Spannung von ca.  $-0,7$  V führen dazu, dass die organische Fotodiode mit einer Vorspannung von ca.  $-0,4$  V betrieben wird. Ladungsträger werden entsprechend langsam aus dem Bauteil abtransportiert, was zu sehr langen Fotostromtransienten führt. Für die Vorspannung  $U_{\text{bias}}$  von  $-5$  V und die maximale Pulsleistungsdichte ergibt sich ein deutlich höherer Fotostrom  $I_{\text{Foto}}$ , im Maximum der Kurve von 63,9 mA, was zu einem Spannungsabfall von 4,15 V über die Reihenschaltung aus  $R_S$  und  $R_L$  führt. Von der ursprünglich angelegten Vorspannung  $U_{\text{bias}}$  von  $-5$  V sind also noch  $-0,85$  V effektiv am Bauteil verfügbar, die zusammen mit den ca.  $-0,7$  V der eingebauten Spannung  $U_{\text{builtin}}$  für die Extraktion von Ladungsträgern zur Verfügung stehen.



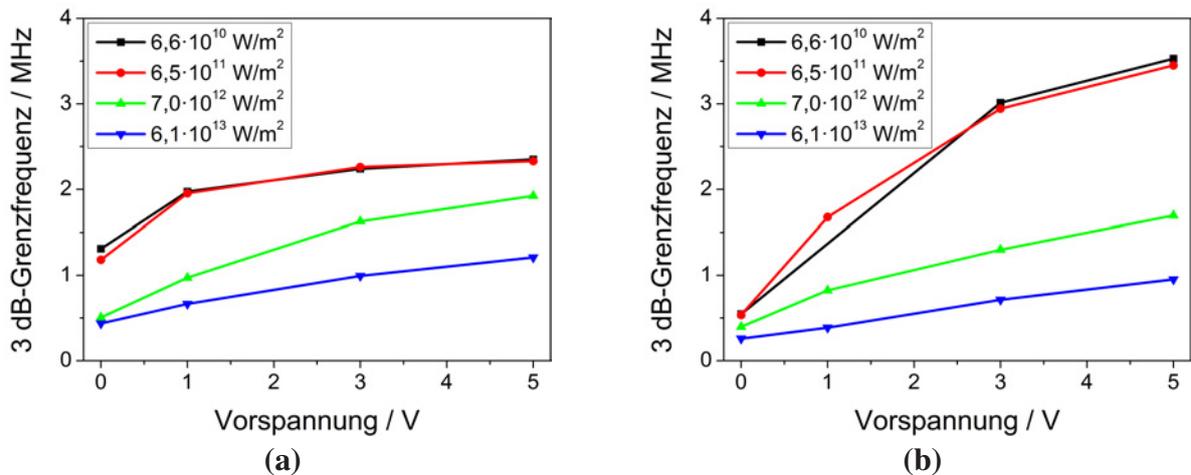
**Abb. 4.12:** Einfluss der Laserpulsleistungsdichte auf die Form der Fotostromtransienten bei Vorspannungen von 0V (a, b) und -5V (c, d), gezeigt für P3HT:PCBM-Schichtdicken von 65 nm (a, c) und 165 nm (b, d).



**Abb. 4.13:** Einfluss der Laserpulsleistungsdichte auf den Frequenzgang bei Vorspannungen von 0 V (a, b) und  $-5$  V (c, d) gezeigt für P3HT:PCBM-Schichtdicken von 65 nm (a, c) und 165 nm (b, d).

Die Frequenzverläufe der leistungsabhängigen Pulse zeigen für die zwei höchsten Leistungen einen starken Einbruch, wie in Abbildung 4.13 ersichtlich. Dieser Einbruch hat für alle Schichtdicken und Vorspannungen sein Maximum im Bereich zwischen 3 MHz und 10 MHz und wird für höherfrequente Anteile wieder kleiner.

Die 3 dB-Grenzfrequenz eines Fotodetektors beschreibt die Abschwächung des Signals um die Hälfte der ursprünglichen Amplitude. Wird die 3 dB-Grenzfrequenz für die untersuchten Pulsleistungsdichten und Vorspannungen für organische Fotodioden mit 65 nm und 165 nm P3HT:PCBM-Schichtdicke aufgetragen, so ergibt sich eine maximale Abschwächung der Grenzfrequenz



**Abb. 4.14:** Einfluss der Vorspannung und Laserpulsenergiedichte auf die 3-dB-Grenzfrequenz für eine P3HT:PCBM-Schichtdicke von 65 nm (a) und 165 nm (b). Für die zwei kleinsten Laserpulsenergiedichten sind die Grenzfrequenzen im Wesentlichen identisch.

um den Faktor 3 bzw. 4,2 bei Verwendung hoher Laserpulsenergiedichten, wie in Abbildung 4.14 gezeigt.

Für den Einsatz der Detektoren bei der maximalen Grenzfrequenz sollte eine Pulsleistungsdichte von  $6,5 \cdot 10^{11} \text{ W/m}^2$  nicht überschritten werden. Diese Resultate geben wichtige Hinweise für die korrekte Auslegung von schnellen Messsystemen mit organischen Fotodioden.

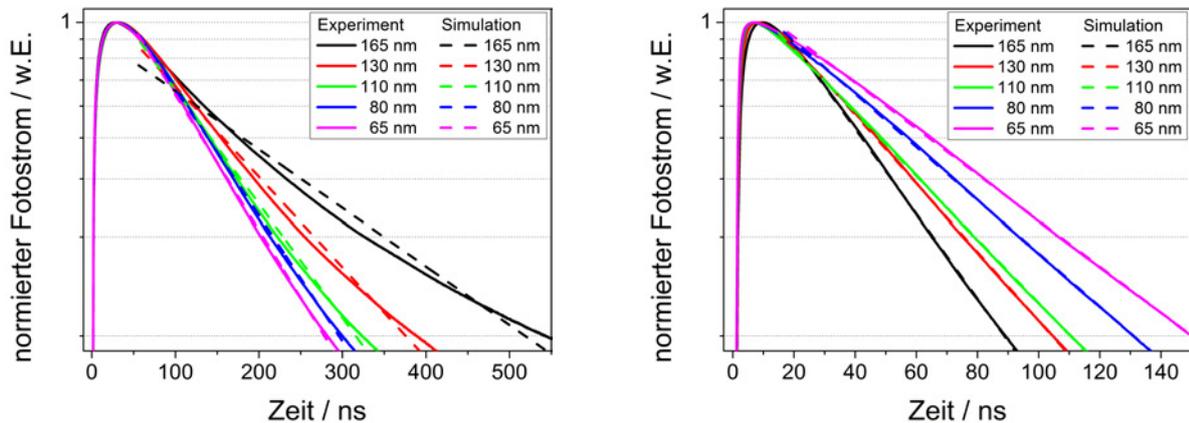
Da in den meisten Sensoranwendungen mit deutlich niedrigeren Leistungsdichten gearbeitet wird, werden im weiteren Verlauf der Arbeit nur Laserpulsenergiedichten von  $6,5 \cdot 10^{11} \text{ W/m}^2$  verwendet.

### Einfluss der Schichtdicke

Im folgenden Abschnitt wird der Einfluss der Schichtdicke auf den transienten Fotostrom und die resultierenden Abfallzeiten untersucht. Es wird ein Modell basierend auf der RC-Konstante und der Ladungsträgerlaufzeit vorgestellt, um die Abfallzeiten für unterschiedliche Bauteilgeometrien simulieren zu können.

**Fotostromtransienten** - In Abbildung 4.15 sind die transienten Fotoströme für verschiedene Schichtdicken bei konstanter Spannung und Laserpulsleistungsdichte aufgetragen. Es müssen im Wesentlichen zwei Grenzfälle betrachtet werden, die sich durch die angelegte Vorspannung unterscheiden.

Im Fall einer Vorspannung von 0 V zeigen die Fotostromtransienten für



(a) Transienter Fotostrom in semilogarithmischer Darstellung für eine Vorspannung von 0V.

(b) Transienter Fotostrom in semilogarithmischer Darstellung für eine Vorspannung von -5V.

**Abb. 4.15:** Einfluss der Schichtdicke auf den transienten Fotostrom bei einer Vorspannung von 0V und -5V. Die gestrichelten Geraden zeigen den Fit für einen exponentiellen Abfall, wie er durch ein RC-Glied verursacht wird, ausgehend vom Kurvenverlauf zwischen 90% auf 10% des Maximalstroms. Die Näherung des Abfalls über eine Exponentialfunktion zeigt für die Vorspannung von 0V große Abweichungen, während bei -5V eine fast perfekte Übereinstimmung gefunden werden kann.

kleine Schichtdicken einen schnelleren Abfall des Fotostroms. Es wird außerdem deutlich, dass sich die Kurven insbesondere für die dicken Schichten nicht gut mit einer einfachen Exponentialfunktion annähern lassen. Für eine Vorspannung von -5V ist ein komplett gegensätzliches Verhalten zu beobachten, hier fallen die Fotoströme der größeren Schichtdicken schneller ab. Die abfallende Flanke der Kurven lässt sich außerdem nahezu perfekt mit einer einfach-exponentiellen Funktion darstellen.

**Abfallzeiten** - Das transiente Verhalten der Fotodioden lässt sich über eine Abfallzeit definieren, wodurch ein Vergleich verschiedener Betriebsparameter vereinfacht wird und ein direkter Zusammenhang zur Anwendung als Fotodetektor in einem Messsystem hergestellt ist. Exemplarisch ist die Definition der Abfallzeit  $t_{90-10}$  in Abbildung 4.16 dargestellt.

In Abbildung 4.17 sind die experimentell ermittelten Abfallzeiten  $t_{90-10}$  für die Vorspannungen 0V, -1V, -3V und -5V für verschiedene Schichtdicken der P3HT:PCBM-Fotodioden dargestellt. Zusätzlich sind die mittels der Gleichungen 4.5, 4.6 und 4.8 berechneten Abfallzeiten aufgetragen.

Die Abfallzeiten für die Rückwärtsspannungen -3V und -5V nehmen mit steigender Schichtdicke ab, wie bereits anhand der Fotostromtransienten in Ab-

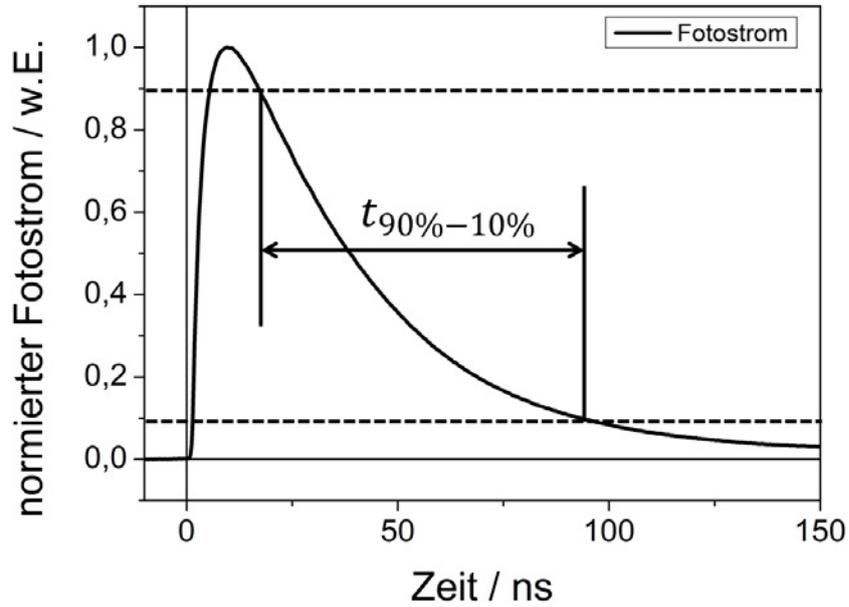


Abb. 4.16: Schematische Darstellung der Abfallzeit von 90% auf 10% des Maximalstroms.

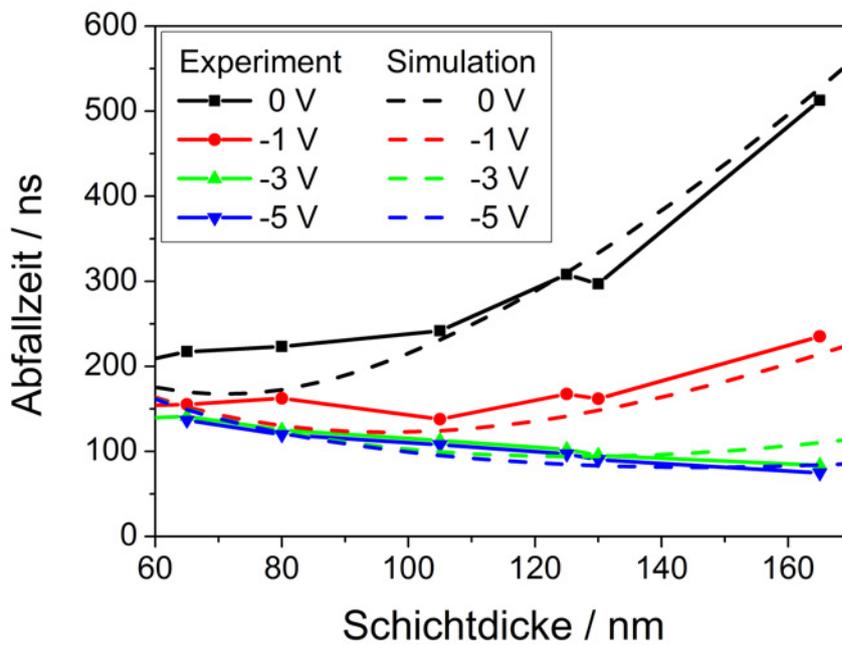


Abb. 4.17: Messwerte und Modellierung der Abhängigkeit der Abfallzeit von der Schichtdicke für verschiedene Vorspannungen.

**Tab. 4.1:** Parameter für die Simulation der Abfallzeiten

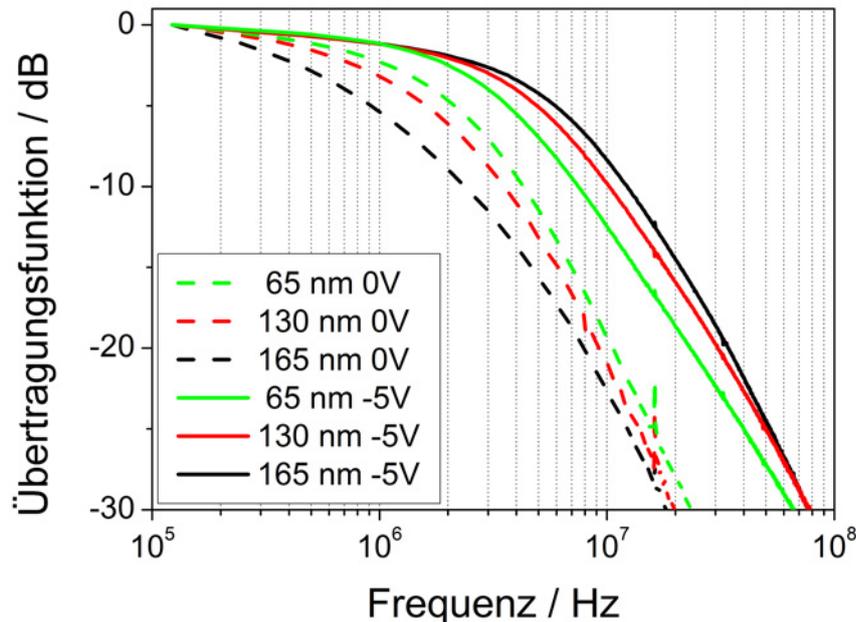
Parameter	Wert
Interne Spannung [V]	-0,65
Dielektrizitätskonstante [-]	3,8
Mobilität [ $\text{m}^2/\text{Vs}$ ]	$8 \cdot 10^{-8}$

bildung 4.15 deutlich wurde. Der Verlauf ist nahe dem berechneten RC Limit, die Schichtdickenabhängigkeit folgt also dem berechneten Tiefpassverhalten. Die Ladungsträgerextraktion wird hier im Wesentlichen durch die Entladung der geometrischen Kapazität der Diode über den Serienwiderstand bestimmt und führt damit zu dem beobachteten einfach-exponentiellen Abfall des Fotostroms.

Für die Vorspannung 0 V zeigen die untersuchten Fotodioden ein gegensätzliches Verhalten. Mit steigender Schichtdicke nimmt auch die Abfallzeit zu. Hier ist die Transitzeit der Ladungsträger durch die aktive Schicht der dominierende Faktor. Diese wird bestimmt durch die Dicke der aktiven Schicht  $d$ , der Mobilität der dominierenden Ladungsträgersorte  $\mu$  und der internen Spannung  $U_{\text{intern}}$  der Diode.

Mit den hier gezeigten Messwerten lässt sich auf Grundlage der in Tabelle 4.1 aufgeführten Parameter eine gute Annäherung erzielen. Die zugrundegelegte Dielektrizitätskonstante für P3HT:PCBM bewegt sich mit 3,8 im oberen Bereich der aus der Literatur bekannten Werte [142–144]. Die interne Spannung von  $-0,65\text{ V}$  entspricht dem für Aluminium [53] und PEDOT:PSS [109, 110, 145] durch die Differenz der Austrittsarbeiten verursachten Wert. Die Ladungsträgermobilität hängt bei organischen Materialien sowohl vom elektrischen Feld als auch der zugrunde liegenden Messmethode ab [146]. Für Transportmessungen, basierend auf Fotoströmen, sind Mobilitäten für P3HT:PCBM gemessen worden [147], die in der gleichen Größenordnung liegen, wie die in der Simulation verwendeten Werte.

Zusammenfassend konnte hier ein Modell gezeigt werden, welches die Optimierung der Abfallzeiten organischer Fotodioden in Abhängigkeit von der Schichtdicke und Vorspannung erlaubt. Während zur genauen Vorhersage der Fotostromtransienten numerische Simulationen notwendig sind [51], kann mit



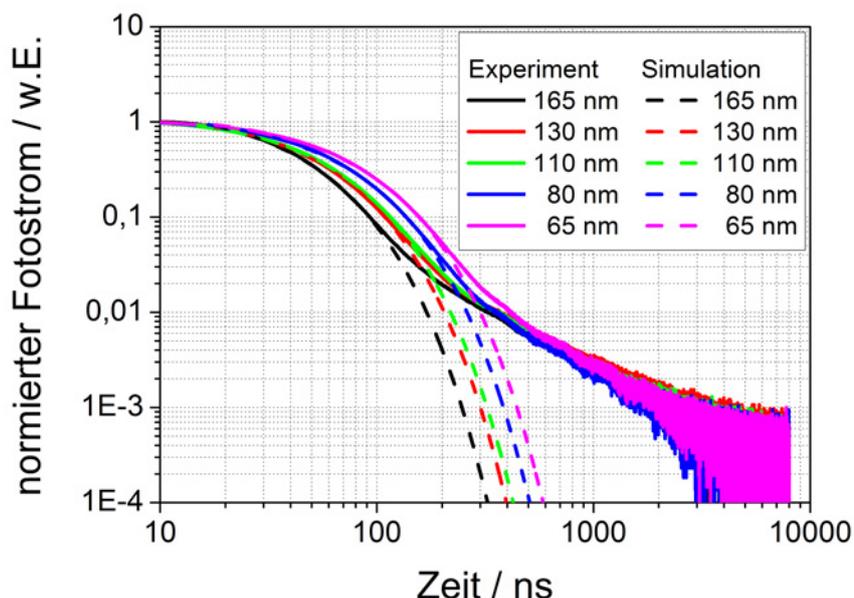
**Abb. 4.18:** Frequenzgang der Ausgangsleistung aufgetragen für die Schichtdicken 65 nm, 130 nm und 165 nm bei den Vorspannungen 0 V und  $-5$  V. Die Schichtdickenabhängigkeit für  $-5$  V und 0 V verläuft gegenläufig.

der hier gezeigten Modellierung mit wenigen Material- und Bauteilparametern die Anpassung der Fotodiode an eine Messaufgabe erreicht werden.

**Auswirkungen auf den Frequenzgang** - Die in Abbildung 4.18, für drei verschiedene Schichtdicken und die Vorspannungen 0 V und  $-5$  V aufgetragenen Frequenzgänge bestätigen das bereits bei den Abfallzeiten beobachtete Verhalten.

Bei 0 V sind die Fotodioden mit einer P3HT:PCBM-Schichtdicke von 165 nm über den gesamten Frequenzgang betrachtet langsamer als die dünneren Bauteile. Bei  $-5$  V ist dieser Trend umgekehrt und die dünnsten Bauteile mit 65 nm P3HT:PCBM sind am schnellsten. Für die dicken Schichtdicken ist der Gewinn an Bandbreite durch das Anlegen einer Vorspannung deutlich höher als für die dünnen Bauteile.

Die 3 dB-Grenzfrequenz für eine Schichtdicke von 165 nm steigt von 520 kHz bei 0 V auf 5,3 MHz bei  $-5$  V. Für die Schichtdicke 65 nm ist hingegen nur ein Anstieg von 1,3 MHz auf 2,3 MHz zu beobachten. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die Vorspannung keinen Einfluss auf die resultierende RC-Konstante hat, wie in Gleichung 4.8 ersichtlich. Bei dünnen Fotodioden überwiegt der Einfluss der RC-Konstante auf die frequenzabhängigen Eigenschaften, weshalb



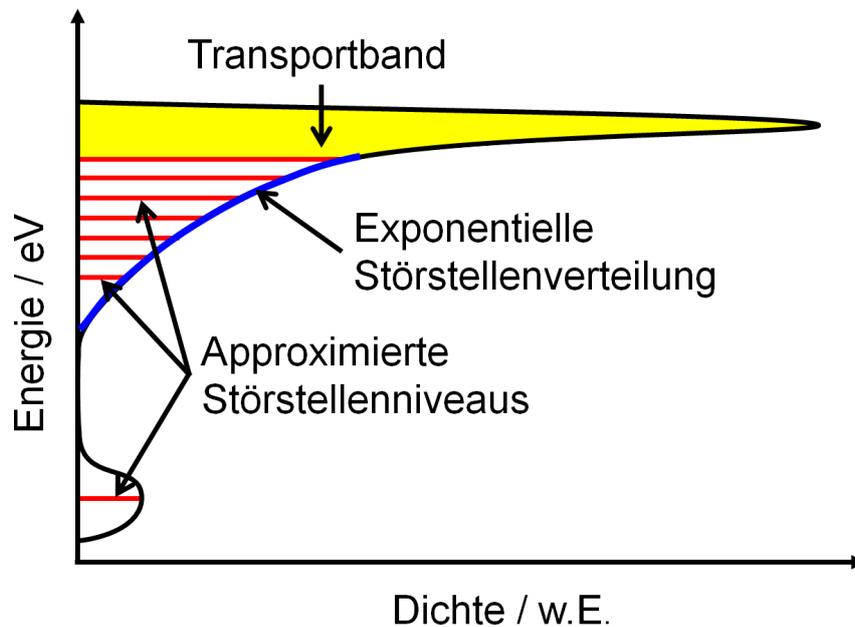
**Abb. 4.19:** Einfluss der Schichtdicke auf den transienten Fotostrom bei einer Vorspannung von  $-5\text{ V}$ , betrachtet in doppellogarithmischer Darstellung. Die gestrichelten Kurven zeigen den Fit für einen exponentiellen Abfall, wie er durch ein RC-Glied verursacht wird, ausgehend vom Kurvenverlauf zwischen 90 % auf 10 % des Maximalstroms. Deutlich erkennbar ist die starke Abweichung vom RC-dominierten Verlauf bereits nach 200 ns.

eine Erhöhung der Vorspannung hier nur zu einer geringen Erhöhung der 3 dB-Grenzfrequenz führt.

**Fotostromantwort jenseits von 250 ns** - Während der Beginn der Fotostromtransienten von RC-limitiertem Strom und Beweglichkeit der Ladungsträger durch Drift bzw. Diffusion dominiert wird, ist zu einem späteren Zeitpunkt ein Abflachen des Verlaufs der Fotoströme zu beobachten, welches mit Modellen, die nur auf Drift- und Diffusionsprozessen von Ladungsträgern basieren, nicht erklärt werden kann. Diese Abweichung wird durch die Abgabe von Ladungsträgern aus Störstellen verursacht und führt zu einem Stromfluss, der auch nach mehreren Mikrosekunden nicht vollständig abklingt. Das Vorhandensein von Störstellen in organischen Halbleitermaterialien hat einen Einfluss auf die elektrischen Eigenschaften organischer Solarzellen und Fotodioden [148].

Besonders deutlich wird dies bei der Auftragung der zeitabhängigen Ströme in doppellogarithmischer Darstellung, wie in Abbildung 4.19 für eine Vorspannung von  $-5\text{ V}$  gezeigt ist. Der Fotostrom ist bis 250 ns RC-limitiert, während danach ein von der Schichtdicke unabhängiger Strom gemessen wird.

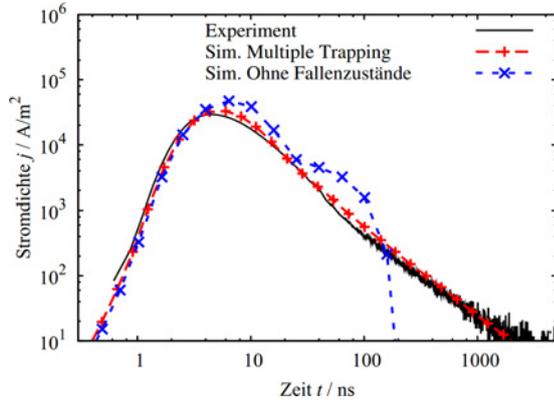
Dieses Verhalten zeigt den zusätzlichen Einfluss von Störstellen auf die



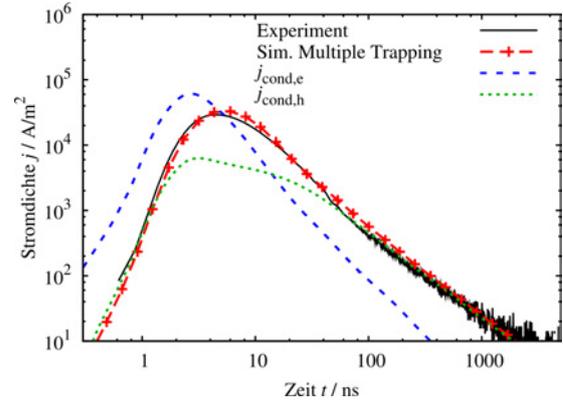
**Abb. 4.20:** Schematische Darstellung der Störstellendichte für Elektronen im organischen Halbleiter. Die Zustandsdichte fällt mit sinkender Störstellenenergie exponentiell ab. Neben dem monoton abfallenden Störstellenverlauf wird außerdem ein weiteres, tiefliegendes Störstellenniveau angenommen, welches durch strukturelle Defekte im Material verursacht wird.

Extraktion der Ströme. Im Rahmen der Doktorarbeit von Nico Christ wurden hierzu numerische Drift-Diffusionssimulationen durchgeführt, die den Verlauf des transienten Fotostroms durch Modellierung einer Störstellenverteilung für Elektronen und Löcher erklären. Dabei wird die kontinuierliche Verteilung der Störstellenniveaus durch 9 diskrete Störstellenenergien approximiert, wie in Abbildung 4.20 dargestellt. Im LUMO-Transportband befinden sich, gaußverteilt, die elektronischen Zustände ohne Störstellen. Für niedrigere Energien enthält das Material Störstellen, die exponentiell verteilt angenommen werden [149–151]. Hinzu kommt außerdem ein diskretes Störstellenband, welches durch chemische Defekte verursacht wird [152].

Im verwendeten Modell wird für die eigentlichen Transportzustände eine höhere effektive Beweglichkeit angenommen als für das einfache Drift-Diffusionsmodell. Ausgehend von der Energie des LUMO oder HOMO wird davon ausgegangen, dass Zustände mit einem Abstand von mehr als  $E_0 = k_B T$  vom Transportband Ladungsträger einfangen können, da in diesem Fall die thermisch zugeführte Energie nicht für eine sofortige Befreiung des Ladungsträgers ausreicht. Ladungsträger, die mit der Rate  $R_{t_e,h}^i$  in eine



(a) Vergleich der Simulation mit und ohne Fallenzustände mit den experimentellen Daten.



(b) Anteil der Elektronen- und Löcherströme am Gesamtstrom sowie Vergleich mit den experimentellen Daten.

**Abb. 4.21:** Simulationsergebnisse und Vergleich mit dem Experiment für eine Fotodiode mit einer P3HT:PCBM-Schichtdicke von 185 nm bei einer Vorspannung von  $-5$  V.

der Stufen der diskreten Störstellenverteilung mit der Energie  $E_{S_{e,h}}^i$  fallen, werden dort als gebunden und unbeweglich angenommen. Die Dichte der diskreten Störstellenzustände  $N_{\text{Störstelle}_{e,h}}$  bei der Energie  $E_{S_{e,h}}$  wird über die lineare Interpolation der als exponentiell angenommenen Störstellenverteilung durchgeführt

$$N_{\text{Störstelle}_{e,h}}(E_{S_{e,h}}) = \frac{N_{\text{gesamt}_{e,h}}}{E_{S_{e,h}}} \exp\left[-\frac{E_{S_{e,h}} - E_0}{E_{S_{e,h}}}\right]. \quad (4.15)$$

Es geht dabei außerdem die Gesamtdichte der Störstellen  $N_{\text{gesamt}_{e,h}}$  sowie die charakteristische Energie  $E_{S_{e,h}}^i$ , die den Verlauf der exponentiellen Störstellenverteilung beschreibt, mit ein.

Die Trappingrate für ein diskretes,  $i$ -tes Störstellenniveau mit der Energie  $E_{S_{e,h}}^i$  ergibt sich aus

$$R_{t_{e,h}}^i = r_{e,h}(n_{e,h}(N_{\text{Störstelle}_{e,h}}^i - n_{S_{e,h}}^i)). \quad (4.16)$$

Analog ist die zugehörige Detrappingrate durch

$$R_{d_{e,h}}^i = r_{e,h}(n_{S_{e,h}}^i(N - n_{e,h})\exp(-\frac{E_{S_{e,h}}^i}{k_B T})) \quad (4.17)$$

gegeben. Die Dichte der Transportzustände ist  $N$ , die Elektronen- bzw. Löcherdichten sind  $n_{e,h}$ , die Dichten der im  $i$ -ten Störstellenniveau gefangenen

**Tab. 4.2:** Liste der in der numerischen Simulation verwendeten Parameter [51].

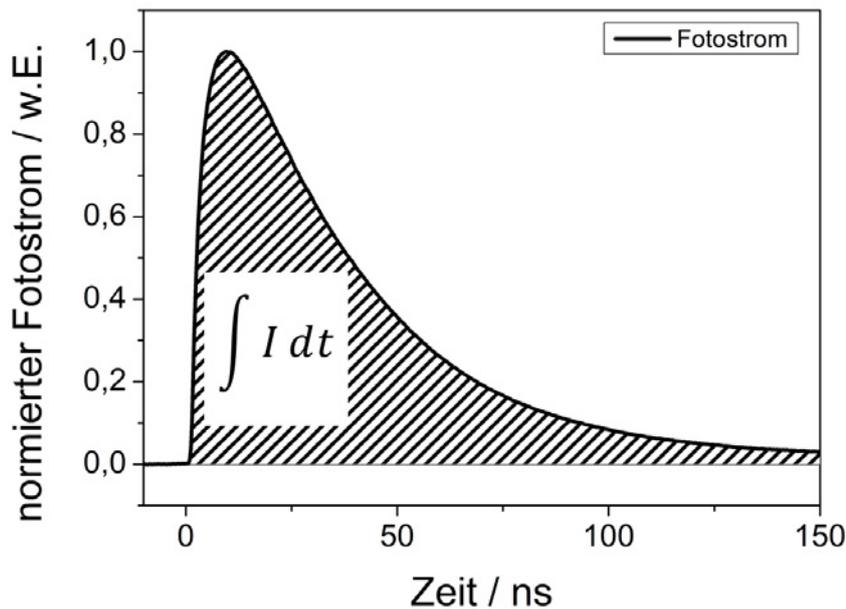
Parameter	Variable	Wert
Elektronenmobilität im HOMO [ $\text{m}^2/\text{Vs}$ ]	$\mu_e$	$7,0 \cdot 10^{-7}$
Lochmobilität im LUMO [ $\text{m}^2/\text{Vs}$ ]	$\mu_h$	$4,3 \cdot 10^{-8}$
Dichte der Störstellen im Akzeptor [ $\text{m}^{-3}$ ]	$N_{\text{Störstelle}_e}$	$4,3 \cdot 10^{24}$
Dichte der Störstellen im Donator [ $\text{m}^{-3}$ ]	$N_{\text{Störstelle}_h}$	$4,1 \cdot 10^{24}$
Charakteristische Energie Elektronen [meV]	$E_{T_e}$	45
Charakteristische Energie Löcher [meV]	$E_{T_h}$	75
Ratenkoeffizient Elektronen [ $\text{m}^3/\text{s}$ ]	$r_e$	$5,0 \cdot 10^{-16}$
Ratenkoeffizient Löcher [ $\text{m}^3/\text{s}$ ]	$r_h$	$3,8 \cdot 10^{-17}$

Ladungsträger sind  $n_{\text{se,h}}^i$  und  $N_{\text{Störstelle}_{e,h}}^i$  beschreibt die Dichte der Zustände im  $i$ -ten Störstellenniveau. Die Ratenkoeffizienten  $r_{e,h}$  müssen für ein Bauteil im thermischen Gleichgewicht für Trapping und Detrapping gleich sein, um der Boltzmann-Verteilung zu genügen.

Da die genauen Dichten und Energien der Störstellen nicht bekannt sind, werden diese durch Fitten an die experimentellen Ergebnisse ermittelt. Mit dem gezeigten Modell und den in Tabelle 4.2 aufgelisteten Werten ergibt sich eine hervorragende Anpassung an die experimentellen Daten, wie in Abbildung 4.21 gezeigt. Diese Untersuchungen wurden außerdem für verschiedene Bauteildurchmesser, Laserpulsenergiedichten und Vorspannungen durchgeführt, hierzu sei auf Christ et al. [51] verwiesen.

## Quanteneffizienz

Die Quanteneffizienz ist neben der Impulsantwort für die Anwendung von Fotodioden als Fotosensor eine bedeutende Kenngröße. Hier sollen die Quanteneffizienzen von Fotodioden mit verschiedenen Schichtdicken miteinander verglichen werden. Im Rahmen der zeitaufgelösten Messungen wird die externe Quanteneffizienz der untersuchten Fotodioden durch die Integration des Foto-



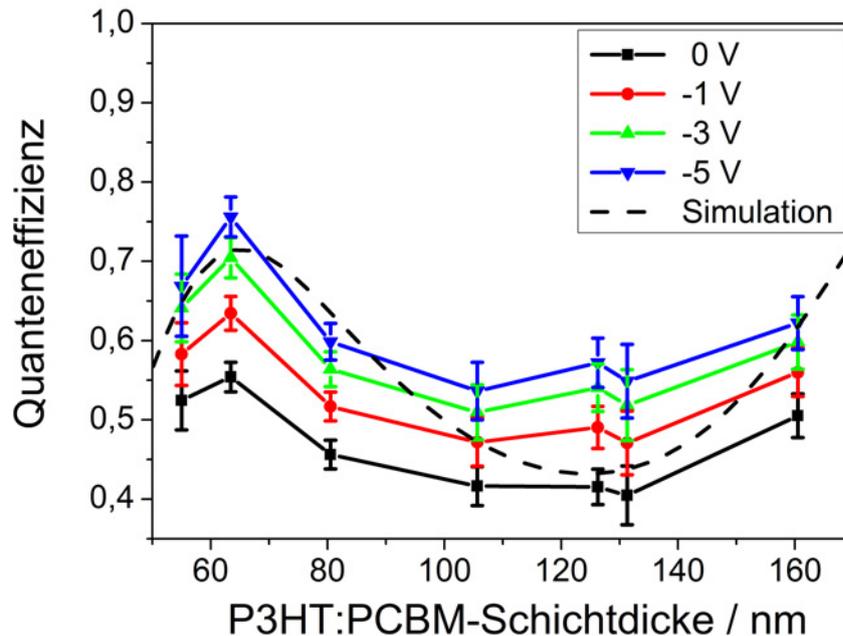
**Abb. 4.22:** Die Quanteneffizienz ergibt sich aus der eingestrahlenen Pulsenergie und dem Integral über den Fotostromtransienten.

stromes über die Zeit bestimmt, wie in Abbildung 4.22 veranschaulicht. Dies ergibt die Anzahl der erzeugten Ladungsträger, welche mit der über die eingestrahlte Laserleistung ermittelten Anzahl der auftreffenden Photonen zur externen Quanteneffizienz verrechnet werden

$$EQE(\lambda) = \frac{N_e}{N_v(\lambda)} = \frac{\int I dt}{Q_{\text{Laser}} \lambda} \frac{hc}{q}. \quad (4.18)$$

Das maximale Messintervall der elektrischen Messung beträgt  $8 \mu\text{s}$ , deshalb sind alle Ladungsträger, die erst danach das Bauteil verlassen, für das Fotostromintegral verloren und werden nicht berücksichtigt. Allerdings ist die Auswirkung auf die Bestimmung der Quanteneffizienz gering, wie aus Abbildung 4.19 ersichtlich wird, da sowohl die Fotostromtransienten für  $0 \text{ V}$  als auch für  $-5 \text{ V}$  bei der Zeit  $8 \mu\text{s}$  bereits auf einen Wert von etwa  $0,5\%$  vom Maximum abgesunken sind.

Mittels einer optischen Simulation, basierend auf der Transfermatrixmethode, wird die relative Anzahl der in der P3HT:PCBM-Schicht absorbierten Photonen bestimmt. Dies ergibt die maximal mögliche externe Quanteneffizienz unter der Annahme vernachlässigbarer Ladungsträgerverluste. Die Berechnungen basieren dabei auf den  $n$ - und  $k$ -Werten für P3HT:PCBM, die aus der Literatur bekannt sind [153].

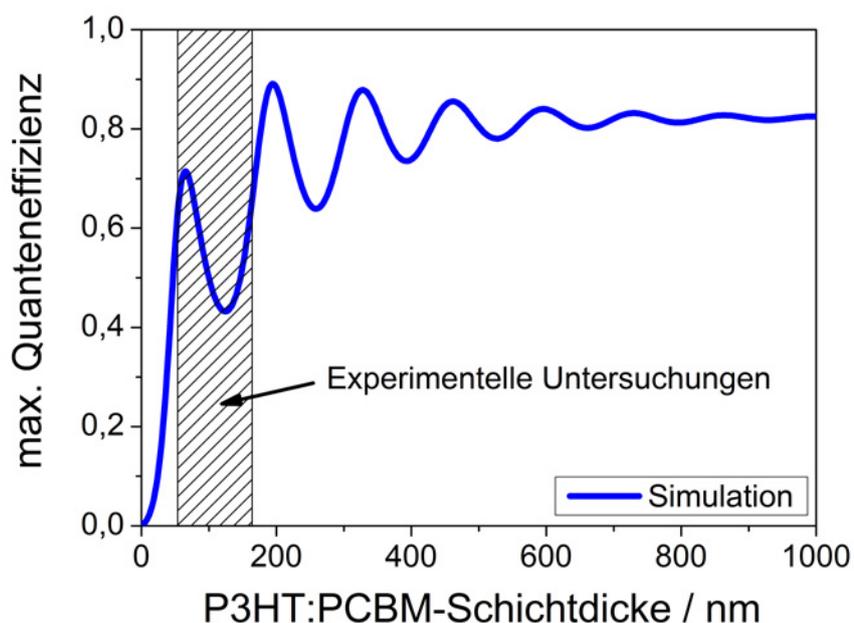


**Abb. 4.23:** Vergleich der gemessenen Puls-Quanteneffizienz mit der simulierten Quanteneffizienz. Die gemessenen Quanteneffizienzen folgen qualitativ dem errechneten Verlauf.

Der Verlauf der Quanteneffizienzen der untersuchten Fotodioden ist klar von der P3HT:PCBM-Schichtdicke dominiert. Wie bereits bei organischen Solarzellen gezeigt [137, 154–156] führen Interferenzeffekte zu einem ortsabhängigen Generierungsprofil von Exzitonen in der aktiven Schicht. Das Integral des Generierungsprofils über die aktive Schicht führt zur Gesamtzahl der im Bauteil generierten Exzitonen und damit, abzüglich der Verluste bei der Exzitonentrennung, der Ladungsträger. Daraus ergibt sich eine Abhängigkeit des Fotostromintegrals mit der Schichtdicke.

Für die hier untersuchten Schichtdicken von 55 nm bis 165 nm zeigt sich die Ausprägung eines Maximums bei 65 nm sowie ein flaches Minimum im Bereich zwischen 110 nm und 130 nm über alle Vorspannungen, wie in Abbildung 4.23 dargestellt. Die maximal erreichte Quanteneffizienz beträgt 76 % und wird bei einer Vorspannung von  $-5$  V erreicht. Das Minimum der Quanteneffizienz von 41 % tritt bei einer Vorspannung von 0 V und 130 nm auf.

Die Quanteneffizienz steigt mit der angelegten Vorspannung. Ein hohes elektrisches Feld führt zu einer schnelleren Extraktion der Ladungsträger, wie bereits in den vorigen Untersuchungen in Abbildung 4.17 gezeigt. Dadurch bekommen die Ladungsträger weniger Gelegenheit zur Rekombination, wobei hierbei eine Vielzahl an Rekombinationsprozessen eine Rolle spielen können.



**Abb. 4.24:** Simulierte Quanteneffizienz in Abhängigkeit der P3HT:PCBM-Schichtdicke. Dargestellt ist der Bereich der Schichtdicken, für den Experimente gemacht wurden.

So sind die monomolekulare Rekombination durch das Einfangen von Ladungsträgern an Störstellen [157, 158], die bimolekulare Rekombination freier Ladungsträger [159, 160] oder die ineffiziente Trennung der Ladungstransfer-Zustände an den Donator-Akzeptor-Grenzflächen [161, 162] mögliche Verlustprozesse, die vom elektrischen Feld im Bauteil abhängen. Außerdem führt das hohe elektrische Feld dazu, dass die Ladungsträger, die in der Nähe der Elektroden erzeugt werden, durch das stärkere Feld eine geringere Wahrscheinlichkeit aufweisen, in Richtung der Elektrode zu diffundieren und damit in eine ungewünschte Richtung zu laufen [163]. Die genaue Rolle und der Anteil der verschiedenen Rekombinationsprozesse ist bisher noch nicht geklärt und wird im Bereich der organischen Solarzellen kontrovers diskutiert [164, 165].

Ein Vergleich der simulierten mit der gemessenen externen Quanteneffizienz zeigt eine hervorragende Übereinstimmung. Dies weist darauf hin, dass die morphologischen Änderungen durch die verschiedenen Prozessbedingungen für dünne und dicke P3HT:PCBM-Schichten eine untergeordnete Rolle für die Quanteneffizienz spielen. Das in der Simulation deutlich ausgeprägte Minimum zeigt sich in den Experimenten weniger ausgeprägt, was auf leicht abweichende optische Materialparameter zurückzuführen ist.

Ein Vergleich mit Simulationsergebnissen für größere Schichtdicken in

Abbildung 4.24 zeigt, dass aus Sicht der Quanteneffizienz bei einer Wellenlänge von 532 nm ein Maximum bei 190 nm Schichtdicke zu erwarten ist, was in zukünftigen Experimenten Berücksichtigung finden sollte.

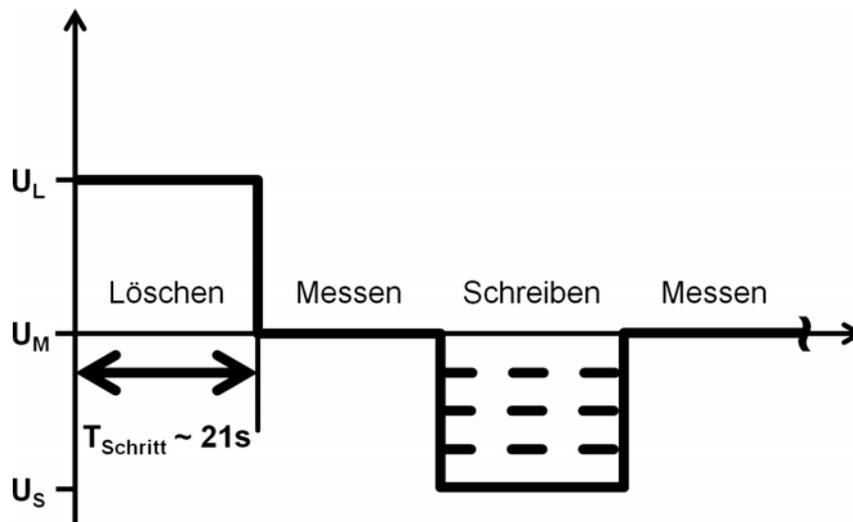
## 4.4 Degradation und transienter Fotostrom

Die Degradation von organischen Halbleitern ist eine der zentralen Herausforderungen für die Kommerzialisierung organischer Elektronik [166]. Organische Solarzellen und Fotodioden zeigen eine starke Veränderung der Bauteilcharakteristika, insbesondere unter dem Einfluss von Wasser und/oder Sauerstoff [167, 168] aber auch durch die Einwirkung von Licht [169] und Temperatur [170]. Untersucht wird hier der Einfluss der Degradation auf die transienten Fotoströme von Fotodioden mit einer aktiven Schicht aus P3HT:PCBM.

Degradierte Bauteile weisen einen starken Speichereffekt in Abhängigkeit von der vor der Messung angelegten Vorspannung auf. Dieser Effekt ist nur unter Beleuchtung beobachtbar und resultiert in einer starken Veränderung der Fotostromtransienten bis hin zur Umkehr der Polarität. Durch den Einsatz verschiedener Anodenmaterialien werden Einflüsse auf das Degradationsverhalten untersucht und Rückschlüsse auf die Degradationsmechanismen getroffen.

### 4.4.1 Messprinzip und Probenlayout

Zur Messung des Speichereffekts wird das in Kapitel 4.2 eingeführte Messsystem verwendet. Da das Verhalten der degradierten Bauteile eine Speicherfunktion darstellt, sind die Phasen in Lösch-, Schreib- und Messschritte unterteilt. Dabei wird für jeden Spannungswert die Impulsform unter Beleuchtung mit dem Oszilloskop aufgezeichnet. Als Messablauf wird eine Abfolge von Vorspannungen an das Bauteil angelegt, die aus 4 Schritten mit jeweils 21 s Dauer besteht, wie in Abbildung 4.25 dargestellt. Jeder Messablauf findet unter Laserbestrahlung statt und beginnt mit einem Löschschrift, bei dem das Bauteil mit einer positiven Vorspannung von +3 V, der Löschspannung, betrieben wird. Das Löschen wird daraufhin mit einem Messschritt bei einer Vorspannung von 0 V überprüft. Der darauffolgende Schreibschritt findet bei negativen Schreibspannungen zwischen 0 V und -5 V statt. Danach folgt ein weiterer Messschritt bei der Messspannung 0 V. Der Messablauf für alle Vorspannungen von 0 V bis -5 V dauert 21 min, was bei der Betrachtung schnell ablaufender Änderungen beachtet werden muss.



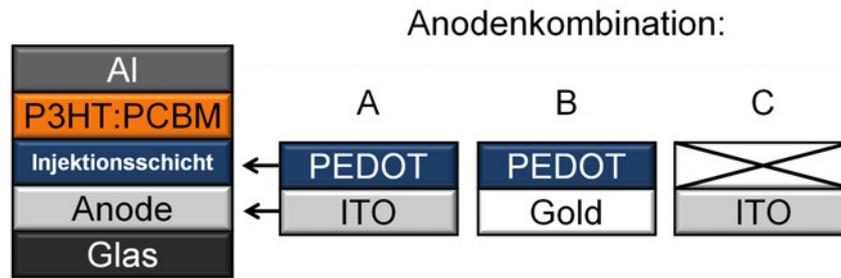
**Abb. 4.25:** Messablauf: Im Löschschrift wird die Fotodiode durch das Anlegen einer positiven Spannung in den Ausgangszustand zurückgesetzt. Die Kontrolle der Löschung erfolgt im nächsten Schritt. Im Schreibschritt werden verschiedene negative Spannungen angelegt, deren Wirkung in einem weiteren Messschritt überprüft wird.

Für die Betrachtung der Degradation werden Untersuchungen in drei verschiedenen Umgebungen, trockenem Stickstoff, mit Wasser gesättigtem Stickstoff und Umgebungsluft, vorgenommen. Da alle Untersuchungen in einem klimatisierten Labor durchgeführt wurden, sind die Temperatur und die relative Luftfeuchte im Messzeitraum konstant.

Zur Überprüfung der hier untersuchten Effekte werden neben Bauteilen mit ITO/PEDOT:PSS-Anode (Schichtstapel A) außerdem noch Au/PEDOT:PSS (Schichtstapel B) und nur ITO (Schichtstapel C) als Anodenmaterialien getestet, wie in Abbildung 4.26 dargestellt. Alle Bauteile werden wie in Kapitel 4.1 beschrieben mit einer 170 nm dicken P3HT:PCBM-Schicht hergestellt und mit einer 100 nm dicken Aluminiumschicht bedampft. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, den Einfluss von PEDOT:PSS im Zusammenspiel mit ITO zu untersuchen und insbesondere Effekte zu erkennen, die nur durch die Kombination beider Materialien entstehen.

#### 4.4.2 Degradationsverhalten mit ITO/PEDOT:PSS-Anoden

Eine typische Messkurve eines Bauteils mit PEDOT:PSS auf ITO (Anodenkombination A) wie in Abbildung 4.27 zeigt die Pulsform nach einer dreitägigen Degradation an Umgebungsluft und dem Anlegen verschiedener Schreibspan-

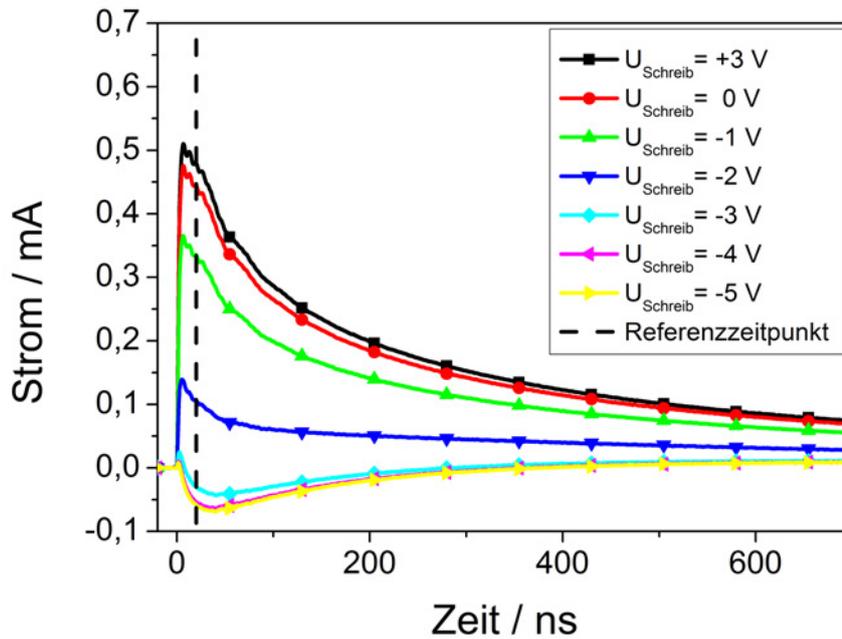


**Abb. 4.26:** Darstellung der verschiedenen Schichtstapel, die im Rahmen der Degradationsmessungen betrachtet werden.

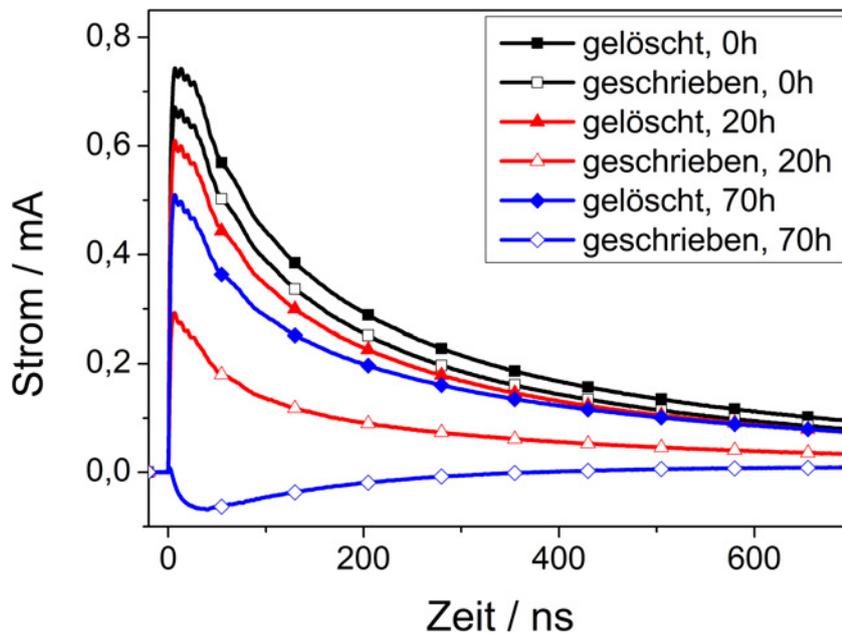
nungen. Der Spitzenstrom der transienten Messung ist maßgeblich von der vorher anliegenden Schreibspannung abhängig. Für eine Schreibspannung von 0 V ist kein signifikanter Unterschied zwischen dem gelöschten Zustand und dem beschriebenen Zustand erkennbar, die Differenz beträgt  $35 \mu\text{A}$  bzw. 8%. Mit geringerer Schreibspannung allerdings sinkt der Spitzenstrom ab und wird unterhalb einer Schreibspannung von  $-3 \text{ V}$  negativ. Diese Abhängigkeit von der Ladespannung kann auch für wiederholte Messzyklen mit einer Messspannung von 0 V beobachtet werden, es zeigt sich ein langlebiger Effekt, der für mindestens 210 s anhält.

Aus dem in Abbildung 4.28 dargestellten Verlauf der Spitzenspannung vor und nach dem Schreiben mit einer Schreibspannung von  $-5 \text{ V}$ , für ein PEDOT:PSS-Bauteil mit Degradationszeiten von 0 h, 20 h und 70 h, wird deutlich, dass die Differenz zwischen dem Spitzenstrom im gelöschten und beschriebenen Bauteil mit fortschreitender Degradation zunimmt. Nach einer Degradationszeit von 70 h hat sich der Puls für den geschriebenen Zustand vollständig umgedreht und verläuft negativ. Zwar wird die Amplitude des Spitzenstroms direkt nach dem Löschyklus im Verlauf der Messung kleiner und reduziert sich von  $0,74 \text{ mA}$  auf  $0,5 \text{ mA}$ , jedoch ist der Unterschied zwischen gelöschtem und geschriebenem Bauteil signifikanter und beträgt nach 70 h Degradationszeit  $0,56 \text{ mA}$ .

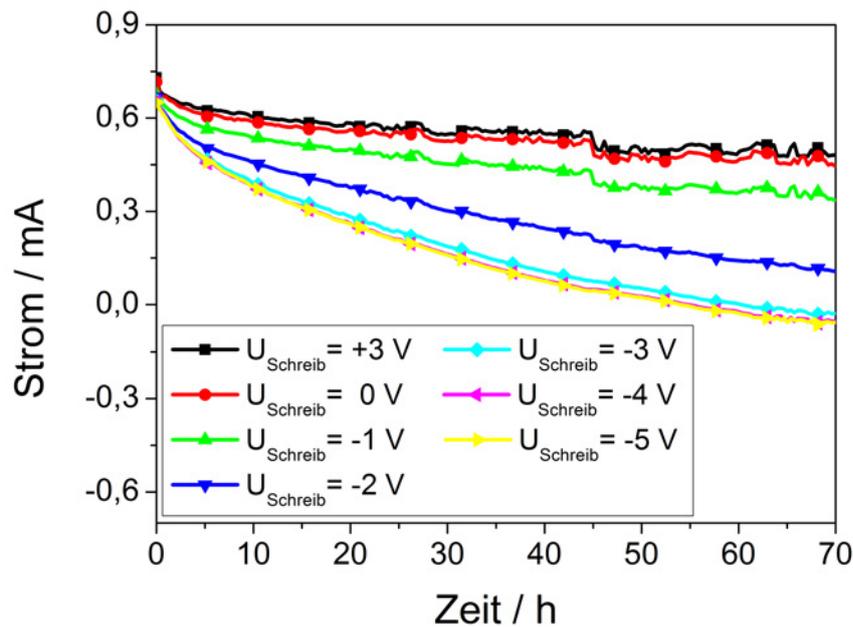
Um dieses Verhalten im zeitlichen Verlauf des Degradationsprozesse für verschiedene Schreibspannungen darstellen zu können, wird die Amplitude der transienten Messung 20 ns nach der Anregung betrachtet. Dieser Referenzzeitpunkt ist ein Kompromiss, wie in Abbildung 4.27 zu sehen ist. Bei gelöschten Bauteilen mit positiven Kurvenverläufen beginnt der Abfall der Kurve bereits wenige Nanosekunden nach der Anregung, während bei negativen Kurvenver-



**Abb. 4.27:** Verlauf des Fotostroms für eine Fotodiode mit PEDOT:PSS auf ITO (Anodenkombination A) nach einer Degradationszeit von 70h und verschiedenen Schreibspannungen.



**Abb. 4.28:** Vergleich des transienten Fotostroms für eine Fotodiode mit PEDOT:PSS auf ITO (Anodenkombination A) nach verschiedenen Degradationszeiten im gelöschten und geschriebenen Zustand.



**Abb. 4.29:** Normierter Fotostrom zum Zeitpunkt  $t_{\text{Mess}} = 20 \text{ ns}$  mit fortschreitender Degradation und bei verschiedenen Schreibspannungen.

läufen insbesondere bei stark degradierten Bauteilen das Minimum erst nach  $35 \text{ ns}$  erreicht wird. Der Vergleich der Kurven bei  $20 \text{ ns}$  führt deshalb zu einer leichten Unterschätzung der Amplitude des Speichereffekts.

In Abbildung 4.29 ist der normierte Fotostrom zum Zeitpunkt  $t_{\text{Mess}} = 20 \text{ ns}$  mit fortschreitender Degradation und bei verschiedenen Schreibspannungen gezeigt. Für den Vergleich der einzelnen Schreibspannungen über einen Degradationszeitraum von  $70 \text{ h}$  wird deutlich, dass der Effekt bereits in den ersten Stunden der Messung auftritt und im weiteren Verlauf stetig zunimmt. Für die Schreibspannung  $0 \text{ V}$  ergibt sich kein wesentlicher Unterschied zum gelöschten Zustand. Der Abfall des Spitzenstroms im Verlauf der Messung direkt nach dem Löschzyklus lässt sich mit einer Schädigung der aktiven Schicht erklären. Daran beteiligt sind irreversible fotoaktivierte Prozesse wie Fotooxidation [171] oder reversible Prozesse wie Dotierung durch Luftsauerstoff und Licht [172]. Dies führt zu einer geringeren Ladungsträgergeneration aufgrund der Verringerung der Absorption [173] sowie einer Verringerung der Mobilität.

Für die Schreibspannungen  $-3 \text{ V}$ ,  $-4 \text{ V}$  und  $-5 \text{ V}$  ist die Differenz zwischen Löschen und Schreiben bereits maximiert, insbesondere für die zwei höchsten Spannungen ist kein Unterschied feststellbar. Im Vergleich zur Schreibspannung  $-4 \text{ V}$  läuft der Prozess im Bauteil für eine Schreibspannung

von  $-5\text{ V}$  nicht schneller ab, was auf eine Art Schwellenspannung hindeutet. Bei einer Messzeit von 70h weist die Kurve immer noch eine Steigung auf, eine weitere Zunahme der Spannungsumkehr für längere Degradationszeiträume ist also zu erwarten.

Während die Abnahme des Fotostroms für den gelöschten und den mit  $0\text{ V}$  beschriebenen Zustand gut mit einer Verringerung der Ladungsträgergeneration im P3HT:PCBM übereinstimmt, ist die Umkehrung der Pulsform nicht durch die Erzeugung von weniger Ladungsträgern erklärbar. Im Folgenden sollen zwei mögliche Erklärungsmodelle für das beobachtete Verhalten diskutiert werden.

### **Pulsumkehr durch eine Blockschicht**

Eine ähnliche Umkehr der Polspolarität wurde bereits für Bauteile mit einer schlecht leitenden Blockschicht [68] bei der Beleuchtung mit rechteckförmigen Pulsen beobachtet. Die umgekehrte Ladungsträgerextraktion lässt sich dann durch die Akkumulation von Ladungsträgern im Bauteil erklären, da diese durch Diffusion zur umgekehrten Seite aus dem Bauteil abfließen. PEDOT:PSS zeigt unter dem Einfluss von Degradation eine Verringerung der Leitfähigkeit [174]. Allerdings unterscheidet sich der von Zaus et al. [68] beobachtete Effekt substantiell von den hier gemachten Beobachtungen. Bei Zaus et al. geht der Umkehr der Polarität immer ein Signal mit positiver Polarität voraus und führt deshalb zur Akkumulation von Ladungsträgern an der schlecht leitfähigen Schicht. Diese Ladungsträger können im unbeleuchteten Zustand durch die aktive Schicht und die Kathode abfließen und führen so zu einem negativen Puls.

Für stark degradierte PEDOT:PSS/ITO-Fotodioden verläuft das Signal ausschließlich bei negativen Strömen. Deshalb ist der beobachtete Speichereffekt nicht mit dem von Zaus et. al aufgestellten Modell erklärbar.

### **Veränderung der Austrittsarbeit und Bandverbiegung**

Um den bereits zu Beginn des Pulses umgekehrten Verlauf des Signals erklären zu können, muss ein Großteil der Ladungsträger bereits am Anfang das Bauteil in invertierter Richtung verlassen. Eine mögliche Erklärung hierfür ist die Veränderung der Austrittsarbeit der Anode. Mit elektrochemisch aufgebrachtem PEDOT wird von Frohne et. al [175] der Bau einer invertierten organischen

Solarzelle gezeigt. Hierbei wird die Austrittsarbeit durch elektrochemisches Dotieren so weit verschoben, dass das Fermi-Niveau über dem LUMO von PCBM liegt. Dies führt dazu, dass die Elektronen das Bauteil über die PEDOT-Elektrode und die Löcher über die nun zur Anode umfunktionierten Kathode verlassen.

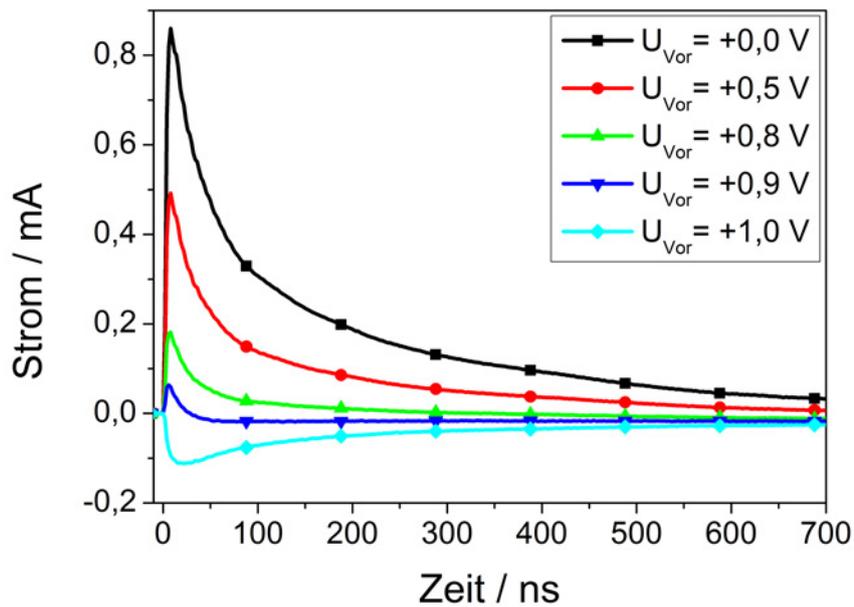
Eine solche Verschiebung der Austrittsarbeit lässt sich näherungsweise auch durch das Anlegen einer entsprechenden positiven Spannung während der Aufnahme des Pulses einer nicht degradierten Fotodiode erreichen. Das Ergebnis einer solchen Messung ist in Abbildung 4.30 dargestellt. Hierbei ist der durch die Vorwärtsinjektion entstehende zusätzliche Gleichstromanteil von den transienten Signalen abgezogen. Für eine Vorspannung von +1 V ergibt sich eine Pulsform, die dem Verlauf einer mit  $-5$  V beschriebenen, 70h lang degradierten Fotodiode sehr nahe kommt. Der wesentliche Unterschied ist dabei der Bereich ab 400 ns. Hier verläuft die Kurve bei der degradierten Probe wieder im Positiven, während sie bei der positiv vorgespannten Fotodiode negativ bleibt. Dies ließe sich durch eine unvollständige und lokal verschiedene Bandverbiegung erklären. Da Wasser vor allem durch kleine Löcher in der Aluminiumelektrode und den Rand der Elektrode in die PEDOT:PSS-Schicht eindringen kann, ist von einer leicht inhomogenen Degradation des Bauteils auszugehen.

Die Veränderung der Austrittsarbeit und Bandverbiegung durch die Degradation stellt also eine schlüssige Erklärung des beobachteten Speichereffekts dar.

#### 4.4.3 Vergleich verschiedener Elektroden

Aus den vorher gezeigten Untersuchungen zeichnet sich ab, dass eine elektrochemische Reaktion an der Anode für die beobachteten Effekte verantwortlich ist. Die in der Anode verwendeten Materialien PEDOT:PSS und ITO haben Eigenschaften, die durch ihr Zusammenspiel entscheidenden Beitrag zu diesem Verhalten leisten können. So ist das verwendete PEDOT:PSS sauer [99] und hydrophil [176]. ITO wiederum ist in saurer Lösung leicht korrodierbar, während es in basischer und neutraler Lösung kaum Korrosion zeigt. Die Korrosion in sauren Medien wird durch ein angelegtes Potential aufgrund von elektrochemischen Reaktionen noch verstärkt [177].

Die Kombination aus einem hydrophilen, sauren Polymer und einer in sauren Medien korrodierbaren Metalloxydelektrode führt deshalb zu starken elektrochemischen Reaktionen und zur Freisetzung mobiler Ionen innerhalb

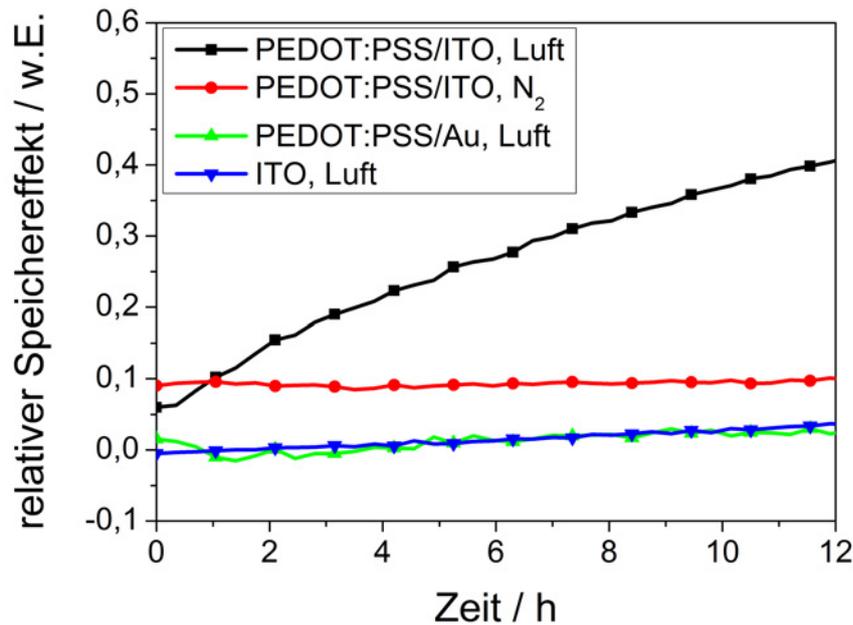


**Abb. 4.30:** Verlauf des Fotostroms für eine nicht degradierte Fotodiode mit PEDOT:PSS auf ITO (Anodenkombination A) unter dem Einfluss einer positiven Vorspannung.

des Bauteils [178]. Das Anlegen einer Vorspannung und das Fließen von Ladungsträgern bei Beleuchtung können zu einer Wanderung der Ionen und zu einer stark veränderten Ladungsverteilung führen.

Um die Annahme zu überprüfen, dass die Kombination von PEDOT:PSS und ITO zu dem starken Speichereffekt unter Wassereinfluss führt, wird ein Vergleich von Bauteilen mit verschiedenen Anodenmaterialien durchgeführt. Hierzu wird der relative Speichereffekt verglichen, also die auf die undegradierete Spitzenspannung normierte Differenz zwischen gelöschtem und mit  $-5$  V beschriebenen Bauteil. Dies wird zum Einen für Bauteile mit PEDOT:PSS/ITO in Umgebungsluft und wasserfreier Stickstoff-Atmosphäre durchgeführt. Zum Anderen kommen noch die Anodenkombinationen PEDOT:PSS/Au und nur ITO an Umgebungsluft zum Einsatz.

Für die PEDOT:PSS/ITO-Anode an Umgebungsluft ergibt sich der bereits in den vorigen Untersuchungen dargestellte stark zunehmende Speichereffekt, der einen stetigen Anstieg aufweist. Wird das Bauteil mit PEDOT:PSS/ITO-Anode unter Stickstoff vermessen, weist es bereits zu Beginn der Messung einen leichten Speichereffekt auf, der allerdings im Messzeitraum eine vernachlässigbare Veränderung erfährt. Durch den Herstellungsprozess können geringe Mengen Wasser bereits zu Beginn der Messung im Bauteil vorhanden sein, da PEDOT:PSS aus Wasser abgeschieden wird und außerdem die Bauteile



**Abb. 4.31:** Entwicklung des relativen Speichereffekts für verschiedene Anodenmaterialien und Umgebungsatmosphären.

beim Einbau in den Messaufbau für kurze Zeit an der Umgebungsluft sind. Dies erklärt, warum zwar ein Speichereffekt vorhanden ist, dieser allerdings im weiteren Verlauf nicht zunimmt.

Bei der Verwendung von Gold anstatt ITO oder nur ITO als Elektrode und der Vermessung der Bauteile an Umgebungsluft, weisen diese nur einen sehr geringen Speichereffekt auf. Dieser geringe Effekt kann mit der Dotierung von P3HT durch Luftsauerstoff erklärt werden.

Für das Entstehen des stark ausgeprägten Speichereffekts fehlt für beide Anodenkombinationen die Möglichkeit mobile Ionen zu erzeugen. Gold wird von PEDOT:PSS auch in feuchter Umgebung nicht angegriffen, da Gold zu edel für die Reaktion ist. ITO wiederum ist auch unter feuchten Bedingungen relativ stabil, solange eine pH-neutrale oder basische Umgebung vorliegt [179].

Die in Abbildung 4.31 dargestellten Messwerte der Untersuchungen mit verschiedenen Anodenkombinationen zeigen, dass die Korrosion des ITO durch das Vorhandensein von Wasser, z.B. aus der Atmosphäre, stark beschleunigt wird. De Jong et al. haben in ihren Untersuchungen in an Luft gelagerten Proben in der Absorberschicht Indium-Konzentrationen von bis zu 1,2% festgestellt [178], was auf eine starke Mobilität der Indium-Ionen innerhalb des Bauteils hindeutet. Sehr ähnliche Degradationsuntersuchungen an organischen

Solarzellen mit MDMO-PPV anstatt P3HT als Absorbermaterial unterstützen die Ergebnisse der hier gemachten Untersuchungen. Kawano et al. ermittelte ebenfalls PEDOT:PSS im Zusammenspiel mit Wasser als Hauptverursacher der Degradation durch eine Schädigung der ITO-Elektrode [180]. Proben ohne PEDOT:PSS zeigen eine wesentlich langsamere Degradation, was sich mit den hier gezeigten Untersuchungen deckt. Die Degradation senkt vor allem den Kurzschlussstrom, wohingegen die Leerlaufspannung nahezu unverändert bleibt. Ein Rückgang der Leitfähigkeit des PEDOT:PSS könnte für diesen Effekt verantwortlich sein. Allerdings kann eine Bandverbiegung in den Messungen von Kawano et al. nicht nachgewiesen werden. Dies liegt höchstwahrscheinlich daran, dass die Proben nicht wie in den hier gezeigten Messungen für einen längeren Zeitraum unter negativer Vorspannung und Beleuchtung betrieben wurden.

Abschließend zeigen die Untersuchungen den Einfluss von PEDOT:PSS und ITO auf die Haltbarkeit organischer Bauelemente, insbesondere Solarzellen und Fotodioden. Die hier vorgestellten Nachteile von PEDOT:PSS sind mit ein Grund für das starke Bestreben, bei der Herstellung organischer Bauelemente auf PEDOT:PSS gänzlich zu verzichten [57] oder zumindest eine neutralisierte Form davon zum Einsatz zu bringen [181]. Der beobachtete Speichereffekt könnte andererseits für die zukünftige Anwendung organischer Bauelemente als Speicherelemente von Interesse sein [182].

### 4.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die zeitabhängige Stromantwort von organischen Fotodioden auf Nanosekunden-Laserpulse untersucht. Im Fokus stand dabei zuerst die Abhängigkeit der Fotostromantwort von der Dicke der Absorberschicht. Hierbei werden Abfallzeiten im Bereich von 50 ns bis 500 ns bei kleinen Laserpulsenergien gemessen. Die Modellierung über die Berücksichtigung der RC-Konstante der Fotodiode und der Beweglichkeit der Ladungsträger ergibt eine gute Übereinstimmung der experimentellen und simulativen Ergebnisse. Außerdem wird der Einfluss von verschiedenen Laserpulsenergien auf die Fotostromantwort und den Frequenzgang der Fotodioden untersucht. Unterhalb einer Pulsleistungsdichte von  $6,5 \cdot 10^{11} \text{ W/m}^2$  ist die Form der Fotostromantwort unabhängig von der Leistungsdichte. Bei größeren Pulsleistungsdichten kommt es zu einem starken Einbruch der 3 dB-Grenzfrequenz, was durch den Einbruch des elektrischen Feldes in der Halbleiterschicht verursacht wird.

Ebenfalls untersucht wird der Einfluss der Degradation auf die Fotostromtransienten von Fotodioden mit verschiedenen Elektrodenmaterialien. Es zeigt sich, dass die Verwendung von PEDOT:PSS zusammen mit der transparenten Elektrode ITO zu einer schnellen Degradation der Fotodioden an Luft führt. Dieser Effekt lässt sich durch das Herauslösen von Ionen aus der ITO-Elektrode erklären, welches durch das saure, hygroskopische PEDOT:PSS und Feuchtigkeit aus der Umgebungsluft ermöglicht wird. Versuche mit anderen Elektrodenkonfigurationen unterstützen diese These.



## **5 Integration und Verkapselung schneller organischer Fotodioden**

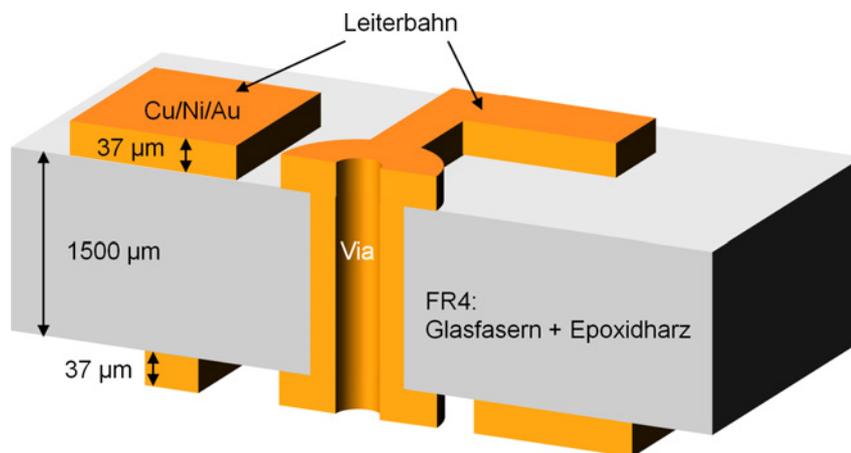
*Elektronische Systeme sind in den allermeisten Fällen auf Leiterplatten aufgebaut. Die elektronischen Bauelemente werden auf den Leiterplatten bei Prozesstemperaturen von etwa 280 °C aufgelötet und so mechanisch und elektrisch mit der Leiterplatte verbunden. Organische Halbleiterbauelemente halten allerdings meist nur Prozesstemperaturen von maximal 150 °C stand. Um organische Fotodioden in elektronische Systeme zu integrieren ist deshalb ein Verbindungsprozess nötig, der bei niedrigen Prozesstemperaturen abläuft. Eine weitere Anforderung für den Einsatz von organischen Fotodioden ist die Verkapselung, da die Umgebungsluft zu einer Degradation der optoelektronischen Eigenschaften der Bauteile führt, wie in Kapitel 4.4 bereits untersucht wurde. Um zusätzlich die schnelle Zeitantwort organischer Fotodioden nutzen zu können ist außerdem eine elektrische Verbindung mit einem niedrigen Serienwiderstand wünschenswert. Hier wird ein Verfahren vorgestellt und charakterisiert, mit dem organische Fotodioden auf Leiterplatten mit geringen Serienwiderständen verkapselt und elektrisch verbunden werden.*

### **5.1 Herstellung und Messmethoden**

Für die Unterfüllung von Flip-Chip-Bauelementen [183] wird im Bereich der Mikroelektronik das kapillare Unterfüllen (engl.: capillary underfill) verwendet. Durch das Unterfüllmaterial können mechanische Spannungen zwischen Substrat und Bauteil aufgenommen werden, die durch die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten der verwendeten Materialien verursacht werden [184, 185]. Dieses Verfahren wird hier zur Integration und Verkapselung von organischen Fotodioden auf Leiterplatten verwendet.

#### **5.1.1 Materialien und Herstellung**

Leiterplatten dienen als Träger elektronischer Bauelemente, die über Leiterbahnen auf der Leiterplatte miteinander zu elektronischen Schaltungen verbunden

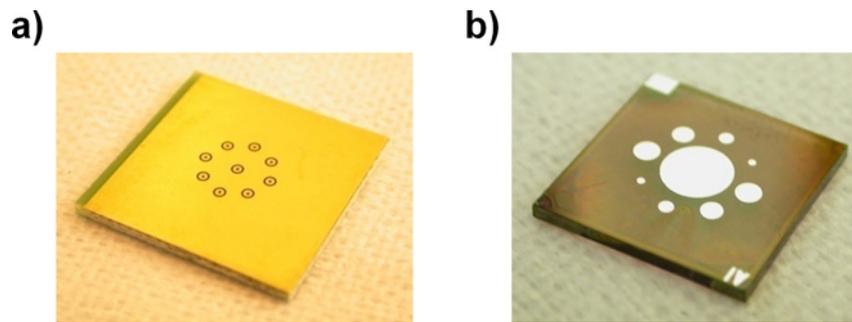


**Abb. 5.1:** Schematischer Aufbau einer zweiseitigen Leiterplatte.

werden. Eine Leiterplatte setzt sich aus folgenden vier Komponenten zusammen: Basismaterial, Leiterbild, Kontakt- und Deckschicht. Das Leiterbild setzt sich aus dünnen Metallfolien zusammen, die auf das Basismaterial auflaminiert sind. Diese auflaminierten Folien bestehen meist aus Kupfer und werden zur Strukturierung der Leiterbahnen geätzt. Auf der Oberfläche der ungeschützten Kupferschicht bildet sich in kurzer Zeit durch den Luft-Sauerstoff eine oxidische Deckschicht, die den Kontaktwiderstand erhöht und eine Weiterverarbeitung erschwert. Darum wird das Leiterbild nach der Strukturierung mit einer weiteren Metallschicht, der Kontaktschicht bedeckt, welche nicht zur Eigenkorrosion neigt und die Fremdkorrosion der Kupferschicht verhindert [186]. Um die beiden Seiten einer Leiterplatte elektrisch miteinander zu verbinden, werden Durchkontaktierungen verwendet. Diese auch als Vias bezeichneten Verbindungen werden meist durch die galvanische Beschichtung der Innenseite von Bohrungen im Trägermaterial hergestellt.

Im Rahmen dieser Arbeit wird als Basismaterial ein Epoxidharz-Glaseidengewebe-Gemisch nach dem Industriestandard FR4 (flame retardant 4, DIN EN 60249) mit einer Schichtdicke von 1,5 mm verwendet. Kupfer mit einer Dicke von 35 µm dient als Leiterbildmaterial, die wenige 100 nm dicke Deckschicht aus Gold ist durch eine 2 µm dicke Palladium-Nickel-Kontaktschicht mit den Kupferleiterbahnen verbunden. Der prinzipielle Aufbau einer Leiterplatte ist in Abbildung 5.1 schematisch dargestellt.

Zur Verkapselung der Fotodioden wird eine doppelseitige, durchkontaktierte Leiterplatte als Verkapselungssubstrat verwendet. Die einzelnen Verkapselungssubstrate haben eine Kantenlänge von 20 mm. In der Mitte der Leiterplatte

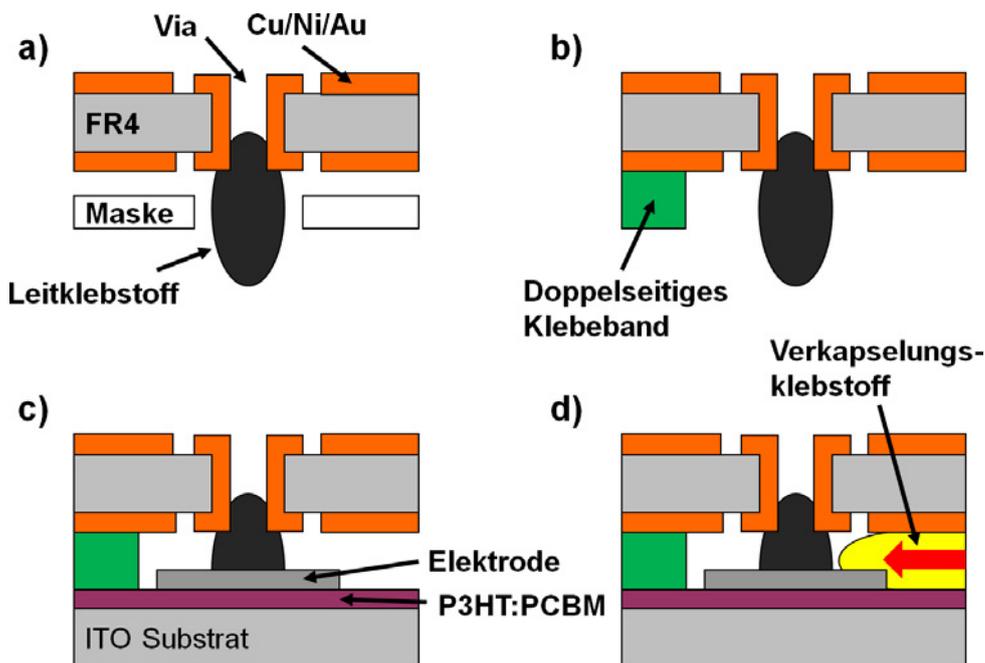


**Abb. 5.2:** a) Leiterplatte zur Verkapselung mit kreisförmig angeordneten Vias für die Kontaktierung der Aluminiumelektroden sowie einem mittleren Via zur Kontaktierung der ITO-Elektrode. b) Fotodiodensubstrat mit acht Fotodioden. Die Elektrode im Mittelpunkt der kreisförmig angeordneten Fotodioden dient zur Kontaktierung der ITO-Elektrode.

befinden sich die Vias mit einem Durchmesser von 1,4 mm deren Lage mit den Aluminiumelektroden der Fotodioden übereinstimmt. Jedes Via hat eine Bohrung mit einem Durchmesser von 0,6 mm, diese Bohrung ist an den Wänden galvanisch durchkontaktiert und bildet so die elektrische Verbindung zwischen den zwei Seiten der Leiterplatte. Eine Verkapselungsleiterplatte ist in Abbildung 5.2 a) gezeigt.

Die Leiterplatten wurden von der Firma Q-Print im Auftrag gefertigt. Die Herstellung der Fotodioden erfolgt nach dem in Kapitel 4 eingeführten Prozess, ein Fotodiodensubstrat ist in Abbildung 5.2 b) dargestellt. Die P3HT:PCBM-Schicht der hier verwendeten Fotodioden hat eine Dicke von 170 nm.

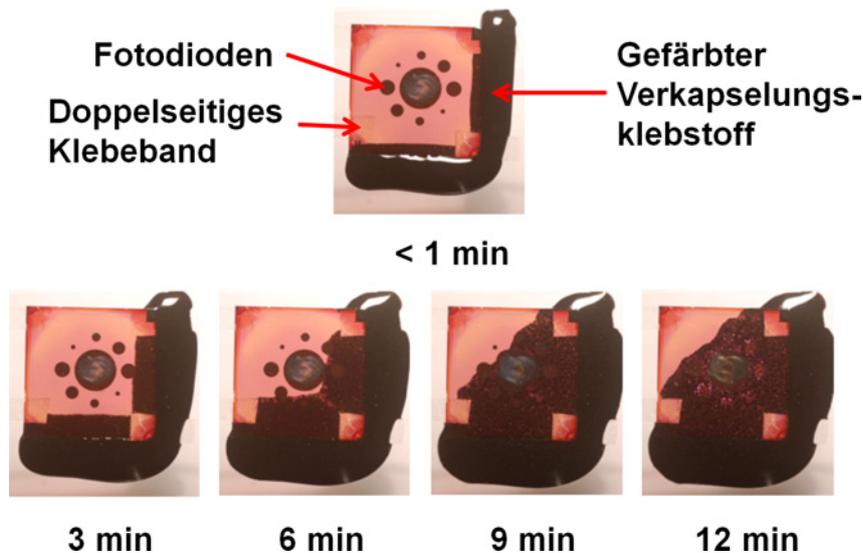
Der Verkapselungsprozess ist in Abbildung 5.3 schematisch dargestellt. Vor Beginn der Verkapselung werden die Leiterplatten mit Isopropanol und Aceton im Ultraschallbad gereinigt. Der Epoxidharz-Glasfaser-Kern kann durch die Lagerung Feuchtigkeit enthalten, deshalb werden die Leiterplatten vor der Verkapselung für 1 h bei 150 °C auf einer Heizplatte ausgeheizt. Zur Kontaktierung der Fotodioden wird auf die Vias der Leiterplatte Leitklebstoff durch eine Edelstahlmaske im Schablonendruckverfahren aufgetragen, dieser Schritt ist in Abbildung 5.3 a) gezeigt. Der Leitklebstoff ist ein zweikomponentiger Silberepoxy (H20E, EPO-TEK) und stellt die elektrische Verbindung zwischen den Vias der Leiterplatte und den Aluminiumelektroden der Fotodioden her. Ein Stück doppelseitiges Klebeband wird als Abstandshalter aufgebracht und definiert den Abstand zwischen den beiden Substraten auf 80 µm. Das Fotodiodensubstrat wird in einer stickstoff-gefüllten Handschuhbox mit der Leiterplatte zusammengefügt und der Leitklebstoff bei 135 °C für 10 min auf einer Heizplatte ausge-



**Abb. 5.3:** Verkapselung mit kapillarem Unterfüllen. a) Aufrakeln von Leitklebstoff durch eine Edelstahlschablone. b) Aufbringen von doppelseitigem Klebeband als Abstandshalter. c) Zusammenbringen von Fotodioden- und Verkapselungssubstrat. d) Kapillares Unterfüllen.

härtet. Hierdurch wird zusätzlich die P3HT:PCBM-Morphologie verbessert, so dass höhere Quanteneffizienzen erzielt werden [187]. Um Fotodioden und Leiterplatte gasdicht miteinander zu verbinden, wird der Kapillareffekt ausgenutzt. Hierzu wird an zwei Kanten des Fotodiodensubstrats der Verkapselungsklebstoff aufgetragen, der sich aufgrund der Kapillarkwirkung in den Spalt zwischen Fotodiodensubstrat und Leiterplatte zieht, hier in Abbildung 5.3 d) gezeigt. Als Verkapselungsklebstoff wird ein zweikomponentiger Epoxyklebstoff verwendet (Endfest 300, UHU), der eine lange Verarbeitungszeit von 120 min hat. Nach dem kapillaren Unterfüllen wird der Verkapselungsklebstoff über Nacht bei Raumtemperatur innerhalb der Handschuhbox ausgehärtet, um ein Eindiffundieren von Wasser und Sauerstoff durch den noch viskosen Klebstoff zu vermeiden.

Der Vorgang des kapillaren Unterfüllens ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Hier wurde der Verkapselungsklebstoff schwarz eingefärbt und das Fotodiodensubstrat auf einem Objektträger verkapselt, um den Fluß des Verkapselungsklebstoffs sichtbar zu machen. Der an zwei Kanten aufgetragene Verkapselungsklebstoff wird durch die Kapillarkräfte in den Spalt zwischen den Substraten



**Abb. 5.4:** Zeitlicher Verlauf des kapillaren Unterfüllens. Zur besseren Darstellung ist der Verkapselungsklebstoff schwarz eingefärbt und der Versuch findet auf einem Glassubstrat statt.

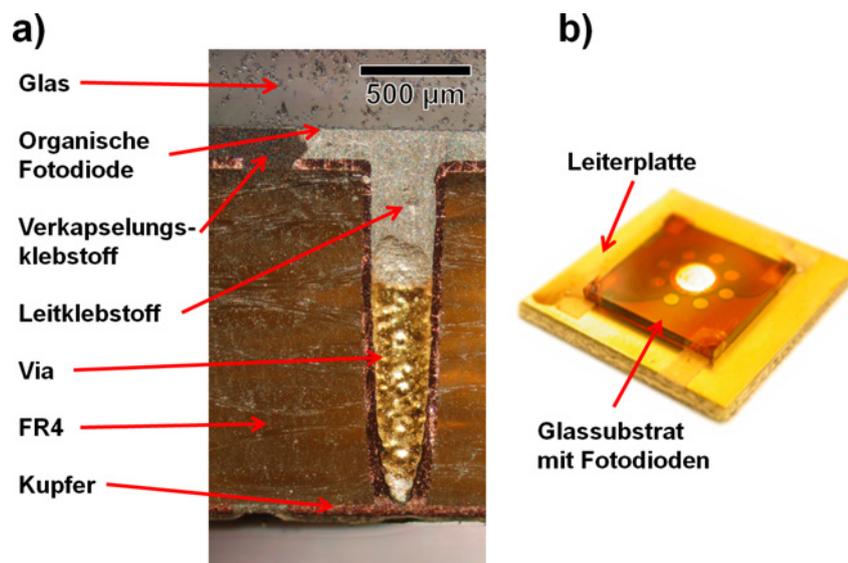
gezogen. Durch das Abbinden des Klebstoffs erhöht sich die Viskosität mit fortschreitender Zeit, was zu einem langsameren Einziehen und schließlich nach 12 min zum Ende des kapillaren Unterfüllens führt.

Abbildung 5.5 a) zeigt das Schliffbild einer verkapselten Fotodiode. Das Substrat wurde an der Bohrung des Via geschliffen, um die Verteilung des Leitklebstoffs in der Via-Bohrung sichtbar zu machen. Der Leitklebstoff wird beim Aufeinandersetzen der Substrate in die Via-Bohrung hineingedrückt. Wie in der Abbildung erkennbar ist der Verkapselungsklebstoff ohne Lücke bis zum Leitklebstoff geflossen, es sind also alle Hohlräume über der organischen Fotodiode mit Leitklebstoff oder Verkapselungsklebstoff gefüllt. In Abbildung 5.5 b) ist ein verkapseltes Fotodiodensubstrat dargestellt. Das kapillare Unterfüllen ist nicht vollständig erfolgt, weshalb drei der acht Fotodioden noch unverkapselt sind.

Um zu klären, ob Wasser und Sauerstoff durch den Leitklebstoff in die Fotodioden eindringen können, werden Referenzbauteile hergestellt, bei denen die Via-Bohrung mit Lötzinn verschlossen ist.

### 5.1.2 Messmethoden

Die Vermessung der Proben findet in einem klimatisierten Labor mit einer kontrollierten Umgebungstemperatur von 22 °C und einer Luftfeuchtigkeit von

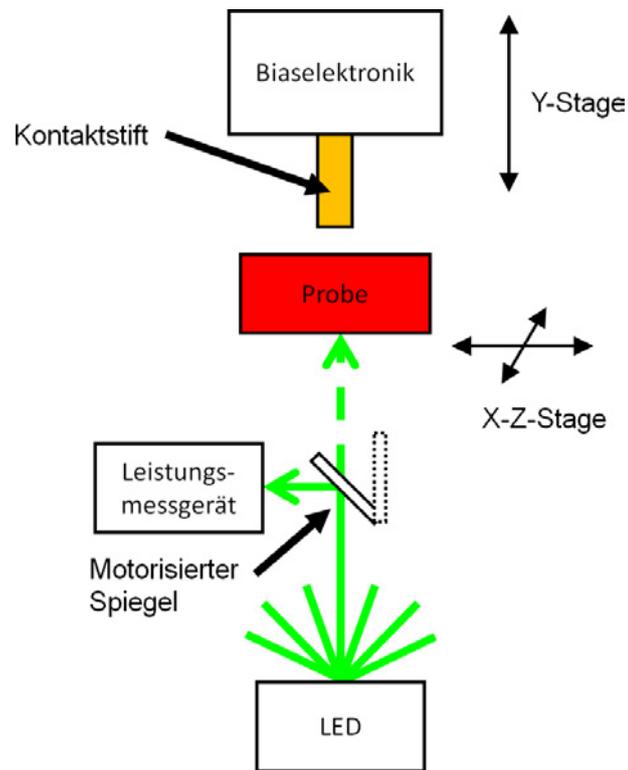


**Abb. 5.5:** a) Schlifffbild der verkapselten organischen Fotodiode. b) Foto eines verkapselten Fotodiodensubstrats.

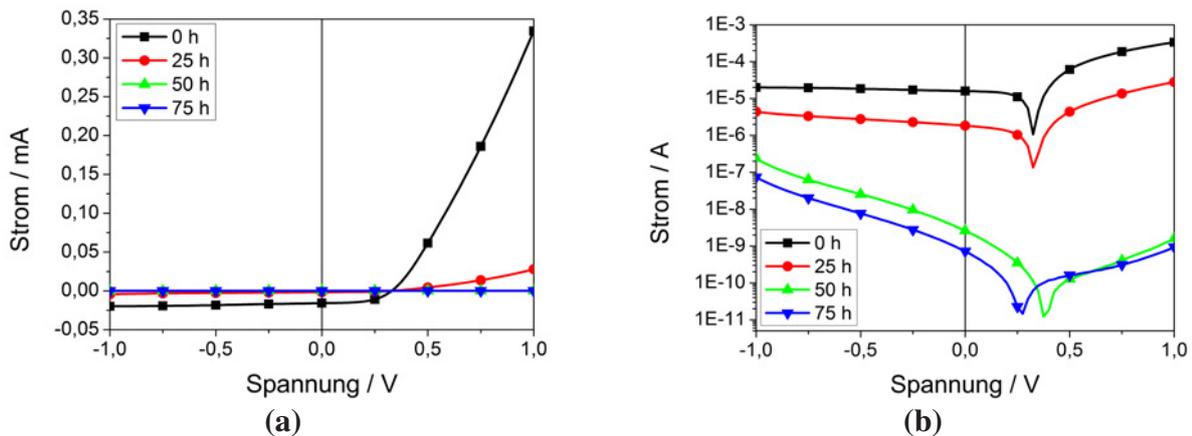
50 % statt. Zur Messung wird der in Kapitel 4 beschriebene Messaufbau zur Charakterisierung der dynamischen Eigenschaften verwendet.

## Lebensdauerermessung

Zur Charakterisierung der Lebensdauer werden organische Fotodioden an Umgebungsluft betrieben. Um eine stabile und homogene Beleuchtung zu gewährleisten wird statt des im Messaufbau vorhandenen Lasers eine LED (LXHL-LM3C, Luxeon) mit einer dominanten Wellenlänge von  $\lambda_{\text{dom}} = 530 \text{ nm}$  verwendet. Der abgewandelte Messaufbau ist in Abbildung 5.6 dargestellt. Die Leistungsdichte, die auf die Fotodiode trifft, wird mit einem optischen Leistungsmessgerät (840 mit 818-ST Messkopf, Newport) hinter einer Blende mit 1,5 mm Lochdurchmesser gemessen und beträgt  $0,75 \text{ mW/cm}^2$ . Die Leistung der LED wird während der Messung kontinuierlich über ein Leistungsmessgerät (13PDC001, Melles Griot) überwacht. Die Fotodiode wird unter Beleuchtung bei einer Vorspannung von 0 V betrieben. Alle 10 min wird eine I/U-Kennlinie von  $-1 \text{ V}$  bis  $1 \text{ V}$  in  $0,025 \text{ V}$ -Schritten aufgenommen.



**Abb. 5.6:** Schematische Darstellung des Messaufbaus zur Lebensdauerermessung verkapselter organischer Fotodioden.



**Abb. 5.7:** Zeitabhängige I/U-Kennlinien einer unverkapselten Fotodiode beim Betrieb an Umgebungsluft nach verschiedenen Betriebszeiten in a) linearer und b) logarithmischer Darstellung.

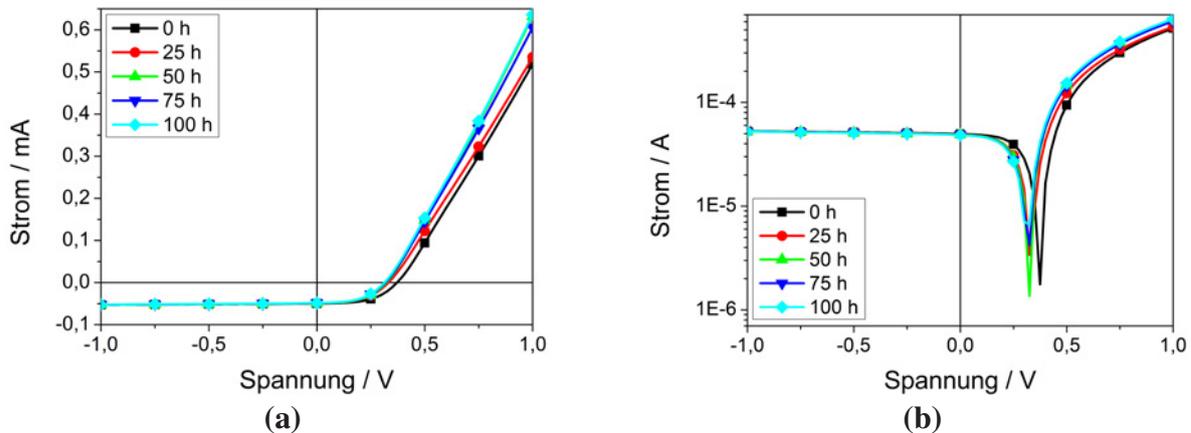
## 5.2 Charakterisierung verkapselter organischer Fotodioden

Die verkapselten Fotodioden werden auf zwei Parameter hin untersucht, die Lebensdauer beim Betrieb an Umgebungsluft und das Zeitverhalten des transienten Fotostroms.

### 5.2.1 Lebensdauerermessung

Für die Lebensdauerermessung werden verkapselte und unverkapselte Fotodioden vermessen. Die I/U-Kennlinien einer unverkapselten Fotodiode beim Betrieb an Umgebungsluft sind in Abbildung 5.7 a) und b) gezeigt. Die erste Messung innerhalb von wenigen Minuten nach dem Einbau der Probe zeigt eine I/U-Kennlinie mit einer Leerlaufspannung von 0,33 V und einem Kurzschlussstrom von  $16 \mu\text{A}$ . Die Kennlinien nach 25 h, 50 h und 75 h weisen sowohl in Vorwärts- als auch in Rückwärtsrichtung einen starken Stromrückgang auf. Dies deutet auf die Bildung einer Barriere an der Aluminiemelektrode hin, was zur erschwerten Injektion bzw. Extraktion von Ladungsträgern in bzw. aus der organischen Schicht führt. Die unverkapselte Fotodiode zeigt bereits nach 7 h einen Abfall des Kurzschlußstroms um 50%. Nach 25 h ist der Kurzschlussstrom um fast eine Größenordnung auf  $1,8 \mu\text{A}$  eingebrochen. Die Kennlinien nach 50 h und 75 h Betrieb lassen sich nur noch in logarithmischer Darstellung in Abbildung 5.7 b) erkennen.

In Abbildung 5.8 a) und b) sind die I/U-Kennlinien einer verkapselten



**Abb. 5.8:** Zeitabhängige I/U-Kennlinien einer verkapselten Fotodiode beim Betrieb an Umgebungsluft in a) linearer und b) logarithmischer Darstellung.

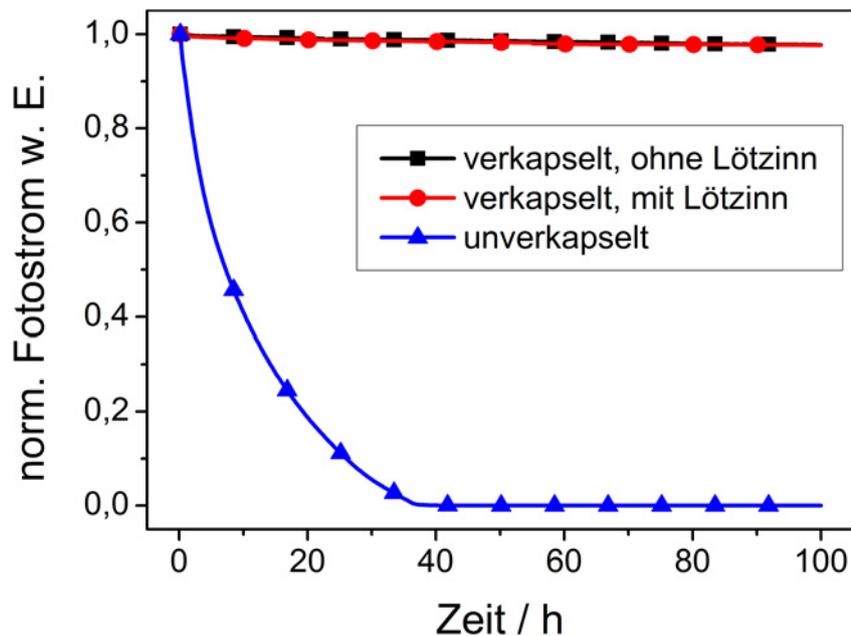
Fotodiode beim Betrieb an Umgebungsluft aufgetragen. In diesem Fall ist das Via nicht zusätzlich durch Lötzinn verschlossen. Die Kennlinie zeigt einen sehr stabilen Verlauf in Rückwärtsrichtung, Veränderungen im Verlauf der Messung sind nur im logarithmischen Diagramm in Abbildung 5.8 b) erkennbar. Die Leerlaufspannung liegt bei der ersten Messung bei 0,38 V und sinkt für die restlichen Messungen auf 0,33 V ab.

Zum Vergleich von unverkapselten und verkapselten Fotodioden (mit und ohne durch Lötzinn verschlossene Via-Bohrungen) ist der Kurzschlussstrom über die Messzeit in Abbildung 5.9 aufgetragen. Die verkapselten Fotodioden zeigen 100 h nach Beginn der Messung einen Abfall des Kurzschlussstroms um 2%. Für die verkapselten Fotodioden ist im Bereich der Messungenauigkeiten kein Unterschied im Verlauf des normierten Fotostroms für Proben mit und ohne durch Lötzinn verschlossene Via-Bohrungen zu erkennen.

Der geringe Abfall des Kurzschlussstroms bei den verkapselten Proben demonstriert, daß die Verkapselungsmethode die Degradation der Fotodioden wirkungsvoll verhindert. Da Proben mit und ohne verschlossene Via-Bohrungen keinen Unterschied im Fotostromabfall zeigen, ist die Diffusion von Sauerstoff und Wasser durch den Leitklebstoff vernachlässigbar.

### 5.2.2 Transiente Fotostrommessung

Die Ergebnisse der transienten Fotostrommessungen an verkapselten Fotodioden sind in Abbildung 5.10 dargestellt. Vergleicht man die Abfallzeiten der Fotoströme mit den in Kapitel 4 gemachten Messungen an unverkapselten Bau-



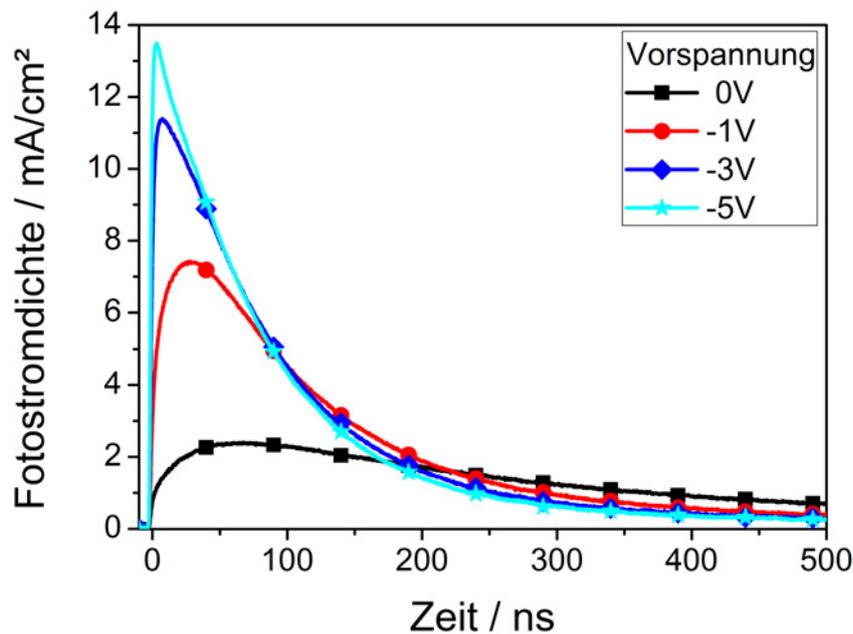
**Abb. 5.9:** Zeitabhängiger Kurzschlussstrom verkapselter und unverkapselter organischer Fotodioden.

teilen mit der gleichen Probengeometrie, so wird deutlich, daß die verkapselten Proben einen langsameren Abfall als die unverkapselten Proben aufweisen.

Dies läßt sich durch den größeren Serienwiderstand erklären, der durch die unterschiedliche Kontaktierung der ITO-Elektrode verursacht wird. Bei den unverkapselten Proben wird die ITO-Elektrode in einem Abstand von 0,95 mm von der Mitte der runden Aluminiumelektrode mit dem koaxialen Kontaktstift kontaktiert. Bei den verkapselten Dioden beträgt der Abstand von der Mitte der Aluminiumelektrode zum Via für die Kontaktierung der ITO-Elektrode 4 mm und führt damit zu einem größeren Serienwiderstand und dementsprechend einer größeren RC-Konstante.

### 5.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde eine neue Verkapselungsmethode zur Integration und Verkapselung von organischen Fotodioden auf Leiterplatten vorgestellt. Für die verkapselten Fotodioden ergibt sich innerhalb des Meßzeitraums von 100h ein Abfall des Kurzschlussstroms von 2%. Der Kurzschlussstrom bei unverkapselten Proben sinkt, unter den gleichen Betriebsbedingungen, bereits nach 7h um 50%. Nach ca. 42h ist für die unverkapselten Proben ein Abfall



**Abb. 5.10:** Transienter Fotostrom einer verkapselten Fotodiode für Vorspannungen von 0V bis -5V.

des Kurzschlussstroms um 100% messbar. Die in dieser Arbeit entwickelte Verkapselungsmethode ist geeignet Fotodioden direkt in der Kombination mit Leiterplatten zu verkapseln und die Degradation der Proben durch Wasser und Sauerstoff drastisch zu verlangsamen. Das Kupfer der Leiterplatte hat sich als effektive Barriere erwiesen.

Verkapselte Fotodioden wurden mit Nanosekunden-Laserpulsen angeregt und der Abfall des Fotostroms in Abhängigkeit der Zeit vermessen. Die Abfallzeiten der verkapselten Proben liegen bei 200 ns für eine Vorspannung von -5 V. Damit sind die Proben etwa um den Faktor 4 langsamer als vergleichbare, unverkapselte Fotodioden, wie in Kapitel 4 gezeigt. Während die verkapselten Proben aufgrund der größeren Serienwiderstände langsamere Fotostromtransienten als unverkapselte Fotodioden aufweisen, sind die erreichten Abfallzeiten dennoch für viele Anwendungen (z.B. Durchflusszytometrie) ausreichend.

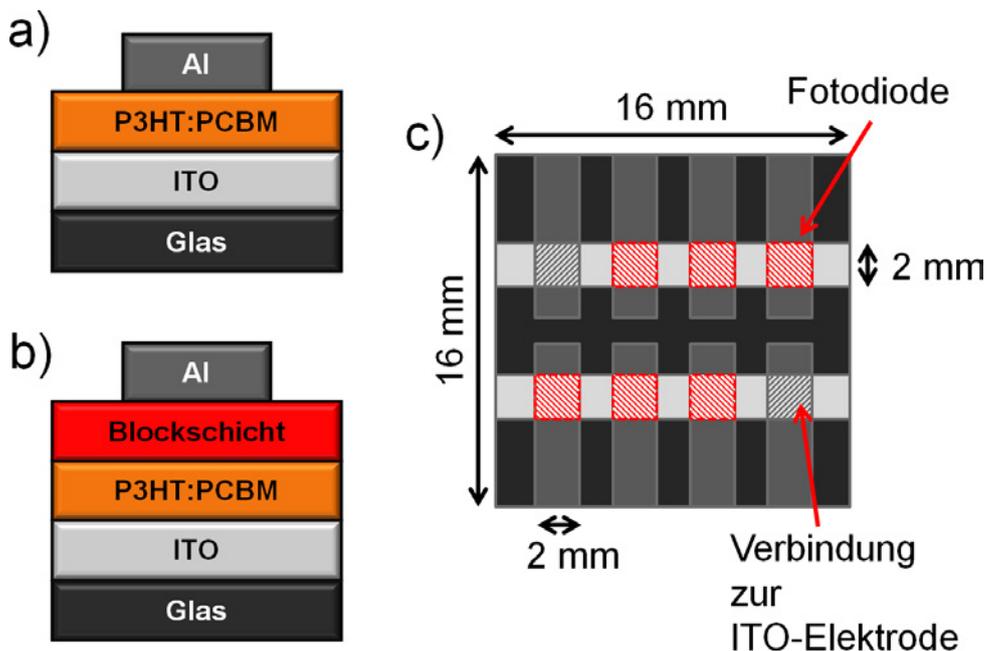


## 6 Dunkelstromreduktion organischer Fotodioden

*Zur Anwendung von Fotodioden als optische Sensoren ist neben der Bandbreite der Fotostromantwort die Detektivität entscheidend. Die Detektivität beschreibt die Fähigkeit eines optischen Detektors, ein Signal mit bestimmter Wellenlänge, Leistungsdichte und Bandbreite detektieren zu können. Limitiert wird die Detektivität durch die Quanteneffizienz und die Höhe und Frequenzverteilung des Dunkelstroms, der bei jeder in Rückwärtsrichtung betriebenen Fotodiode auch ohne einfallendes optisches Signal fließt. Deshalb ist die Reduktion des Dunkelstroms und die Erhöhung der externen Quanteneffizienz wichtig für die Verwendung von organischen Fotodetektoren in Sensoranwendungen. In diesem Kapitel wird der Einfluß verschiedener Schichtdicken der P3HT:PCBM-Schicht auf den Dunkelstrom von PEDOT:PSS-freien Fotodioden untersucht. Des Weiteren wird eine neuartige Methode zur Reduktion von Dunkelströmen durch die Flüssigprozessierung von Ladungsträgerblockschichten aus kleinen Molekülen vorgestellt, die den Leckstrom in Rückwärtsrichtung verringert.*

### 6.1 Probenlayout und Messmethode

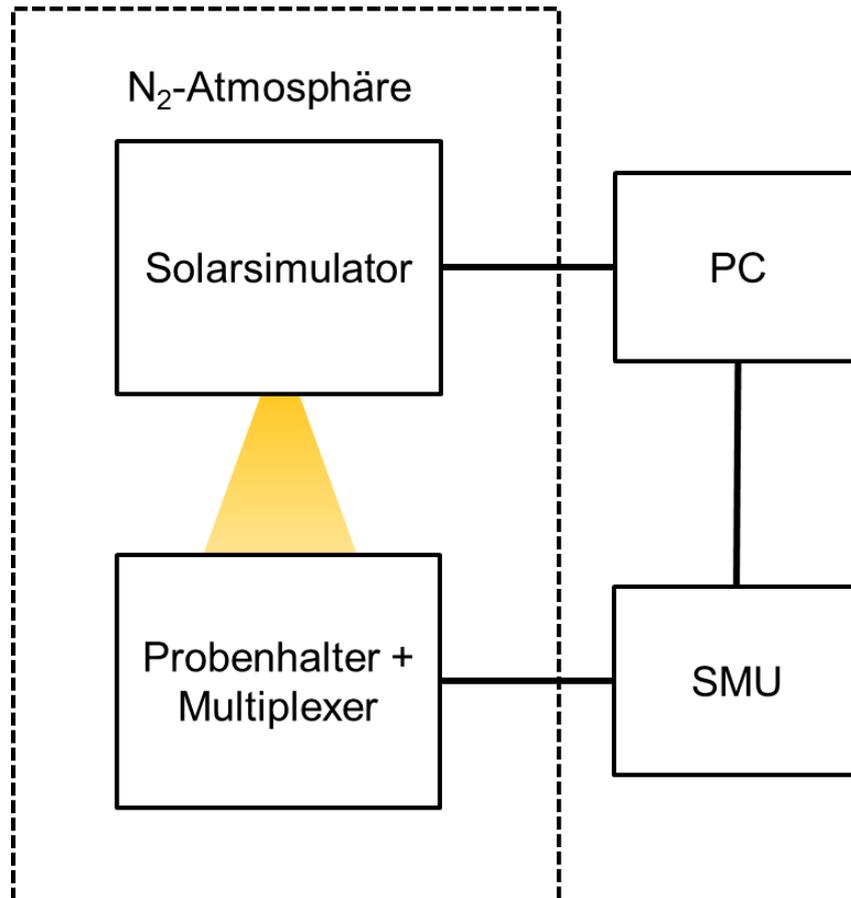
Die Lochinjektionsschicht PEDOT:PSS kann zur schnellen Degradation von Fotodioden führen, wie in Kapitel 4.4 bereits untersucht wurde. Aus diesem Grund wird im Folgenden ein Schichtaufbau gewählt, bei dem P3HT:PCBM direkt auf die ITO-Schicht aufgeschleudert wird, wie in Abbildung 6.1 a) schematisch dargestellt. Für einige der Bauteile wird auf der P3HT:PCBM-Schicht eine weitere organische Schicht als Blockschicht aufgetragen, diese Konfiguration ist in Abbildung 6.1 b) gezeigt. Die Elektroden werden in einer Fingerstruktur ausgeführt, hierzu wird die ITO-Elektrode mit Fotolithografie streifenförmig strukturiert. Die Kathode wird über eine Schattenmaske ebenfalls streifenförmig aufgebracht, es ergibt sich die in Abbildung 6.1 c) gezeigte Fingerstruktur. Die hohen Serienwiderstände der Fingerstruktur spielen für die Bestimmung der Dunkelströme eine untergeordnete Rolle. Die Fotodioden haben eine aktive Fläche von  $2 \cdot 2 \text{ mm}^2$ , auf einem Substrat sind 6 dieser Fotodioden untergebracht.



**Abb. 6.1:** Schematische Darstellung des Schichtaufbaus der untersuchten organischen Fotodioden, in a) ohne und in b) mit organischer Ladungsträgerblockschicht. Das Probenlayout ist in c) abgebildet.

Zur Bestimmung der Strom/Spannungskurven (I/U-Kurven) unter Beleuchtung und in Dunkelheit werden die Bauteile unter Stickstoffatmosphäre in einer Handschuhbox, mit dem in Abbildung 6.2 skizzierten Messaufbau, vermessen, um eine Degradation durch Wasser und Sauerstoff zu vermeiden. Hierzu wird ein Solarsimulator (300 W, Oriel) als Lichtquelle sowie eine SMU (238, Keithley) zur Messung der elektrischen Signale verwendet. Die Kontakte der Bauteile eines Substrats werden über einen elektrischen Multiplexer mit der Strom/Spannungsquelle nacheinander verbunden.

Zur Minimierung von Streulicht ist das Substrat in einem lichtdichten Kunststoffgehäuse untergebracht. Um Umgebungslicht bei der Dunkelstrommessung vollständig abzuschirmen wird zusätzlich eine Blende verwendet. Der Leckstrom des Aufbaus liegt unter  $1 \cdot 10^{-11}$  A bei einer angelegten Spannung von  $-1$  V, hieraus ergibt sich die kleinste messbare Leckstromdichte für die verwendete Bauteilgeometrie mit  $2,5 \cdot 10^{-10}$  A/cm<sup>2</sup>.



**Abb. 6.2:** Messaufbau zur Charakterisierung der I/U-Kennlinien organischer Fotodioden. Die SMU und der Steuerungscomputer sind außerhalb der Handschuhbox untergebracht, der Multiplexer und der Solarsimulator befinden sich in der Stickstoffatmosphäre der Handschuhbox.

## 6.2 Schichtdickenabhängigkeit der statischen Eigenschaften

Niedrige Dunkelströme werden durch die Reduktion der Leckströme einer Fotodiode erzielt. Lokale Verunreinigungen und vereinzelt auftretende Mikroöffnungen in der Halbleiterschicht oder Metallelektrode können eine Quelle von Leckströmen in Rückwärtsrichtung darstellen, da sich hier Strompfade zwischen Kathode und Anode bilden.

### 6.2.1 Stand der Technik

Die Ausbildung von Strompfaden zwischen Anode und Kathode ist bei OLEDs im Kontext der lokal beschleunigten Degradation an den Leckstellen bereits untersucht worden [188–190]. Auch in organischen Solarzellen wurde das Auftreten von lokalen Kurzschlüssen und Inhomogenitäten mithilfe der Thermografie untersucht [191–193]. Eine weitere denkbare Quelle für Leckströme in Bulk Heterojunctions ist die Ausbildung von P3HT- oder PCBM-Domänen, die Kathode und Anode verbinden. Der Nachweis der genauen Gründe für lokale Leckströme ist experimentell allerdings schwierig, da die dünnen Halbleiterschichten für die Elektronenmikroskopie schwer zugänglich sind [194].

In organischen Fotodioden ist, anders als in organischen Solarzellen, die Dicke der Halbleiterschicht weniger kritisch. Bei Solarzellen soll Leistung entnommen werden weshalb Ladungsträger durch das eingebaute Feld das Bauteil verlassen [195]. Kommt es hier durch zu dicke Schichten in Kombination mit den relativ niedrigen Mobilitäten in organischen Halbleitern zu langen Verweildauern der Ladungsträger, so rekombinieren diese und gehen somit für den Fotostrom verloren [136, 196]. Bei der Verwendung als Fotodiode kann das Bauteil allerdings im Kurzschluss oder mit einer negativen Vorspannung betrieben werden. Dadurch kommt es zu einer deutlich vereinfachten Ladungsträgerextraktion und einer kürzeren Verweildauer der Ladungsträger im Bauteil. Hierdurch ergibt sich die Möglichkeit, durch die Erhöhung der Schichtdicke im Vergleich zu organischen Solarzellen, den oben genannten Ursachen für Leckströme entgegenzuwirken. Dickere Halbleiterschichten können deshalb zur Verringerung des Dunkelstroms beitragen, wie unter anderem für MEH-PPV:PCBM als aktive Schicht in einem PEDOT:PSS/MEH-PPV:PCBM/ITO-Nanopartikel Schichtstapel [72] demonstriert wurde. Ng et al. haben gezeigt, daß durch die Erhöhung der Schichtdicke von 144 nm auf 4 µm eine Verringerung des Dunkel-

stroms bei einer Vorspannung von  $-4\text{ V}$  um den Faktor  $10^5$  möglich ist. Gleichzeitig sind immer noch akzeptable Quanteneffizienzen von  $35\%$  erreichbar.

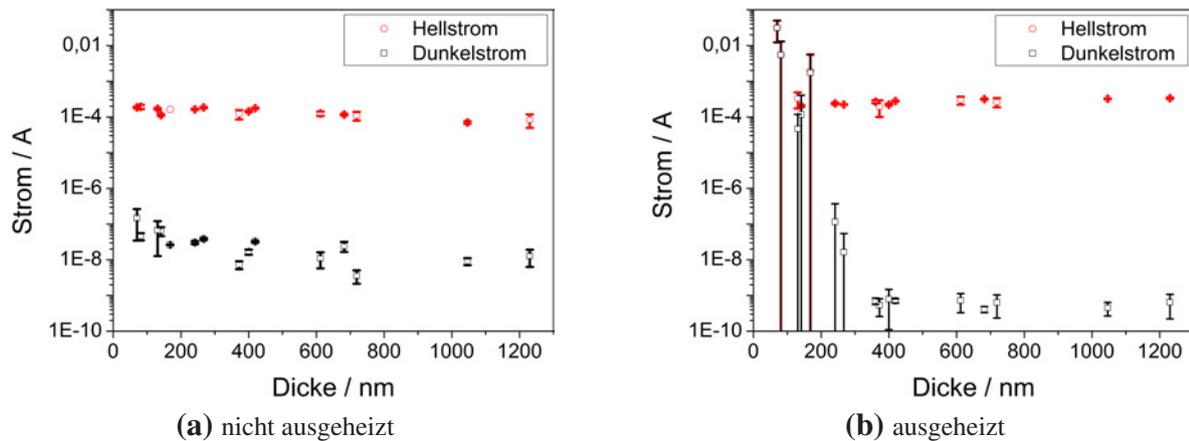
Vor diesem Hintergrund wird die Schichtdickenabhängigkeit des Dunkelstroms von organischen Fotodioden auf der Basis von P3HT:PCBM im Folgenden untersucht.

### 6.2.2 Temperaturbehandlung und Schichtdicke

Für die Bestimmung der Hell- und Dunkelströme werden jeweils I/U-Kennlinien für die verschiedenen Schichtdicken gemessen. Die Bauteile werden zunächst direkt nach dem Aufdampfen der Aluminiumelektrode charakterisiert. Nach einem Ausheizschritt in einem Vakuumofen bei  $110^\circ\text{C}$  für eine Dauer von  $30\text{ min}$  werden die Proben erneut vermessen, um den Einfluß des Ausheizens auf die Eigenschaften der Fotodioden zu untersuchen. Zum Vergleich der Proben wird der Hell- und Dunkelstrom bei einer festgelegten Rückwärtsspannung von  $-1\text{ V}$  verglichen. Dieser Vergleich wird für 15 verschiedene Schichtdicken von  $70\text{ nm}$  bis  $1230\text{ nm}$  und je 4 Fotodioden pro Schichtdicke durchgeführt.

In Abbildung 6.3 a) sind die Mittelwerte der Dunkel- und Hellströme für PEDOT:PSS-freie organische Fotodioden mit variierender P3HT:PCBM-Schichtdicke vor und nach dem Ausheizschritt dargestellt, zur besseren Vergleichbarkeit wurden offensichtliche Kurzschlüsse aus den dargestellten Messwerten entfernt. Für nicht ausgeheizte Proben sinken die Hellströme mit steigender Schichtdicke. Diese Reduktion läßt sich mit der geringen Loch-Mobilität in der P3HT-Phase in nicht ausgeheizten P3HT:PCBM-Schichten erklären [187, 197, 198]. Durch die geringe Mobilität verweilen die Ladungsträger für dickere P3HT:PCBM-Schichten bei gleicher angelegter Spannung länger im Bauteil und erhalten somit eine größere Wahrscheinlichkeit zur Rekombination. Die Dunkelströme der nicht ausgeheizten Proben sinken ebenfalls für dickere P3HT:PCBM-Schichten. Als Gründe hierfür kommen sowohl die Reduktion des elektrischen Feldes im Bauteil als auch die geringere Dichte an durchgängigen Defektpfaden in Frage.

Die Messwerte für ausgeheizte Proben sind in Abbildung 6.3 b) gezeigt. Proben mit einer Schichtdicke von weniger als  $268\text{ nm}$  weisen durch die Wärmebehandlung häufiger Kurzschlüsse oder sehr hohe Dunkelströme auf. Dies wird wahrscheinlich durch eine Ausbildung zu großer Domänen aus P3HT oder PCBM verursacht. Da P3HT:PCBM auf ITO deutlich andere Benetzungseigenschaften aufweist als auf PEDOT:PSS, kommt es außerdem zur teilweisen Ab-



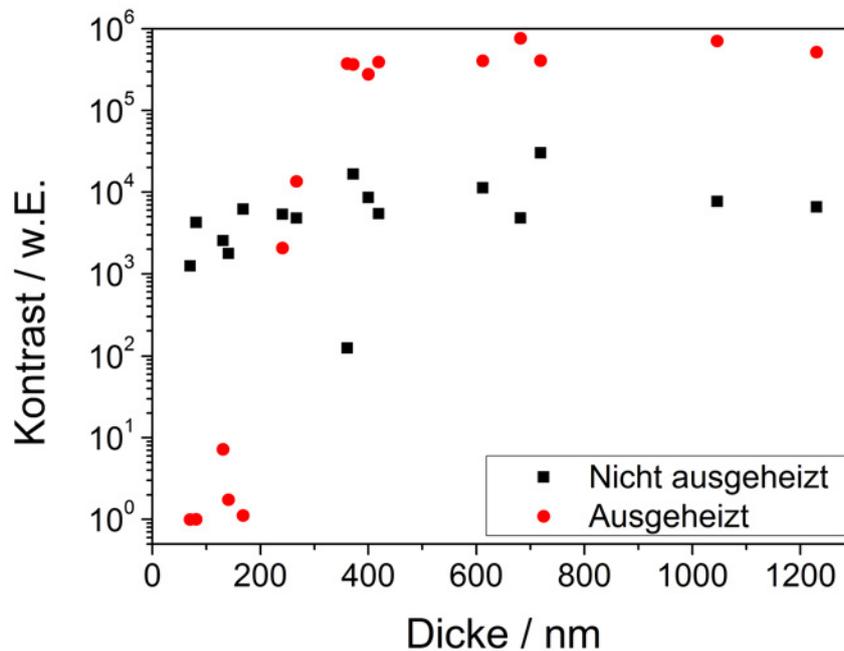
**Abb. 6.3:** Gegenüberstellung der Hell- und Dunkelströme von ausgeheizten (a) und nicht ausgeheizten (b) organischen Fotodioden mit variierender P3HT:PCBM-Schichtdicke. Der Ausheizschritt führt zu einer Erhöhung des Kontrasts zwischen Hell- und Dunkelstrom für Schichtdicken von mehr als 268 nm, allerdings auch zu einer deutlichen Zunahme der Kurzschlüsse für dünnere Schichtdicken.

lösung der P3HT:PCBM-Schicht durch die thermische Belastung beim Ausheizen. Für ausgeheizte Proben mit Schichtdicken über 268 nm lässt sich ein nahezu gleichbleibender Hellstrom für alle P3HT:PCBM-Schichtdicken beobachten. Durch das Ausheizen sind die Mobilitäten im Material für beide Ladungsträgersorten hoch genug, um bei der angelegten Vorspannung eine nennenswerte bimolekulare Rekombination zu vermeiden [199].

Der Kontrast zwischen Dunkel- und Hellstrom, gezeigt in Abbildung 6.4, ist durch den Ausheizschritt im Durchschnitt um den Faktor 20 höher. Diese Verbesserung des Kontrasts ist unabhängig von der P3HT:PCBM-Schichtdicke für Dicken von größer als 268 nm, während die Ausbildung von Kurzschlüssen bei kleineren Schichtdicken zu niedrigen Kontrastwerten der ausgeheizten, dünnen Proben führt.

Die Untersuchungen zeigen, daß zur Erzielung von niedrigen Dunkelströmen sowohl die Schichtdicke als auch die Temperaturbehandlung der Proben maßgeblich sind.

Der Verringerung der Dunkelströme in der hier gewählten Bauteilarchitektur sind Grenzen gesetzt, eine weitere Erhöhung der P3HT:PCBM-Schichtdicke, über 268 nm, führt nicht zu einer wesentlichen Dunkelstromreduktion bei ausgeheizten Bauteilen. Auch die Hellströme bleiben im gleichen Bereich. Eine weitere Erhöhung der Schichtdicke bringt also, anders als von Ng et al. [72] für die dort verwendete Bauteilarchitektur gezeigt, keine weitere Verbesserung in



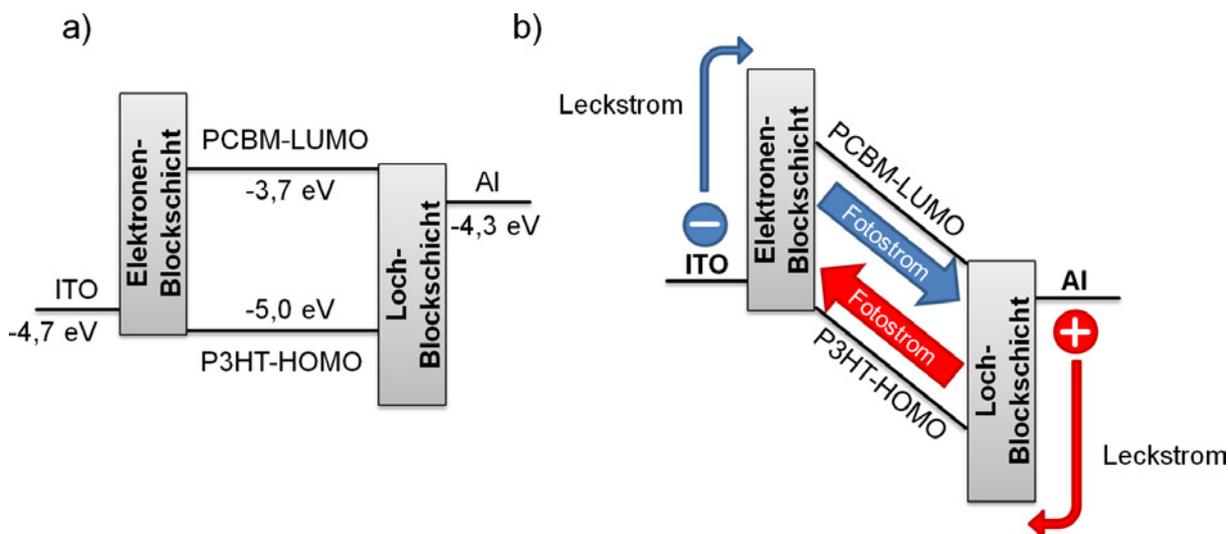
**Abb. 6.4:** Kontrast zwischen Hell- und Dunkelstrom von ausgeheizten (rot) und nicht ausgeheizten (schwarz) organischen Fotodioden mit variierender P3HT:PCBM-Schichtdicke.

der Reduktion der Dunkelströme. Es ist anzunehmen, daß hierfür die Injektion von Ladungsträgern über die Grenzflächen der aktiven Schichten verantwortlich ist. Eine Verbesserung ist deshalb nur durch den Einbau zusätzlicher Schichten zu erwarten, wie Gong et al. [58] durch den Einbau von Blockschichten erfolgreich gezeigt haben.

### 6.3 Flüssigprozessierte Blockschichten zur Dunkelstromreduktion

Die Herausforderung bei der Maximierung der Detektivität liegt in der Reduktion des Dunkelstroms beim gleichzeitigem Erhalt der Quanteneffizienz. Eine Möglichkeit hierzu bieten weitere funktionale Schichten sowohl auf der Anoden- als auch auf der Kathodenseite, wie schematisch für P3HT:PCBM als Absorberschicht in Abbildung 6.5 dargestellt. Diese funktionalen Schichten sollen die Injektionsbarriere erhöhen, aber gleichzeitig keine Barriere für die Extraktion von Ladungsträgern darstellen.

Blockschichten zur selektiven Injektion von nur einer Ladungsträgersorte und zur Verhinderung der Rekombination von in der aktiven Schicht befindlichen Ladungsträgern an der Elektrode werden in OLEDs bereits seit den Anfängen

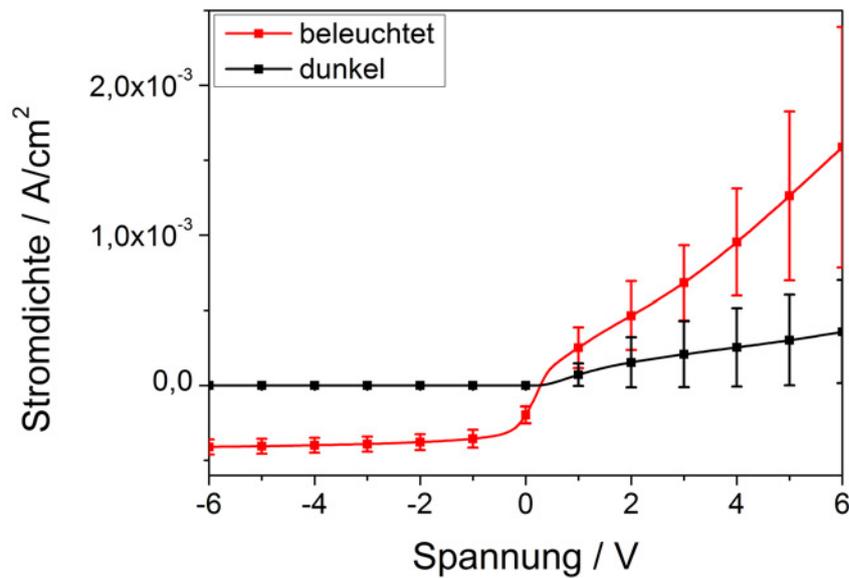


**Abb. 6.5:** Darstellung der Energieniveaus einer P3HT:PCBM-Fotodiode mit Blockschichten im Flachbandfall a) und bei angelegter Rückwärtsspannung b). Aus der Darstellung des Flachbandfalles lassen sich die optimalen Energieniveaus der Blockschichten ableiten. Im Idealfall wird nur die Injektion verringert, die Extraktion jedoch nicht.

der OLED-Forschung verwendet [10]. Hier dienen die Blockschichten dazu, den Bereich der Rekombination der Ladungsträger innerhalb des Bauteils zu begrenzen, da an den Elektroden die Rekombination durch das Quenching der Exzitonen am Metall vornehmlich nichtstrahlend erfolgt. Aus diesem Grund sind effiziente OLEDs in einer Doppelheterostruktur ausgeführt, bei der die Emissionsschicht von Blockschichten an Anode und Kathode eingerahmt ist [200]. Auch in vakuumprozessierten organischen Solarzellen finden Blockschichten bereits seit langem Verwendung [29, 201, 202]. In Solarzellen können Ladungsträger nach der Generation durch Trennung eines Exzitons aufgrund von Diffusionsprozessen entgegen der vorherrschenden Feldrichtung im Bauteil an den Elektroden rekombinieren, was zu einem effektiven Stromverlust und einer Verringerung der Quanteneffizienz führt. Anders als in OLEDs soll deshalb bei organischen Solarzellen durch Blockschichten die selektive Extraktion der Ladungsträger gewährleistet werden.

### 6.3.1 Referenzfotodioden ohne Blockschichten

Die Wirkung der Blockschichten soll durch den Vergleich mit Referenzbauteilen ohne Blockschichten untersucht werden. Hierzu wurde eine große Anzahl Fotodioden mit identischer Schichtstruktur untersucht. Aufgrund der Erfahrun-



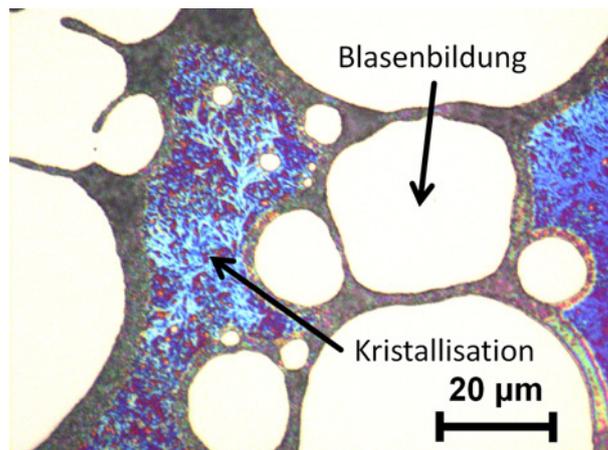
**Abb. 6.6:** Gemittelte I/U-Kennlinien von insgesamt 50 Fotodioden ohne Blockschicht in linearer Darstellung. Zusätzlich ist die Höhe der Standardabweichung als Fehlerbalken eingezeichnet.

gen bei der schichtdickenabhängigen Untersuchung der Dunkelströme (siehe Kapitel 6.2.2) wird eine P3HT:PCBM-Schichtdicke von 450 nm gewählt.

In Abbildung 6.6 sind die mittleren I/U-Kennlinien von insgesamt 50 der Referenzdioden sowie die resultierende Standardabweichung linear aufgetragen. Die Abweichungen der unterschiedlichen Referenzbauteile ist für die Vorwärtsspannung groß, im Gegensatz dazu sind die Abweichungen in der Rückwärtsstromrichtung gering. Die Rückwärtsströme sind ohne Lichteinfall sehr klein und deshalb in der hier gewählten Darstellung nicht zu erkennen. Aufgrund der relativ dicken P3HT:PCBM-Schicht und der Verwendung einer Aluminiumkathode, weisen die Bauteile eine geringe Leerlaufspannung von 0,3 V auf [203].

### 6.3.2 Lochblockschichten

Für die Prozessierung von Blockschichten aus der Flüssigphase besteht die Herausforderung darin, die bereits abgeschiedenen Schichten nicht durch das Aufbringen der Blockschicht wieder aufzulösen. Die Blockschicht muss in einem Lösungsmittel gelöst sein, welches die P3HT:PCBM-Schicht nicht auflöst. Neben der Löslichkeit muss außerdem eine ausreichende Benetzung sichergestellt werden, um homogene Schichten abscheiden zu können. Hierbei kann, anders als bei der Vorbehandlung der ITO-Elektrode nur beschränkt auf



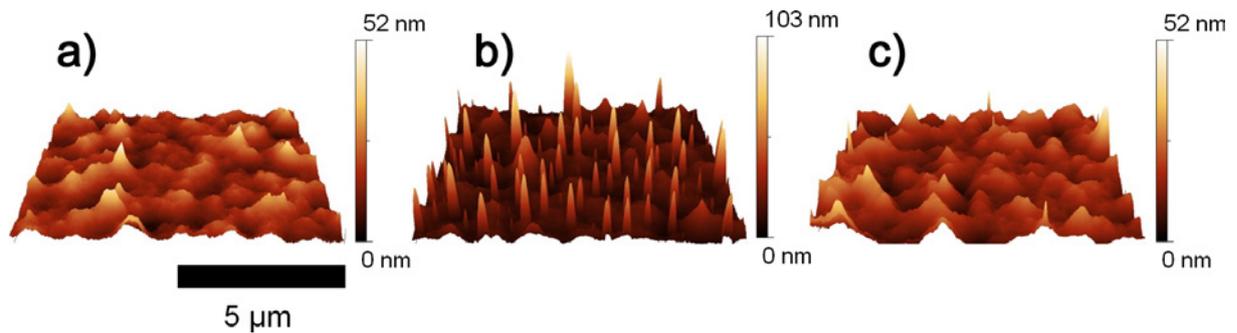
**Abb. 6.7:** Lichtmikroskopische Aufnahme einer aus Ethanol abgeschiedenen TAZ-Lösung auf P3HT:PCBM. Deutlich sichtbar ist die starke Blasen- und Kristallbildung bei nicht optimierten Prozessbedingungen.

eine Oberflächenmodifikation durch Plasma oder UV/Ozon zurückgegriffen werden, da diese Verfahren die organischen Materialien in der aktiven Schicht schädigen [204].

Es werden die in Kapitel 3.1.1 beschriebenen Moleküle TAZ und TPBi näher untersucht, da sie aufgrund ihrer Energieniveaus als Blockschichten in Frage kommen.

Die verwendeten Blockschichten TAZ und TPBi werden in Ethanol in Konzentrationen von 0,06 mg/ml bis 3 mg/ml gelöst. Mit diesen Lösungen wird dann eine dünne Blockschicht auf die P3HT:PCBM-Oberfläche aufgeschleudert. Hierbei zeigt sich, daß der Spincoatvorgang wesentlich von den ersten Sekunden nach Auftrag der Lösung auf das Substrat beeinflusst wird. Die untersuchten Materialien neigen zu einer Kristallbildung, außerdem ist die Benetzung der P3HT:PCBM-Schicht maßgeblich von der Lösungsmittelkonzentration abhängig. Dementsprechend werden Schichten, bei denen die Lösung erst auf das ruhende Substrat aufgeträufelt wird, bevor der eigentliche Schleudervorgang stattfindet, inhomogen. Es kommt zu einer ausgeprägten Blasen- und Kristallbildung, wie in Abbildung 6.7 deutlich sichtbar.

Für TAZ und TPBi konnte dieses Problem weitgehend gelöst werden, indem die Lösung auf das sich bereits drehende Substrat geträufelt wird. Ebenfalls kritisch ist der Wassergehalt der Ethanolösung. Für Ethanol, welches an Umgebungsluft aufbewahrt wurde und deshalb Wasser enthielt, wurde eine starke Koagulation der TAZ-Schicht beobachtet, wie in Abbildung 6.8 b) darge-



**Abb. 6.8:** Rasterkraftmikroskopische Aufnahme einer a) P3HT:PCBM-Schicht ohne Blockschicht, einer b) P3HT:PCBM-Schicht mit TAZ-Schicht abgeschieden aus wasserhaltigem Ethanol und einer c) P3HT:PCBM-Schicht mit TAZ-Schicht abgeschieden aus wasserfreiem Ethanol.

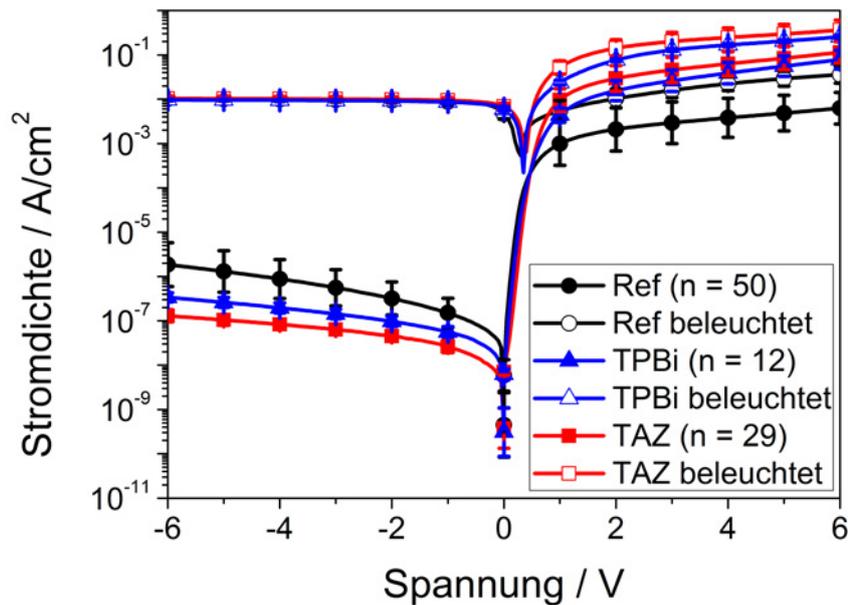
stellt. Wasserfreies Ethanol führt hingegen zu einer Schicht, die homogen auf der P3HT:PCBM-Oberfläche verteilt ist, hier dargestellt in Abbildung 6.8 c).

Durch die Veränderung der Feststoffkonzentration können verschiedene Schichtdicken für TAZ und TPBi erreicht werden. Diese reichen von Dicken unter 3 nm für Feststoffkonzentrationen von 0,06 mg/ml bis zu 37 nm und 27 nm für Konzentrationen von 3 mg/ml TAZ bzw. TPBi bei einer Umdrehungszahl von 1000 1/min.

### Vergleich von TAZ und TPBi

In Abbildung 6.9 ist der I/U-Verlauf für Fotodioden mit dünner Blockschicht aus TAZ, TPBi und ohne Blockschicht im beleuchteten und unbeleuchteten Zustand dargestellt. Die Dunkelstromdichte in Rückwärtsrichtung ist dabei deutlich durch den Einsatz einer Blockschicht reduziert. Während die Referenzdiode ohne Blockschicht eine Dunkelstromdichte von  $5,7 \cdot 10^{-7} \text{ A/cm}^2$  bei  $-1 \text{ V}$  aufweist, ist dieser Wert für TAZ mit  $2,1 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$  und TPBi mit  $3,6 \cdot 10^{-8} \text{ A/cm}^2$  um mehr als eine Größenordnung verringert. Hinzu kommt, daß der Kurzschlussstrom durch das Einbringen einer TAZ- oder TPBi-Blockschicht im beleuchteten Zustand zunimmt. Die Dunkelstromdichte ist bei TAZ-Schichten um den Faktor 1,7 niedriger als bei TPBi-Schichten.

Dickere Schichten von TAZ und TPBi führen, wie aus Abbildung 6.10 ersichtlich, zu einer Verringerung des Fotostroms. Der Dunkelstrom sinkt weiter im Vergleich zu den dünnen Blockschichten, allerdings nur etwa eine halbe Größenordnung bei einer Vorspannung von  $-1 \text{ V}$ . Für eine flüssigprozessierte TAZ-Schicht mit einer Dicke von 37 nm kann eine Reduktion des Fotostroms



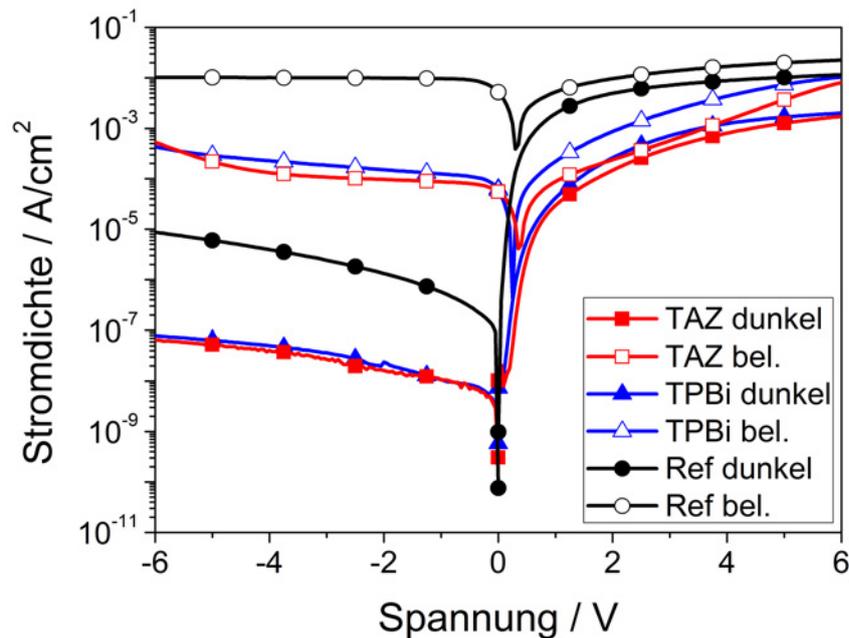
**Abb. 6.9:** Vergleich der I/U-Kennlinien von Fotodioden mit dünnen (< 3 nm) TAZ- und TPBi-Schichten sowie Fotodioden ohne Blockschicht.

um den Faktor 200 bei einer Vorspannung von  $-1$  V beobachtet werden. Vergleichbare Ergebnisse ergeben sich für eine TPBi-Schicht mit einer Dicke von 27 nm.

### Vergleich von Fotodioden mit aufgedampften und flüssig prozessierten TAZ-Schichten

Eine Herausforderung bei der Prozessierung von Blockschichten ist die Homogenität und die gleichmäßige Bedeckung der darunterliegenden Schicht. Im Idealfall sollte die Blockschicht eine konstante Schichtdicke haben und keine Löcher aufweisen. Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen der P3HT:PCBM-Oberfläche zeigen eine Rauigkeit, die im Bereich von 20 nm liegt, wie in Abbildung 6.8 a) gezeigt. Aus diesem Grund fällt es schwer, die nur wenige Nanometer dicke, flüssigprozessierte Blockschicht bezüglich der Homogenität zu beurteilen.

Aufgedampfte Schichten weisen in der Regel eine höhere Homogenität und Reproduzierbarkeit auf [205], zudem wird die Schichtdicke über die Aufdampfrate während des Aufdampfprozesses kontinuierlich gemessen und kann deshalb ohne Einfluß durch Inhomogenitäten der P3HT:PCBM-Schicht bestimmt werden. Als Vergleich mit den flüssig prozessierten Fotodioden

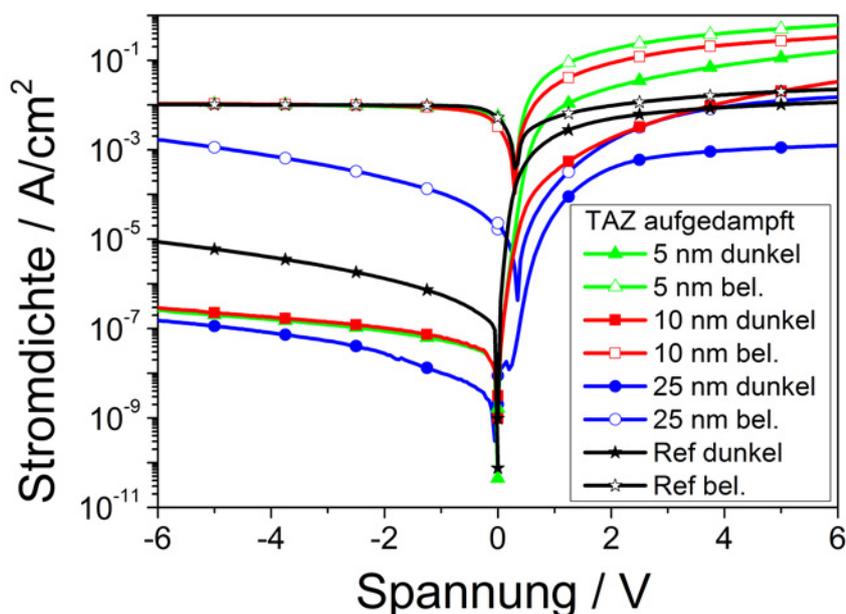


**Abb. 6.10:** I/U-Kennlinien von Fotodioden mit dicken, per Schleuderdeposition aufgetragenen TAZ- bzw. TPBi-Schichten im Vergleich zu Fotodioden ohne Zwischenschicht. Die Dicke der TAZ-Schicht beträgt 37 nm, die der TPBi-Schicht 27 nm.

werden deshalb Bauteile mit aufgedampften TAZ-Schichten von 5 nm, 10 nm und 25 nm Dicke hergestellt und charakterisiert.

Die Ergebnisse der Untersuchung sind in Abbildung 6.11 gezeigt. Für die 5 nm und 10 nm dicke TAZ-Schicht sind die Dunkelströme in Rückwärtsrichtung im Vergleich zu Referenzbauteilen ohne Blockschicht um fast eine Größenordnung kleiner. In Vorwärtsrichtung verursacht die 10 nm dicke TAZ-Schicht im Vergleich zur 5 nm dicken TAZ-Schicht im Dunkelstrom eine deutliche Abnahme für Spannungen über 0,5 V. Für die beleuchtete Fotodiode beobachtet man außerdem eine Verringerung des Stroms in Rückwärtsrichtung für kleine Spannungen, bei niedrigen negativen Spannungen kleiner als  $-0,5$  V gleichen sich die Hellstromkurven an. Bei der 25 nm dicken TAZ-Schicht sind alle Ströme sowohl im Rückwärts- als auch im Vorwärtsfall reduziert.

Die mit den aufgedampften Schichten erzielten Ergebnisse decken sich gut mit denen der Fotodioden mit aufgeschleuderter TAZ-Schicht aus Abbildung 6.9. Dies zeigt, daß die flüssigprozessierten Schichten eine ähnlich gute Homogenität und Bedeckungsgrad wie die aufgedampften Schichten aufweisen.



**Abb. 6.11:** I/U-Kennlinien von Fotodioden mit thermisch aufgedampften TAZ-Schichten verschiedener Dicken.

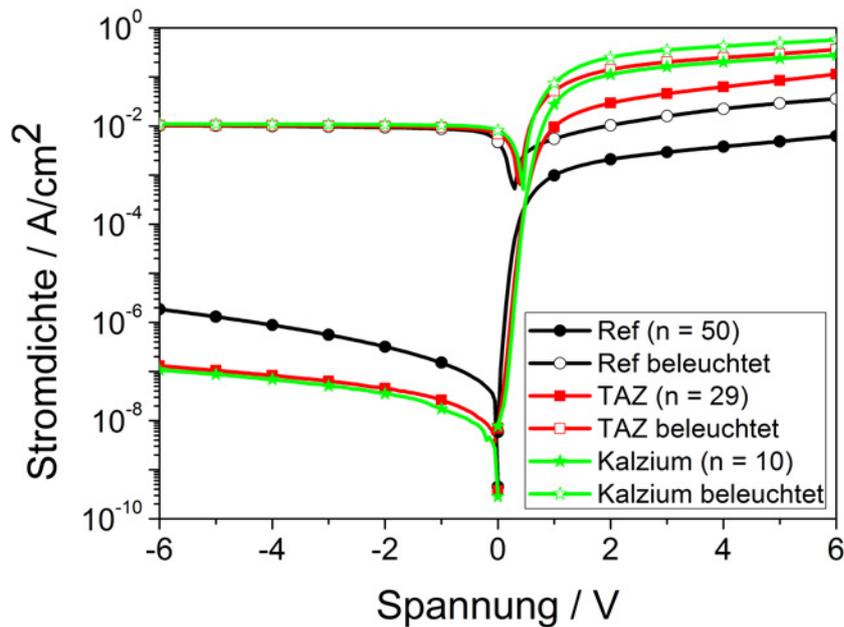
### Fotodioden mit Kalzium-Kathode

Das Fermi-niveau von Aluminium liegt mit  $-4,3\text{eV}$  unter dem LUMO von PCBM bei  $-3,7\text{eV}$ , daher kann die Verschiebung der Austrittsarbeit der Kathode durch die organische Blockschicht in einer Verringerung des Dunkelstroms in Rückwärtsrichtung resultieren. Um dies zu untersuchen werden Proben mit einer Ca/Al-Kathode hergestellt und charakterisiert. Kalzium hat eine Austrittsarbeit von  $-2,9\text{eV}$  [53] und damit eine gute Anpassung an das LUMO des P3HT.

Auf der P3HT:PCBM-Schicht wird 20 nm Kalzium sowie eine Deckschicht aus 200 nm Aluminium aufgedampft. Der Vergleich der I/U-Kennlinie von Fotodioden mit Kalzium als Kathodenmaterial in Abbildung 6.12 zeigt in Rückwärtsrichtung eine nahezu perfekte Übereinstimmung der Kennlinien mit den Kennlinien der Fotodioden mit TAZ-Blockschicht. In Vorwärtsrichtung ist für die Proben mit Kalzium eine bessere Injektion zu beobachten.

### Diskussion der Ergebnisse

In Vorwärtsrichtung läßt sich trotz der eigentlich vorhandenen Injektionsbarriere durch die LUMOs von TPBi ( $E_{\text{LUMO}} = -2,7\text{eV}$ ) und von TAZ ( $E_{\text{LUMO}} = -2,6\text{eV}$ ) eine Erhöhung des Stroms feststellen.



**Abb. 6.12:** Vergleich der I/U-Kennlinien von Fotodioden mit Zwischenschichten aus TAZ oder Kalzium und Dioden ohne Zwischenschicht. Die Kennlinien der Fotodioden mit Kalziumkathode sind den Bauteilen mit TAZ-Schicht sehr ähnlich.

Eine verbesserte Ladungsträgerinjektion durch Tunneleffekte [206] kann aufgrund der vergleichsweise dicken Schicht ausgeschlossen werden, da selbst die aufgedampften 10nm dicken TAZ-Schichten zu einer Erhöhung des Vorwärtstroms führen.

Ein Grund für den erhöhten Vorwärtstrom könnten Defektzustände durch das aufgedampfte Aluminium sein. Hierzu gibt es zahlreiche Beispiele in der Literatur, bei denen ebenfalls durch eine zusätzliche Blockschicht eine Erhöhung des Vorwärtstroms beobachtet wurde [29, 59, 117, 207, 208]. Die Überwindung der Injektionsbarriere wird auf das Eindiffundieren von Metallatomen (z.B. Silber oder Aluminium) in die Blockschicht bei der Deposition der Kathode zurückgeführt. Durch die Verwendung verschieden dicker Blockschichten wurde darauf geschlossen, daß beispielsweise Silberatome bis zu einer Tiefe von 10nm in die Blockschicht 2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin (BCP) eindringen [209]. Die Argumentation mithilfe der Defektzustände durch Metallatome kann allerdings die Reduktion des Dunkelstroms durch die Blockschichten nicht erklären, da bei einer Verringerung der Injektionsbarriere durch Defektzustände auch die Barriere für die Dunkelstrominjektion verringert wird.

Die experimentellen Daten sind daher eher damit konsistent, daß die Bildung eines Dipols an der Grenzschicht zwischen der metallischen Kathode

und der Blockschicht für die Verringerung der Dunkelströme verantwortlich ist. Die Dipolbildung ist bereits für eine große Anzahl an organischen Halbleiter/Metall-Kombinationen untersucht worden, wobei in den meisten Fällen eine Verschiebung des Vakuumniveaus vom Metall zur organischen Schicht in die negative Richtung beobachtet wurde [210]. Für TAZ ergibt sich für Kalzium, Magnesium, Silber und Gold eine lineare Abhängigkeit von der Dipolenergie zur Austrittsarbeit des Metalls [211]. Die lineare Interpolation der so erhaltenen Ergebnisse führt für die Kombination TAZ/Aluminium zu einer Verschiebung von 1,7 eV. Damit ist die Injektionsbarriere von Aluminium und TAZ auf weniger als 0,1 eV reduziert, wie schematisch in Abbildung 6.13 illustriert. Für die folgende Diskussion der Vorgänge an der Grenzfläche muss darauf hingewiesen werden, daß die genaue Verteilung der Energieverläufe unbekannt ist und gerade für den Übergang von organischen Halbleitern zu organischen Halbleitern bisher nur wenig verstanden ist. Aus diesem Grund sind die in Abbildung 6.13 dargestellten Energieniveaus als diskrete Stufen eingezeichnet und der Effekt von Fermi-Level-Pinning und anderen Bandverbiegungen nicht gezeigt. Wie in [212] gezeigt, ist die Bandverbiegung bzw. das direkte Energieniveau-Pinning stark von der Reinheit von Material und Oberfläche abhängig. Da das LUMO des PCBM unter dem LUMO von TAZ liegt, kommt ein nahezu ohmscher Kontakt in Vorwärtsrichtung zustande. Die damit einhergehende Verringerung der Barriere zwischen dem Fermi-niveau der Kathode und dem LUMO des PCBM führt zu der Steigerung des Stromes in Vorwärtsrichtung, wie in Abbildung 6.9 gezeigt.

Die Untersuchungen an Fotodioden mit Kalziumkathoden bestätigen die Annahme, daß die Reduktion des Dunkelstromes nicht durch die blockierende Eigenschaft der TAZ-Schicht für Löcher verursacht wird. Für Fotodioden mit Kalzium sinkt der Dunkelstrom im Vergleich zu den Referenzdioden. Die Ursache hierfür ist die Anhebung der effektiven Austrittsarbeit der Kathode und damit der Injektionsbarriere zwischen der Kathode und dem HOMO des P3HT.

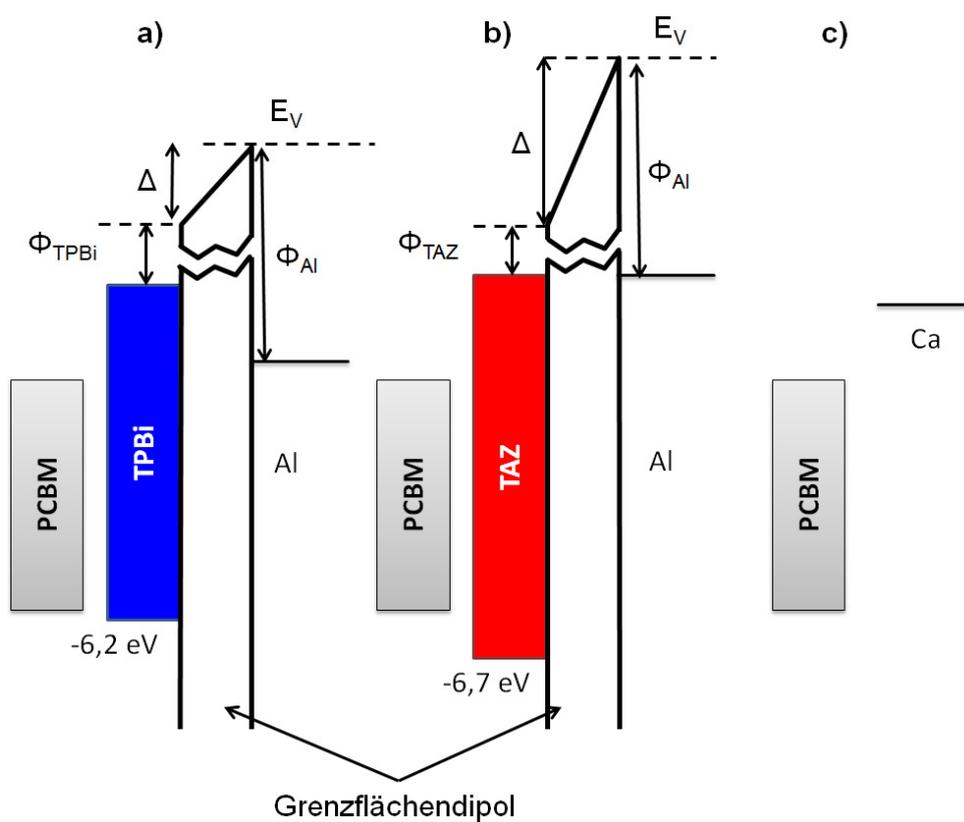
Für TPBi wird auf Silber eine Verschiebung des Vakuumniveaus um 0,9 eV berichtet [213], unter Annahme einer linearen Abhängigkeit mit der Austrittsarbeit, ergibt sich auf Aluminium damit eine Verschiebung von 0,8 eV. Die Barriere für die Elektroneninjektion wird verringert, allerdings kommt kein ohmscher Kontakt zustande, da eine Barriere von ca. 0,9 eV verbleibt. Damit lassen sich sowohl die geringeren Vorwärtsströme als auch die größeren Dunkelströme im Vergleich zu TAZ erklären.

Die Ergebnisse für dickere Blockschichten in Abbildung 6.10 zeigen,

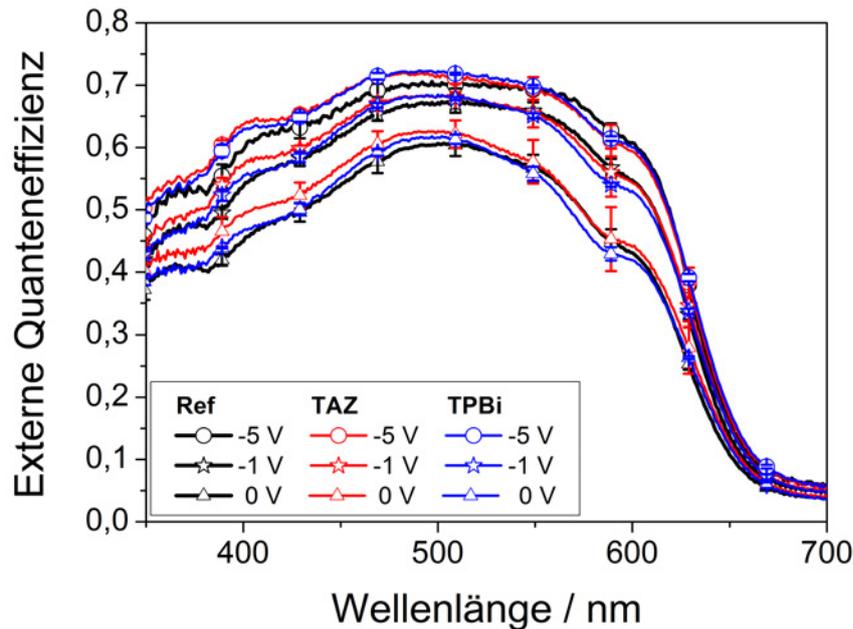
daß zu dicke Blockschichten von über 10 nm eine effiziente Extraktion der generierten Ladungsträger an der Kathode verhindern. TAZ und TPBi haben mit Elektronenmobilitäten von  $1 - 3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [214] und  $3,3 - 8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [215] geringere Elektronenbeweglichkeiten als für die P3HT:PCBM-Bulk Heterojunction mit  $0,8 - 2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  [104] gezeigt wurden. Die geringere Elektronenbeweglichkeit führt zu einem Anstauen der Elektronen an der Blockschicht. Aufgrund der langen Verweildauer im Bauteil können diese rekombinieren, stehen also nicht mehr als Fotostrom zur Verfügung. Die geringere Mobilität ist außerdem der Grund für den geringen Vorwärtsstrom im Vergleich zum Referenzbauteil ohne Blockschicht. Bestätigt wird diese Annahme durch den Vergleich mit Fotodioden mit aufgedampften TAZ-Schichten von 5 nm, 10 nm und 25 nm, deren I/U-Kennlinien in Abbildung 6.11 gezeigt sind. Der maximale Vorwärtsstrom wird bei diesen Proben mit einer TAZ-Schichtdicke von 5 nm erreicht, bei dickeren Schichten von 10 nm und 25 nm sinkt der Vorwärtstrom mit größerer Dicke der Schicht.

### 6.3.3 Quanteneffizienz und Detektivität

Die Detektivität eines Fotodetektors wird zum einen durch den bereits untersuchten Dunkelstrom bestimmt, der andere Faktor ist die externe Quanteneffizienz. Die gemittelten externen Quanteneffizienzen bei angelegten Rückwärtsspannungen von 0 V, -1 V und -5 V von P3HT:PCBM-Fotodioden mit Blockschichten aus TAZ bzw. TPBi sowie Referenzen ohne Blockschicht sind in Abbildung 6.14 in Abhängigkeit der Wellenlänge dargestellt. Für die Fotodioden mit TAZ-Schicht sind gerade im kurzwelligen Spektralbereich die Quanteneffizienzen bei 0 V um etwa 5 % höher als ohne Blockschicht. Dies lässt sich durch die unterdrückte Rekombination der Löcher am Metall der Kathode erklären. Die Verbesserung ist klein im Vergleich zu den 20 %, die bei der Vermessung der Kurzschlussströme im Solarsimulator auftritt. Durch die wesentlich geringeren Bestrahlungsstärken bei der Vermessung der externen Quanteneffizienz im Vergleich zum Solarsimulator hat das Anstauen von Ladungsträgern durch die schlechtere Extraktion an der Kathode einen kleineren Einfluß auf die Verluste im Bauteil. Bei angelegter Spannung wird die Rekombination von Löchern an der Kathode durch steigende Drift der Ladungsträger in Richtung der Anode unwahrscheinlicher, weshalb der Einfluß der zusätzlichen Schicht abnimmt. Sowohl in der Höhe als auch im spektralen Verlauf sind die Quanteneffizienzen im Rahmen der Messgenauigkeit vergleichbar.



**Abb. 6.13:** Schema der Energien für die Grenzflächen zwischen PCBM und a) TPBi, b) TAZ und der Aluminiumelektrode sowie für die Grenzfläche zwischen PCBM und c) Kalzium.



**Abb. 6.14:** Mittelwerte der externen Quanteneffizienzen von Fotodioden mit und ohne Blockschichten bei Rückwärtsspannungen von 0V, -1V und -5V. Die Bauteile zeigen nahezu identische Charakteristika, die eingesetzten Blockschichten beeinträchtigen also die Quanteneffizienzen der Fotodioden nicht.

Die Detektivität wird für eine Wellenlänge von 500nm und unter der Annahme von dominierendem Schrotrauschen gemäß der bereits in Kapitel 2.2.2 eingeführten Gleichung 6.1 berechnet.

$$D^* = \frac{\sqrt{A}}{\text{NEP}} = \frac{\mathfrak{R}(\lambda)}{\sqrt{2eJ_D}}. \quad (6.1)$$

Für die in dieser Arbeit untersuchten Detektoren sind die Detektoreigenschaften in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

## 6.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der Dunkelstrom, die Quanteneffizienz und daraus folgend die Detektivität organischer Fotodioden untersucht. Es wird gezeigt, daß der Hell-Dunkel-Kontrast durch das Ausheizen bei ITO-freien P3HT:PCBM-Fotodioden um mehr als eine Größenordnung verbessert werden kann. Außerdem wird eine minimale Schichtdicke der P3HT:PCBM-Schicht von ca. 270 nm

**Tab. 6.1:** Zusammenfassung der Detektoreigenschaften.

	Referenz	TAZ	TPBi
<b>Bestrahlung: <math>\lambda = 500 \text{ nm}</math></b>			
Externe Quanteneffizienz [%]	67	68	68
Responsivität [A/W]	0,270	0,274	0,274
Detektivität [Jones]	$6,3 \cdot 10^{11}$	$3,6 \cdot 10^{12}$	$2,6 \cdot 10^{12}$
<b>Bestrahlung: AM1.5G</b>			
Dunkelstromdichte [A/cm <sup>2</sup> ]	$5,7 \cdot 10^{-7}$	$2,1 \cdot 10^{-8}$	$3,6 \cdot 10^{-8}$
Fotostromdichte [A/cm <sup>2</sup> ]	$9,7 \cdot 10^3$	$9,6 \cdot 10^3$	$9,1 \cdot 10^3$
Kurzschlussstromdichte [A/cm <sup>2</sup> ]	$5,2 \cdot 10^{-3}$	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$6,9 \cdot 10^{-3}$

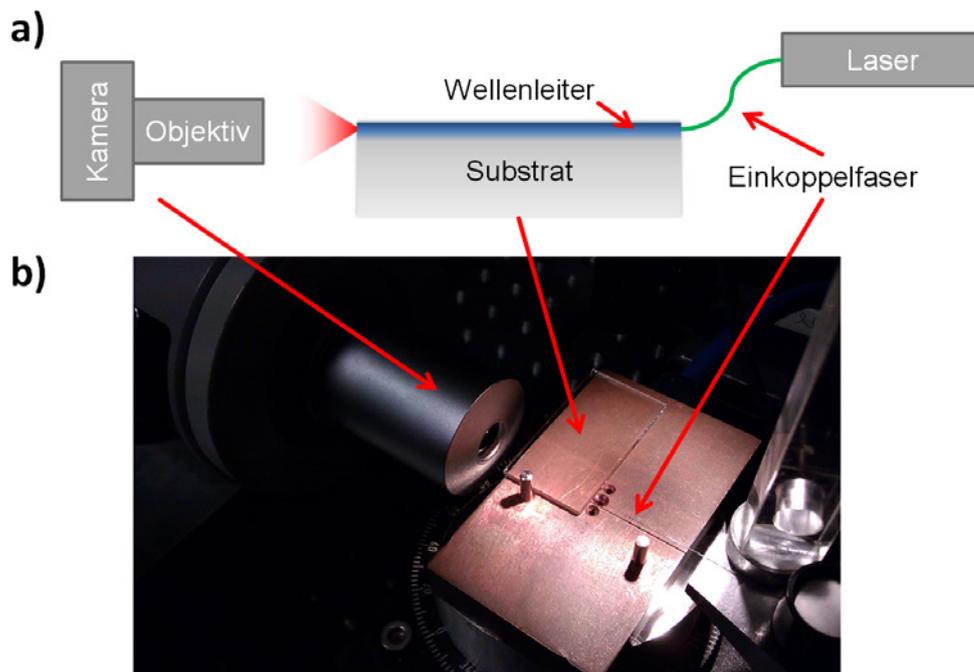
identifiziert, unterhalb der die Fotodioden durch das Ausheizen entweder ganz ausfallen oder sehr hohe Dunkelströme zeigen. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wird ein Prozess entwickelt, mit dem sich Ladungsträger-Blockschichten zur Dunkelstromreduktion aus der Flüssigphase auf P3HT:PCBM abscheiden lassen. Durch die Verwendung von Blockschichten kann eine Verbesserung der Detektivität um mehr als das 5-fache erreicht werden. Während die Responsivität auf gleichem Niveau verharrt, wird durch die Blockschicht aus TAZ der Dunkelstrom um den Faktor 27,4 verringert. Die Detektivität von  $3,6 \cdot 10^{12}$  Jones ist vergleichbar mit kommerziell verfügbaren Siliziumfotodioden wie z.B. die VTD34H (Perkin Elmer) mit einer Detektivität von  $5,7 \cdot 10^{12}$  Jones [216].

## 7 Mikrooptische Systeme und deren Ankopplung an organische Fotodioden

*Das Thema dieses Kapitels ist die Herstellung und Charakterisierung von planaren Streifenwellenleitern in PDMS sowie deren Ankopplung an eine organische Fotodiode über ein mikrooptisches System. Hierzu wird zuerst auf die Messmethoden zur Charakterisierung von Wellenleitern eingegangen. Im zweiten Teil werden Verfahren zur Herstellung von direkt belichteten Wellenleitern näher betrachtet sowie die Herstellung von Wellenleitern mit einer kostengünstigen Vakuum-UV-Quelle vorgestellt. Im abschließenden Abschnitt wird die Ankopplung von organischen Fotodioden an Wellenleiter über ein repliziertes mikrooptisches System mit integrierten Wellenleitern demonstriert.*

### 7.1 Messmethoden

Optische Wellenleiter lassen sich im Wesentlichen durch ihr Modenprofil, ihre Dämpfung und die mechanischen Abmessungen charakterisieren. Das Modenprofil gibt Auskunft über die Feldverteilung des elektromagnetischen Feldes im angeregten Wellenleiter. Wie in Abschnitt 2.3.2 bereits eingeführt, können Wellenleiter eine oder mehrere Moden führen. Durch die Nahfeldmessung kann das Modenprofil bestimmt werden. Ein weiterer Parameter eines Wellenleiters ist die Dämpfung, die geführtes Licht erfährt. Die Messung der Dämpfung erfolgt in dieser Arbeit über die Cutback-Methode [84]. Um Aussagen über das Brechzahlprofil bzw. den effektiven Brechzahlhub des Wellenleiters treffen zu können, wird die Modenlinienspektroskopie [217] von Filmwellenleitern verwendet. Die Charakterisierung der Wellenleiter wurde in Kooperation mit dem Institut für Mikrostrukturtechnik (IMT) am KIT an den dort vorhandenen Messplätzen zur Nahfeldmessung, Dämpfungsmessung und Modenlinienspektroskopie durchgeführt.



**Abb. 7.1:** a) Schematische Darstellung und b) Foto des Messplatzes zur Nahfeldmessung von planaren Wellenleitern.

### 7.1.1 Optische Nahfeldmessung

Bei der optischen Nahfeldmessung wird Licht in den Wellenleiter über eine positionierbare monomodige Einkoppelfaser eingekoppelt und die Auskoppelfacetten des zu untersuchenden Wellenleiters mit einer Mikroskopkamera abgebildet. Die mit der Kamera gemessene Intensitätsverteilung ergibt das Modenprofil für die Mode, in die mit der Einkoppelfaser eingekoppelt wird. Durch Abrastern der Einkoppelfacetten des Wellenleiters kann bei einem multimodigen Wellenleiter sukzessive in alle Moden eingekoppelt werden, bei einem monomodigen Wellenleiter führt das Abrastern nur zu einer Intensitätsänderung.

Das optische Nahfeld wird mit einem kamerabasierten Nahfeld-Messsystem (LEPAS-11, Hamamatsu) aufgenommen, hierzu werden die Wellenleiter über einen fasergekoppelten Laser (DL100, Toptica) mit einer Wellenlänge von 634nm mit einer auf diese Wellenlänge abgestimmten Monomodenfaser beleuchtet. Der schematische Aufbau und ein Foto der Messanordnung ist in Abbildung 7.1 gezeigt.

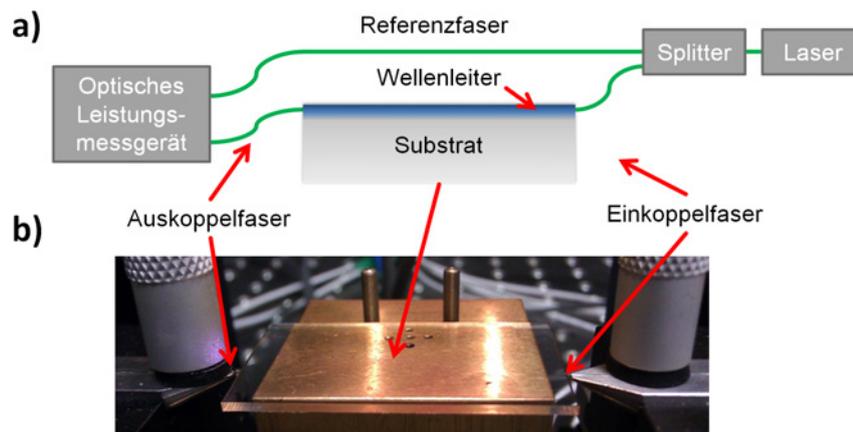
### 7.1.2 Dämpfungsmessung

Eine wichtige Kenngröße integrierter optischer Wellenleiter ist die Einfügedämpfung. Die Einfügedämpfung setzt sich zusammen aus den Ein- und Auskoppelverlusten sowie der intrinsischen Wellenleiterdämpfung durch Absorptions- und Streuverluste. Um die Ein- und Auskoppelverluste von den intrinsischen Wellenleiterverlusten trennen zu können wird die Cutback-Methode angewandt [84]. Der Wellenleiter wird dazu sukzessive gekürzt und zu jeder Länge wird die Dämpfung des Wellenleiters gemessen. Wird für verschiedenen lange, identisch aufgebaute Wellenleiter die ermittelte Einfügedämpfung über die Länge der Wellenleiter aufgetragen, so ergibt sich der intrinsische längenabhängige Dämpfungsfaktor aus der Ausgleichsgeraden. Die Dämpfung der Wellenleiter wird über das Verhältnis von eingestrahelter zu abgestrahlter optischer Leistung bestimmt. Die gemessene Dämpfung entspricht der Summe der Ein- und Auskoppelverluste und der intrinsischen Wellenleiterdämpfung. Da die Wellenleiterdämpfung bei einem homogenen Wellenleiter linear mit der Länge skaliert, können die Ein- und Auskoppelverluste durch das Aufstellen einer Geradengleichung berechnet werden, die Steigung der Gerade ergibt die Wellenleiterdämpfung pro Längeneinheit, der y-Achsenabschnitt ist die Addition aus Ein- und Auskoppeldämpfung.

Die optische Leistung wird mit einem optischen Leistungsmessgerät (HP 8153A, Agilent) bestimmt. Es wird ein fasergekoppelter Laser (DL100, Toptica) mit der Wellenlänge 634 nm verwendet. Die Ein- und Auskopplung erfolgt über an die verwendete Wellenlänge angepasste Monomodendfasern. Dabei wird die Leistung des Lasers über eine Referenzfaser parallel zum optischen Signal des Wellenleiters vermessen, wie in Abbildung 7.2 schematisch dargestellt. Hierdurch lassen sich Leistungsschwankungen des Lasers herausrechnen.

### 7.1.3 Modenlinienspektroskopie

Die Modenlinienspektroskopie erlaubt es, mit geringem präoperativem Aufwand eine Aussage über die effektive Brechzahländerung und die ausbreitungsfähigen Moden in einem Schichtwellenleiter zu treffen [218, 219]. Wie in Abbildung 7.3 dargestellt wird die Probe auf ein hochbrechendes Auskoppelprisma gepresst und divergentes Licht über die Stirnfläche der Probe eingekoppelt. Dadurch wird Licht in alle ausbreitungsfähigen Moden im Substrat eingekoppelt. Durch



**Abb. 7.2:** a) Schematische Darstellung und b) Foto des Messplatzes zur Dämpfungsmessung von planaren Wellenleitern.

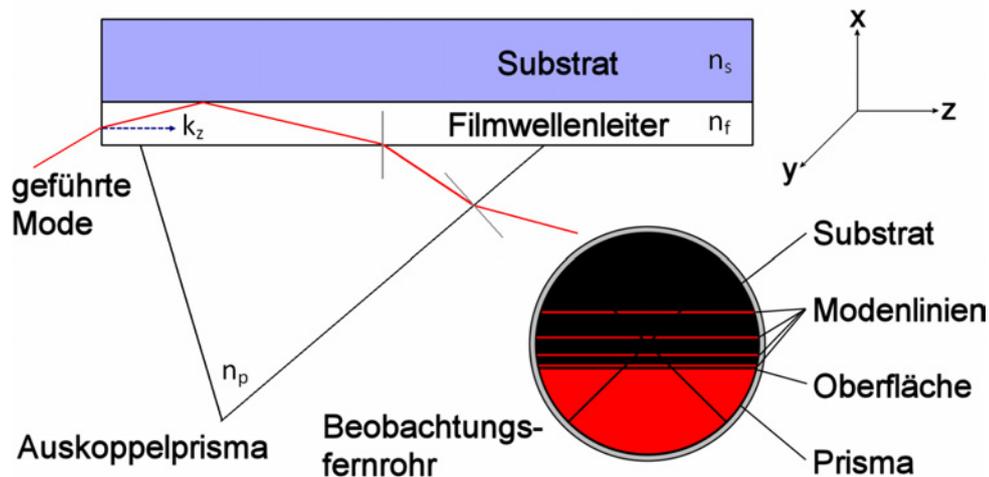
das Auskoppelprisma wird das Licht ausgekoppelt, die Auskoppelwinkel können mit einem Beobachtungsfernrohr abgelesen werden.

Für die Messung wird ein Abbe-Refraktometer (Abbe-Refraktometer A, Carl Zeiss) in Kombination mit Lasern unterschiedlicher Wellenlänge (405 nm, 532 nm und 635 nm) verwendet. Über die Geometrie des Prismas und den Auskoppelwinkel läßt sich der effektive Brechungsindex der Mode berechnen.

## 7.2 Herstellung von Wellenleitern in PDMS

Das Grundprinzip der Wellenleitung basiert auf einer höheren Brechzahl der lichtführenden Kernschicht im Vergleich zur Mantelschicht, wie in Abschnitt 2.3.2 beschrieben. Zur Herstellung von photonischen Systemen muss somit ein positiver Brechzahlunterschied zwischen dem Kernmaterial des Wellenleiters und dem Substratmaterial erzeugt werden. Für das in der Mikrofluidik weit verbreitete Material PDMS lassen sich verschiedene Brechungsindizes durch die Verwendung von unterschiedlichen Materialvarianten, Aushärttemperaturen oder Mischungsverhältnissen zwischen Binder und Härter erreichen [221–223]. Solche Verfahren, die verschiedene Brechzahlindizes im nicht ausgehärteten Zustand definieren, bedürfen der mechanischen Strukturierung der PDMS-Sorten mit verschiedenen Brechzahlen. Dabei ist es technisch aufwändig, ein Auffüllen von bereits strukturierten Öffnungen und Kanälen durch das flüssig prozessierte PDMS mit einem anderen Brechungsindex zu verhindern.

Neben der Brechungsindexänderung im flüssigen Zustand kann auch eine lokale Brechzahländerung im bereits ausgehärteten Material verursacht werden.



**Abb. 7.3:** Messanordnung zur Modenlinienspektroskopie (aus [220]). Rechts im Bild ist der Blick durch das Beobachtungsfernrohr schematisch skizziert.

Bei ausgehärtetem PDMS wurden bisher UV-Laser [224] und Protonenstrahlen [225] verwendet. Diese Verfahren sind durch die benötigten Einrichtungen und Maschinen allerdings aufwändig und kostenintensiv.

In dieser Arbeit wird ein neues Verfahren zur lokalen Brechzahländerung in ausgehärtetem PDMS vorgestellt. Die Grundlage des hier gezeigten Prinzips ist die lokale Brechungsindexänderung durch die Belichtung mit kurzwelliger Strahlung. Dieses Verfahren wurde bei anderen Wellenlängen für Polymethylmethacrylat (PMMA) bereits untersucht [226] und für die Integration von Wellenleitern in Lab-on-Chip-Systemen eingesetzt [227–231]. Die für PMMA eingesetzten Methoden sind allerdings nicht direkt auf PDMS übertragbar, da PDMS eine deutlich kurzwelligere Absorptionskante [121] aufweist, es müssen also andere Strahlungsquellen verwendet werden.

## Probenherstellung

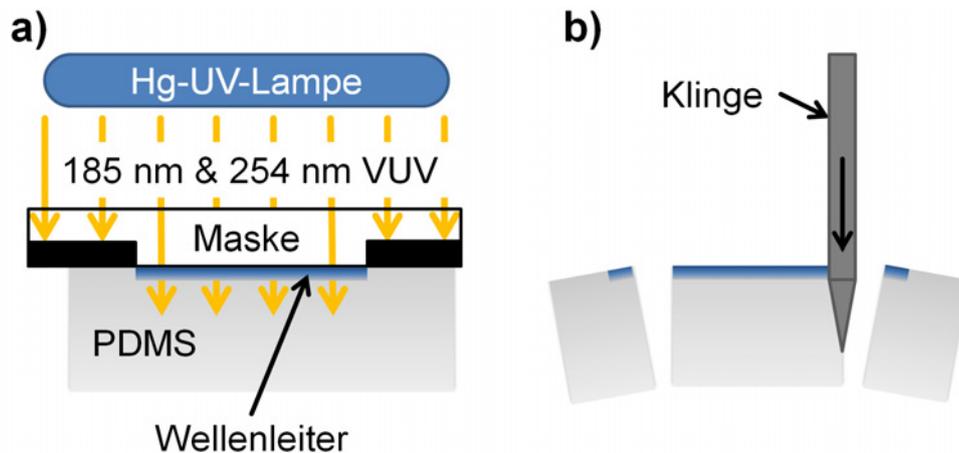
Ein Verfahren zur Erhöhung der Brechzahl von PDMS ist die Bestrahlung mit UV-Strahlung mit Wellenlängen von weniger als 200 nm, auch als Vakuum-Ultraviolett-(VUV)-Strahlung bezeichnet. Für die Erzeugung von VUV-Strahlung eignet sich der Lampentyp der Quecksilber-Niederdrucklampe mit dominierender Abstrahlung bei den Wellenlängen 185 nm und 254 nm [53]. Die für die Bestrahlung von PDMS erforderliche Linie bei 185 nm kann nur

durch Einsatz eines Lampenkolbens aus synthetischem Quarz den Lampenraum verlassen.

Die Bestrahlung von PDMS mit VUV-Strahlen führt zu einer Verringerung des Kohlenstoffanteils an der Oberfläche und für hohe Belichtungsdosen zur Umwandlung in eine fast kohlenstofffreie  $\text{SiO}_x$ -Schicht [232, 233]. Das bestrahlte PDMS weist im Vergleich zum unbestrahlten PDMS einen höheren Brechungsindex auf [234]. Für die Herstellung von planaren photonischen Systemen muss die bestrahlte Fläche strukturiert werden, so muss z.B. für Streifenwellenleiter ein rechteckiger Streifen einen erhöhten Brechungsindex aufweisen. Diese Strukturierung erfolgt, wie bei der Herstellung von Streifenwellenleitern auf PMMA, durch eine Quarzmaske [228, 230, 235], wie in Abbildung 7.4 a) gezeigt.

Mit zunehmender Bestrahlungsdosis steigt die Adhäsion zwischen der Quarzmaske und dem PDMS in den bestrahlten Bereichen. Im Extremfall wird im Bereich der bestrahlten Flächen beim Abziehen der Maske Material aus dem Substrat herausgerissen. Dieser Effekt kann zur Herstellung von Mikrostrukturen verwendet werden [236]. Für die Herstellung von Wellenleitern ist dieser Mechanismus jedoch hinderlich. Hinzu kommt, dass hohe Bestrahlungsdosen zur Bildung einer spröden  $\text{SiO}_x$ -Schicht führen, was Risse bei der Substrathandhabung verursacht [237, 238]. Aus diesem Grund werden in der vorliegenden Arbeit Belichtungsdosen verwendet, die noch nicht zu einer Anhaftung an der Quarzmaske und zur Versprödung der Oberfläche führen. Die genaue Tiefe der fotoinduzierten Umwandlung der PDMS-Schicht wird kontrovers diskutiert. Ellipsometrische Untersuchungen zeigen eine Tiefe von etwa 100 nm [232], während die Ergebnisse anderer Untersuchungen auf eine Umwandlungstiefe von einigen Mikrometern schließen lassen [237, 239, 240].

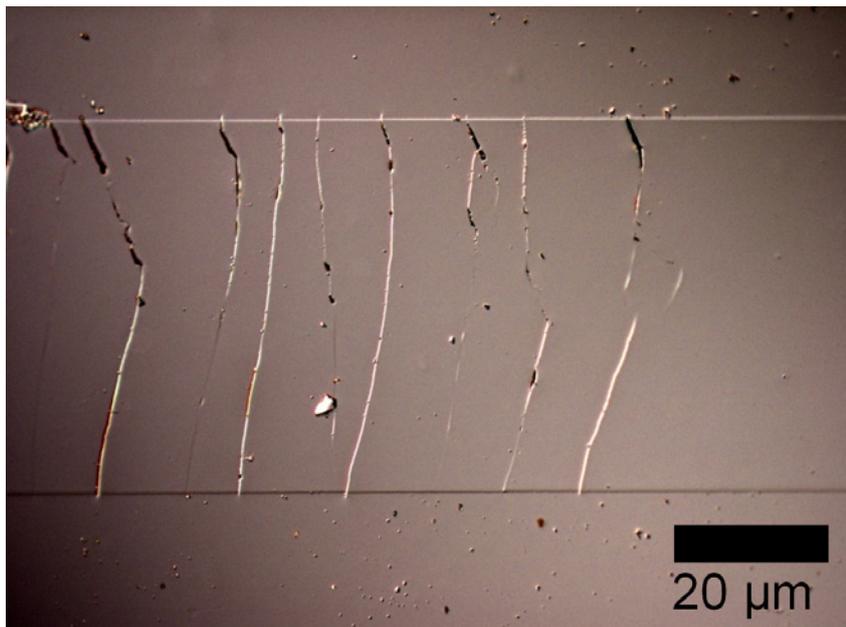
Für die Belichtung von Wellenleitern in PDMS wird ein PDMS-Substrat auf eine kommerzielle Lithografiemaske aus Quarzglas gelegt. Durch die Elastizität des Materials schmiegt sich dieses an die Maske an und bildet ohne weitere Vorrichtungen eine lückenlose Verbindung. Die Wellenleiterstrukturen sind mit einem Abstand von  $50\ \mu\text{m}$  als freie Stellen in der Chromschicht der Maske definiert. Für die Y-Splitter sind S-Kurven mit einem Kurvenradius von 50 mm und einem Abstand der Wellenleiter von  $150\ \mu\text{m}$  in der Chrommaske strukturiert. Die Belichtung wird mit einer Hg-Niederdrucklampe (U09W-145ozon, Dinies Feinwerktechnik) mit synthetischem Quarzkolben und Emission bei den Wellenlängen 185 nm und 254 nm durchgeführt. Die Maske wird mit einem Abstand von 8 cm von der Lampe befestigt, was in einer Strahlungsdichte von



**Abb. 7.4:** a) Belichtung von PDMS durch eine Maske. Die Hg-UV-Lampe ist eine Niederdrucklampe, die primär bei 185 nm und 254 nm Wellenlänge emittiert. b) Ablängen des Substrats, um eine saubere Facette des Wellenleiters zu erzielen.

10,8 W/m<sup>2</sup> für 254 nm und 3,8 W/m<sup>2</sup> für 185 nm resultiert. Da der Luftsauerstoff Strahlung mit einer Wellenlänge von 185 nm absorbiert, werden die Belichtungen in einer stickstoffgefüllten Handschuhbox durchgeführt. Der Belichtungsvorgang ist in Abbildung 7.4 a) dargestellt. Die Wellenleitersubstrate werden mit einer herkömmlichen Rasierklinge abgeschnitten um eine saubere Facette zu erreichen, wie in Abbildung 7.4 b) dargestellt.

Zur Optimierung der Herstellungsparameter werden Wellenleiter mit verschiedenen Bestrahlungsdosen hergestellt. Als Substrat werden 1 mm dicke PDMS-Streifen mit den Abmessungen 20 · 35 mm<sup>2</sup> verwendet, die alle mit einem Härter:Binder-Verhältnis von 1:10 und einer Aushärttemperatur von 100 °C bei einer Aushärtezeit von 15 min auf einem Siliziumwafer hergestellt werden. Die Bestrahlung der Proben erfolgt mit einer variablen Bestrahlungsdosis von 0,25 J/m<sup>2</sup> bis 4,5 J/m<sup>2</sup> bei 185 nm Wellenlänge mit unterschiedlich breiten Wellenleiterstrukturen. Für Bestrahlungsdosen unterhalb von 0,5 J/m<sup>2</sup> lässt sich bei einer Wellenlänge des eingekoppelten Lichts von 635 nm keine Wellenleitung in den Streifenwellenleitern feststellen, bei Bestrahlungsdosen ab 2,25 J/m<sup>2</sup> kommt es hingegen häufig zur Rissbildung auf den bestrahlten Flächen sowie zum Anhaften von PDMS an der Belichtungsmaske. In Abbildung 7.5 ist eine Nahaufnahme eines mit einer Dosis von 4,5 J/m<sup>2</sup> bestrahlten PDMS-Substrats gezeigt. Die Probe wurde nach der Bestrahlung mehrmals gebogen, um auf Rissbildung zu testen. Die Rissbildung ist auf die bestrahlten Bereiche der Pro-

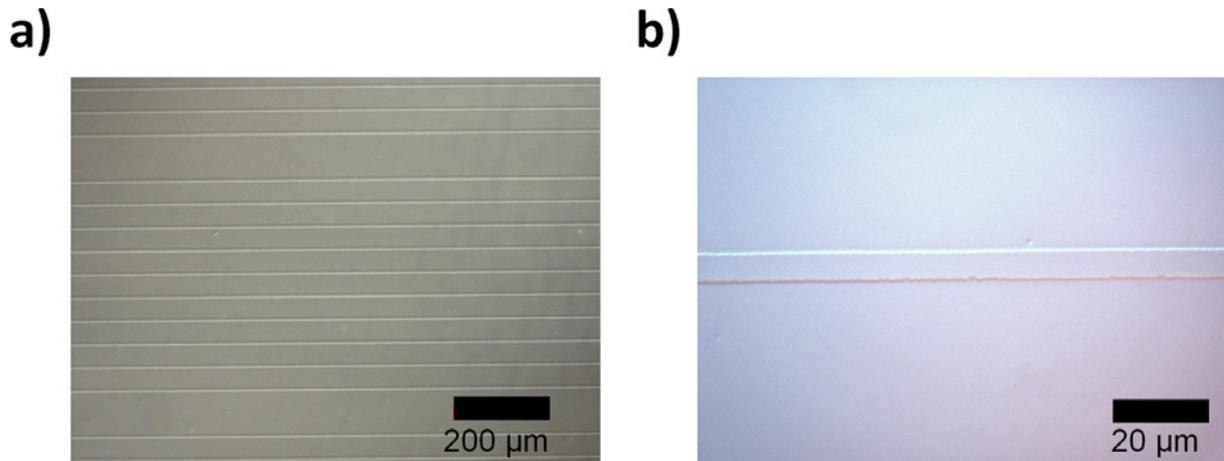


**Abb. 7.5:** Mikroskopaufnahme einer PDMS-Probe, die mit einer Dosis von  $4,5\text{J}/\text{m}^2$  bestrahlt wurde und mehrmals Biegebelastungen ausgesetzt war. Eine deutliche Rissbildung ist lokal in den bestrahlten Bereichen der Oberfläche zu erkennen.

be beschränkt, die große Partikeldichte auf der Probe ist auf Verunreinigungen beim Biegen zurückzuführen.

Um sowohl die Ausbildung von Rissen als auch das Anhaften an der Quarzmaske zu verhindern, wird deshalb beim direkten Kontakt mit der Maske mit einer Dosis von  $1,5\text{J}/\text{m}^2$  gearbeitet. Die resultierenden Wellenleiter neigen auch bei mehrmaligem Biegen mit einem Biegeradius von weniger als 25mm nicht zur Rissbildung, was die Handhabung der elastischen PDMS-Substrate ermöglicht. In Abbildung 7.6 sind lichtmikroskopische Aufnahmen von belichteten Wellenleitern gezeigt.

Die optimierte Bestrahlungsdosis von  $1,5\text{J}/\text{m}^2$  führt zu einer nanoskaligen mechanischen Deformation der bestrahlten Bereiche, wie in der rasterkraftmikroskopischen Abbildung 7.7 gezeigt. Das PDMS hebt sich durch die Bestrahlung aus der Substratebene heraus. Gleichzeitig bildet sich an der Grenze zwischen bestrahltem und unbestrahltem Bereich ein Graben. Da PDMS durch die Bestrahlung an Volumen verliert [232], aber gleichzeitig auch die Elastizität des Materials sinkt, kommt es zu einer Streckung des umliegenden, nicht bestrahlten PDMS. Dieser Mechanismus ist anders als bei PMMA, wo ein Einsinken der bestrahlten Bereiche beobachtet wird [241]. Für die Verbindung mit mi-



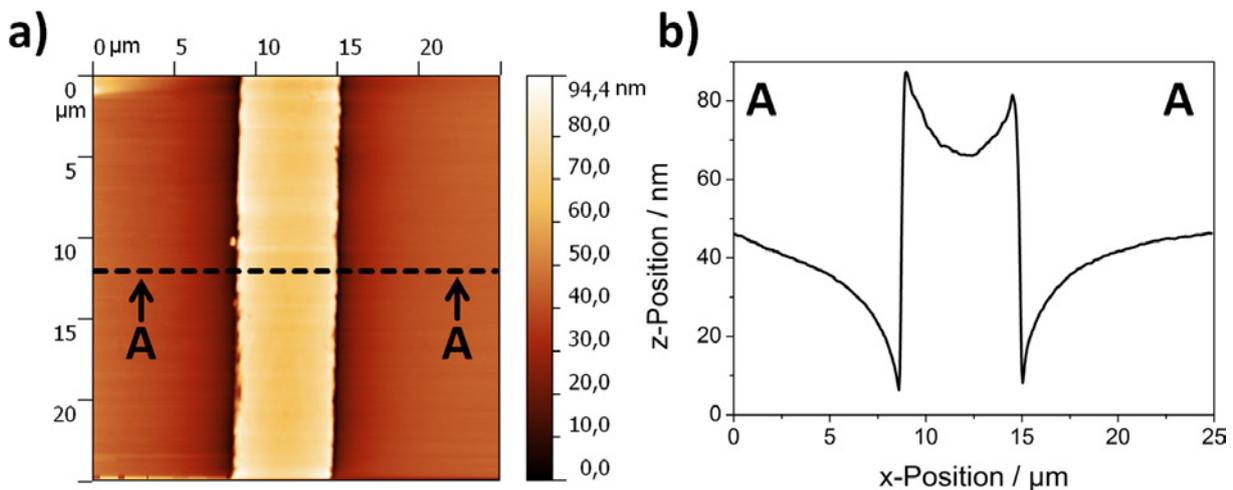
**Abb. 7.6:** Lichtmikroskopische Aufnahmen von PDMS-Wellenleitern, die mit einer Dosis von  $1,5\text{J}/\text{m}^2$  bestrahlt wurden. a) Übersichtsbild und b) Nahaufnahme

krofluidischen Systemen ist die geringe Höhenänderung von Vorteil, da so eine Leckage der Mikrokanäle verhindert wird.

Die Moden eines Streifenwellenleiters sind für eine definierte Geometrie erst ab einem bestimmten Brechzahlhub ausbreitungsfähig [217]. Der maximal mögliche Brechzahlhub bei der Bestrahlung von PDMS ist aufgrund der Rissbildung und Versprödung des Materials bei hohen Bestrahlungsdosen eingeschränkt. Für die maximal mögliche Belichtungsdosis von  $1,5\text{J}/\text{m}^2$  beträgt der mittels Modenlinienspektroskopie [217] ermittelte effektive Brechzahlkontrast etwa 0,002, das unbelichtete Substrat hat bei der betrachteten Wellenlänge von 635 nm einen Brechungsindex von etwa 1,416. Allerdings ist die Bestimmung der Brechzahlen bei PDMS mit einer großen Messunsicherheit behaftet, da durch die starke Elastizität leicht eine Kompression oder Streckung des Materials bei der Vermessung im Refraktometer auftritt.

### Modenprofile

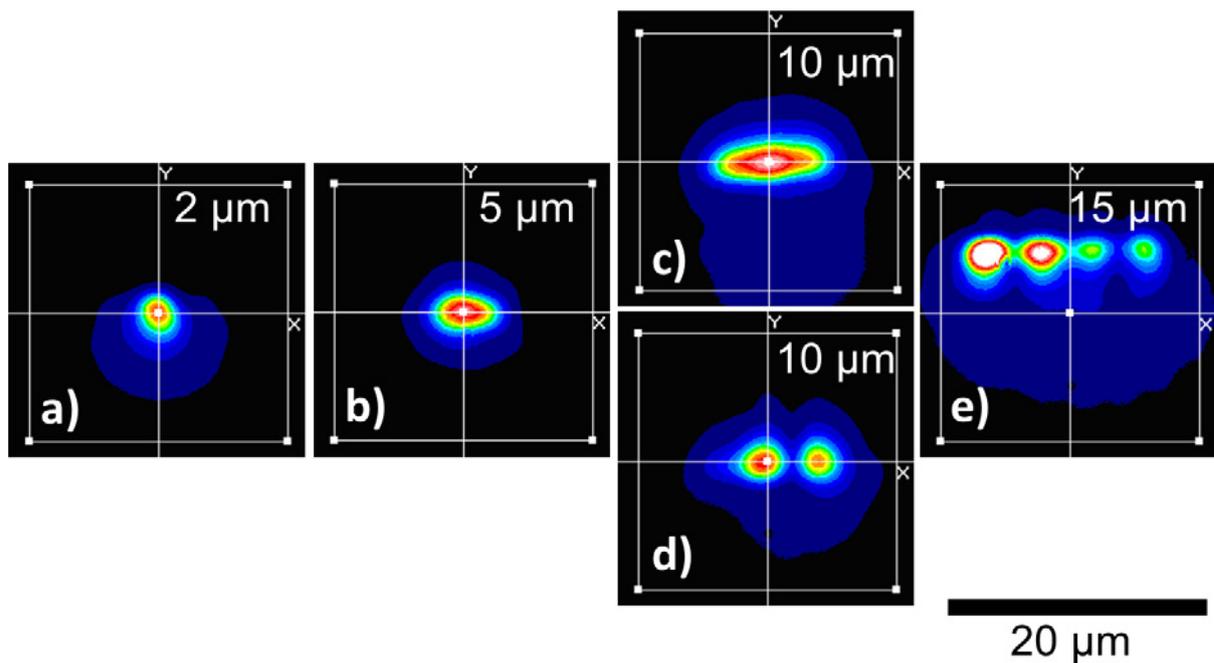
In Abbildung 7.8 sind Modenprofile für Wellenleiter mit verschiedenen Breiten von  $2\mu\text{m}$  bis  $15\mu\text{m}$  dargestellt, die mit dem im Abschnitt 7.1.1 beschriebenen Nahfeldmessplatz bei einer Wellenlänge von 634 nm vermessen wurden. Der schmale Wellenleiter mit  $2\mu\text{m}$  in Abbildung 7.8 a) zeigt eine starke Streuung der Mode ins Substrat, hier ist die Führung der Mode zu schwach und eine starke Dämpfung zu beobachten. Bei einer Wellenleiterbreite von  $5\mu\text{m}$  (Abbildung 7.8 b)) führt der Wellenleiter eine einzelne Mode, das in x-



**Abb. 7.7:** a) Rasterkraftmikroskopische Aufnahme und b) zugehöriges Schnittbild des Höhenprofils eines PDMS-Streifenwellenleiters. Das Höhenprofil wird durch eine Kompression des bestrahlten Materials verursacht. Das zusammengezogene PDMS führt zusätzlich zur Bildung eines Grabens an der Kante des bestrahlten Bereiches.

Richtung verbreiterte Modenprofil deutet darauf hin, daß der Wellenleiter nahe an der Doppelmodigkeit liegt. Für den 10 μm breiten Wellenleiter sind in Abbildung 7.8 c) und d) die zwei anregbaren Moden gezeigt, dieser Wellenleiter ist also bereits doppelmodig. Bei einer weiteren Verbreiterung auf 15 μm zeigt sich ein multimodiges Verhalten, in Abbildung 7.8 e) ist exemplarisch eine der zahlreichen anregbaren Moden gezeigt.

Die Berechnung der Moden in Streifenwellenleitern ist, bis auf einige ausgewählte Geometrien, nur numerisch möglich [217]. Desweiteren ist das genaue Brechzahlprofil der Wellenleiter unbekannt, einige qualitative Aussagen können jedoch bereits mit den vorhandenen Messwerten getroffen werden. Nimmt man analog zu den Brechzahlprofilen in PMMA an, das der Brechzahlhub exponentiell über eine Tiefe von 5 μm verteilt ist, so lassen sich die für PMMA gemachten Simulationen anwenden [217]. Die Beobachtungen für verschiedene Wellenleiterbreiten stimmen mit dem zu erwartenden Verhalten von Streifenwellenleitern überein und zeigen, daß die optimale Wellenleiterbreite für monomodigen Betrieb in PDMS mit dem erzeugten Brechzahlhub bei ca. 5 μm liegt.



**Abb. 7.8:** Modenprofile von PDMS-Streifenwellenleitern mit verschiedenen Breiten. Der schmale Wellenleiter mit  $2\ \mu\text{m}$  in a) zeigt eine starke Streuung der Mode ins Substrat. b) Bei einer Wellenleiterbreite von  $5\ \mu\text{m}$  führt der Wellenleiter eine einzelne Mode. Für den  $10\ \mu\text{m}$  breiten, doppelmodigen Wellenleiter sind in c) und d) die Moden gezeigt. Von den zahlreichen anregbaren Moden des  $15\ \mu\text{m}$  breiten Wellenleiters ist in e) eine anregbare Mode exemplarisch dargestellt.

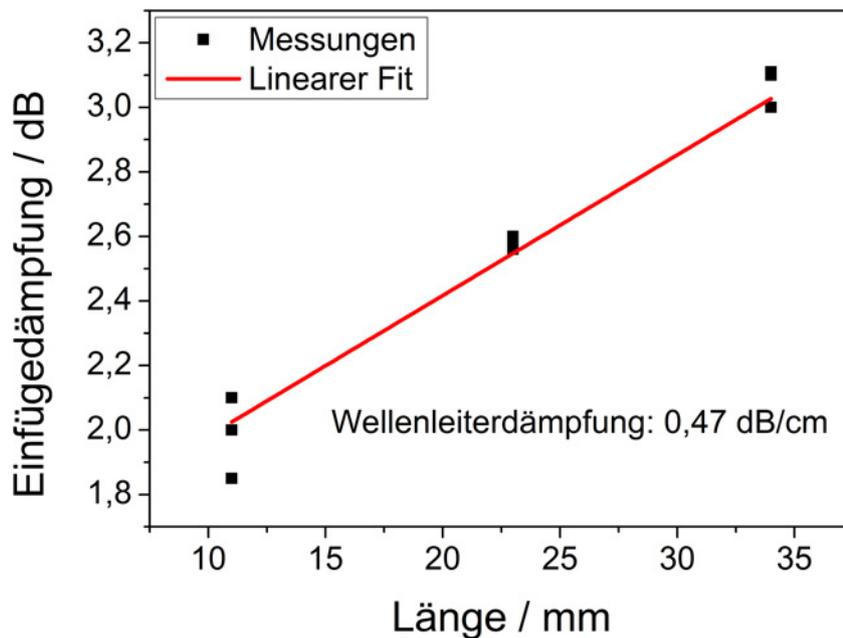
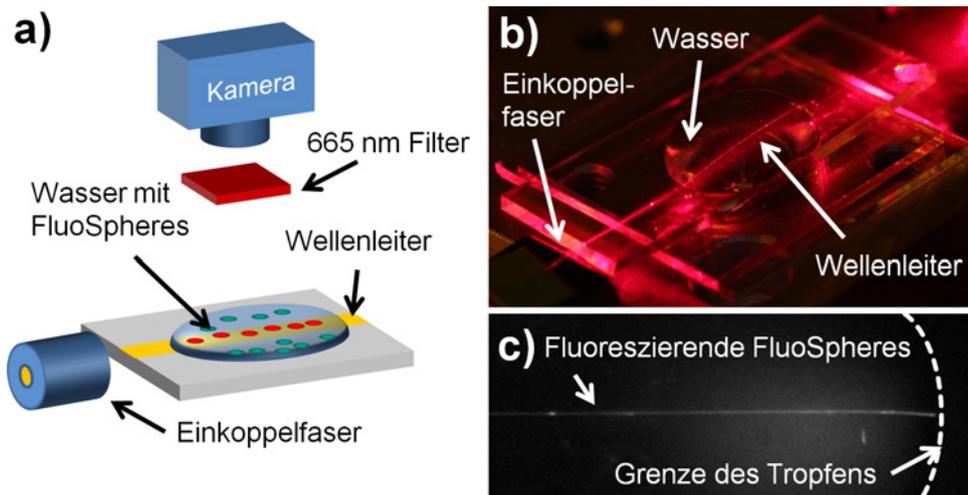


Abb. 7.9: Dämpfung eines 5,4  $\mu\text{m}$  breiten Wellenleiters bei einer Wellenlänge von 634 nm.

### Dämpfungsmessung und Anregung von Fluoreszenzpartikeln

Mit dem in Abschnitt 7.1.2 beschriebenen Messverfahren wird die Dämpfung ermittelt. Für einen 5,4  $\mu\text{m}$  breiten Wellenleiter ergibt sich bei einer Wellenlänge von 634 nm eine Dämpfung von 0,47 dB/cm, die Ein- und Auskoppelverluste betragen 0,75 dB pro Facette, wie in Abbildung 7.9 dargestellt. Die hohen Koppelverluste sind dadurch bedingt, daß kein Immersionsöl verwendet wird und die Moden von Wellenleiter und Fasern keinen perfekten Überlapp aufweisen. Die Dämpfungswerte sind größer als die 0,1 dB/cm für in PMMA durch UV-Bestrahlung hergestellte Wellenleiter [235]. Für Anwendungen in Lab-on-Chip-Systemen sind die Dämpfungswerte jedoch ausreichend, da hier nur über Distanzen von einigen Zentimetern Licht geführt werden muss.

Für den Einsatz in Lab-on-Chip-Systemen ist neben der Dämpfung auch die Wellenführung mit einer geänderten Deckschicht wie z.B. Wasser wichtig. Qualitativ ist diese Lichtführung in der Fotoaufnahme 7.10 b) zu erkennen, bei der ein Wassertropfen auf den Wellenleiter aufgebracht wurde. Durch Staubpartikel kommt es zu Streuung, die im Foto sichtbar ist. Um die mögliche Verwendung in mikrofluidischen Systemen zu zeigen, wird die Anregung einer wässrigen Suspension fluoreszierender Nanopartikel (FluoSpheres (660/680) 0,04  $\mu\text{m}$  F-8789, Invitrogen) im evaneszenten Feld des Wellenleiters demonstriert.



**Abb. 7.10:** a) Messaufbau zur Messung der Fluoreszenzanregung von Nanopartikeln mittels Wellenleiter. b) Foto des Wellenleiters mit aufgebrachtem Wassertropfen, in den Licht mit einer Wellenlänge von 632,8nm eingekoppelt wird. c) Bild der Detektionszone, in der eine Suspension von Nanopartikeln auf den Wellenleiter aufgebracht ist. Fluoreszenz wird vor allem lokal im evaneszenten Feld des Wellenleiters angeregt.

In der in Abbildung 7.10 a) skizzierten Messanordnung wird in den Wellenleiter das Licht eines Helium-Neon Laser (632,8 nm, Rofin Sinar) mit einer Faser (SM600, Thorlabs) eingekoppelt. Licht aus der Detektionszone durchläuft einen 665 nm-Langpassfilter (RG665, Schott), somit erreicht nur Fluoreszenzlicht die senkrecht zur Substratebene montierte Kamera (DMK 21BU04, The Imaging Source Europe GmbH).

Abbildung 7.10 c) zeigt eine Aufnahme der Detektionszone, die mit einem Tropfen der Fluoreszenzpartikel-Suspension teilweise bedeckt ist. Der Wellenleiter ist als heller, fluoreszierender Strich erkennbar, da hier lokal im evaneszenten Feld die Nanopartikel angeregt werden. Die scheinbare Krümmung des Wellenleiters am rechten Bildrand kommt durch die Brechung an der Grenzfläche des Tropfens zustande. Diese Versuche demonstrieren, daß die in PDMS hergestellten Wellenleiter in Lab-on-Chip-Systemen zum Einsatz kommen können.

## Y-Verzweiger

Y-Verzweiger sind Bestandteile der meisten integrierten optischen Systeme und dienen zur Aufteilung von optischen Signalen auf verschiedene Kanäle. Die

einfachste Anordnung ist der symmetrische Y-Verzweiger mit zwei Kanälen, es wird also das optische Signal eines Wellenleiters auf zwei Wellenleiter aufgeteilt. Der Verzweiger besteht im Wesentlichen aus vier Bereichen:

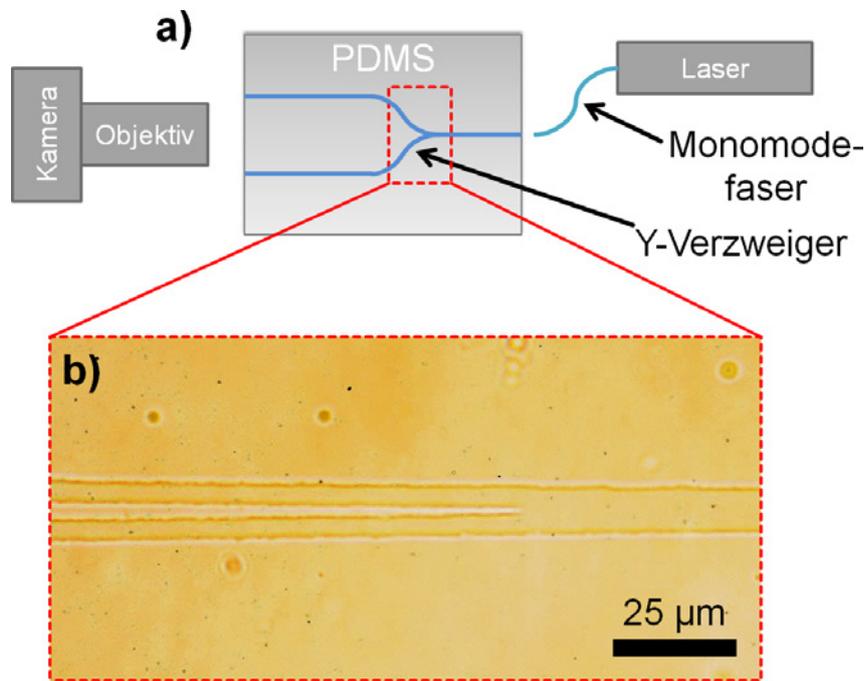
- monomodiger Wellenleiter
- verdickter Bereich
- Koppelstruktur
- zwei getrennte monomodige Wellenleiter

Für die Aufteilung der optischen Signale ist der verdickte Bereich und die Koppelstruktur besonders kritisch [230]. Fertigungstechnisch ist gerade die Koppelstruktur schwer zu beherrschen, da hier eine scharfe, spitz zulaufende Kante im niedrigbrechenden Bereich zwischen den beiden Wellenleitern hergestellt werden muss, wie in der Mikroskopaufnahme in Abbildung 7.11 b) gezeigt ist. In dieser Arbeit wurden Y-Verzweiger als Proof-of-concept hergestellt und auf ihre Dämpfung und Streulichteigenschaften untersucht. Ein perfekter Y-Verzweiger würde pro Arm eine Dämpfung von 3 dB aufweisen, da die eingekoppelte optische Leistung auf zwei Kanäle aufgeteilt wird.

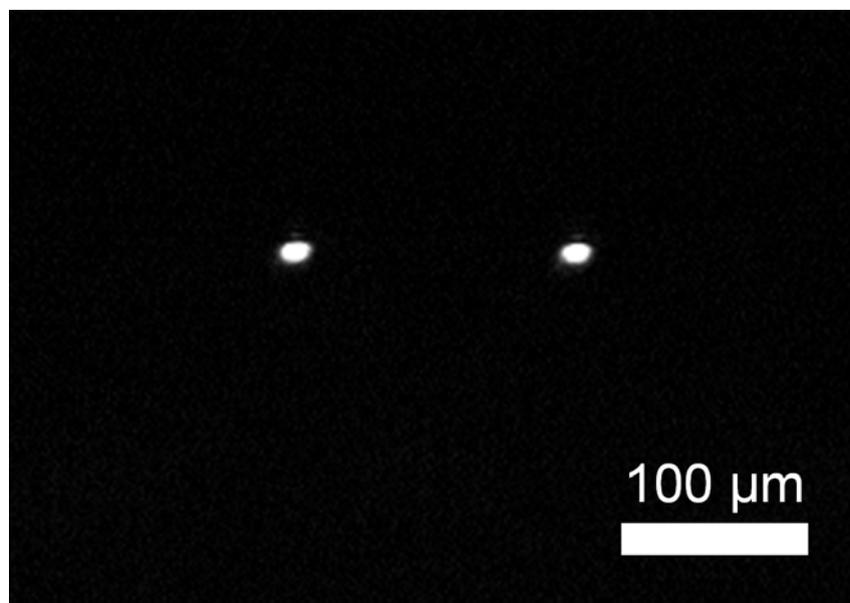
Für die optimierte Wellenleiterbreite des Y-Verzweigers von  $8\mu\text{m}$  ergibt sich für den 20mm langen Verzweiger einer Dämpfung von 12dB pro Wellenleiterarm. Im vorliegenden Fall werden die restlichen 9 dB durch Verluste des Y-Verzweigers verursacht. Die Differenz zwischen den beiden Armen beträgt weniger als 0,5 dB, das optische Signal wird also gleichmäßig zwischen den beiden Armen aufgeteilt. In Abbildung 7.12 ist eine Kameraaufnahme der Stirnfläche des Y-Verzweigers gezeigt. Außer den zwei leuchtenden Facetten der Wellenleiterarme ist kein Streulicht sichtbar, was die guten Streulichteigenschaften des Y-Verzweigers demonstriert.

### **7.3 Auskopplung aus Wellenleitern mit abgeformten Spiegeln**

Die Wellenleitung von optischen Signalen findet üblicherweise parallel zur Substratebene statt. Die Herstellung von optischen Detektoren ist jedoch in planarer Bauweise deutlich einfacher in der Substratebene realisierbar, was eine Einkopplung des optischen Signals erschwert. Eine Auskopplung des optischen Signals senkrecht zur Substratebene erleichtert die Produktion



**Abb. 7.11:** a) Schema der Messanordnung zur Charakterisierung der Y-Verzweiger b) Mikroskopaufnahme der Verzweigungsstelle des Y-Verzweigers.



**Abb. 7.12:** Aufnahme der Emission des Y-Verzweigers. Es ist kein Streulicht erkennbar, was auf eine gute Modenführung in den Wellenleitern schließen lässt.

des Bauteils. Hierfür sind neben Gitterkopplern [242] vor allem Spiegel im Einsatz. Die Vorteile von Spiegeln gegenüber anderen Auskoppelstrukturen sind die Unabhängigkeit von der Wellenlänge und die Robustheit gegenüber Fertigungsschwankungen [243].

## **Stand der Technik**

Für die Herstellung von Auskoppelspiegeln sind eine Vielzahl von Verfahren gezeigt worden, grundsätzlich unterscheiden lässt sich dabei die direkte Herstellung und die Herstellung einer Form mit nachfolgender Abformung. Für die direkte Herstellung spricht die Einfachheit des Verfahrens, der allerdings eine Einschränkung bei der Wahl des Spiegelmaterials gegenübersteht. Das Abformen hingegen verspricht Vorteile bei der Massenfertigung und erlaubt eine bessere Optimierung der Materialeigenschaften von Form und abgeformten Werkstück auf die jeweilige Aufgabe. So kann z.B. die Form aus Metallen hergestellt werden, was hohe Standzeiten und einfache mechanische Bearbeitung erlaubt. Als direkte Verfahren wurde der Einsatz von Protonenstrahlithografie [244], Laserablation [245], Schrägbelichtung [246] und mechanische Verfahren wie Fräsen [247] oder Sägen [248] gezeigt. Grundsätzlich sind alle diese direkten Verfahren auch zur Herstellung einer Form geeignet [249], wobei durch die freie Materialwahl der mechanische Abtrag durch Schneiden [250] oder Polieren [251, 252] technologisch einfacher ist.

## **Probenherstellung**

Ergänzend zu den bereits genannten Verfahren soll hier eine Möglichkeit gezeigt werden, mittels 2-Photonenlithografie und Abformung in PDMS sowie nachfolgender VUV-Belichtung ein komplettes mikrooptisches System herzustellen. Fotolacke werden klassischerweise über die einfache Absorption mit Photonen angeregt. Eine weitere Möglichkeit ist die Belichtung durch die 2-Photonen-Absorption [253], die ein nichtlinearer Prozess ist und deshalb erst bei sehr hohen Leistungsdichten einsetzt [254]. Ein Vergleich der Belichtungsverfahren am Beispiel von SU-8 ist in Abbildung 7.13 dargestellt. Als besondere Eigenschaft der 2-Photonenlithografie ist es möglich die Strukturen mit einer Auflösung von weniger als 100 nm beliebig dreidimensional zu gestalten, was die Herstellung von komplexeren Auskoppellementen wie Parabolspiegeln, Reflektionsgittern u.ä. erlaubt [254–256]. Diese Freiheit in der Formge-

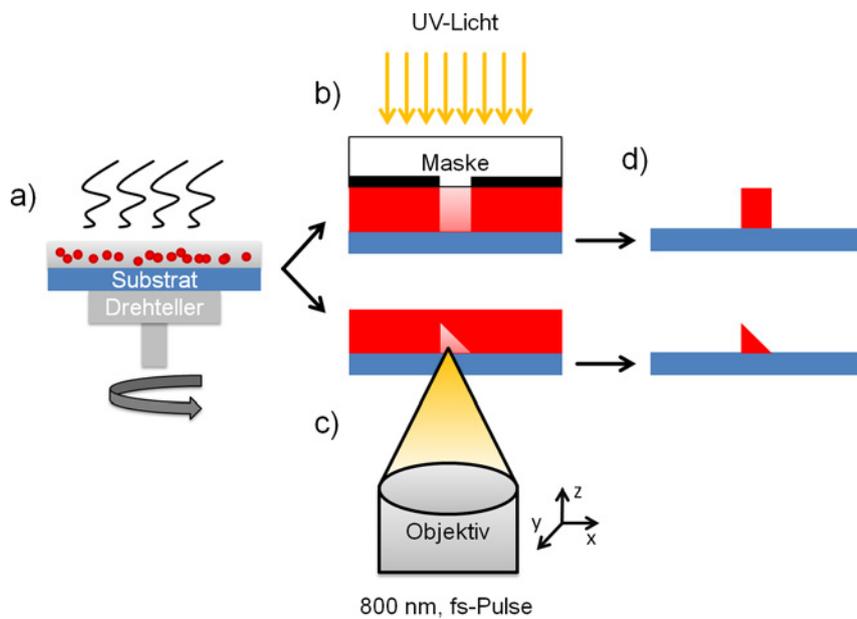
bung ist mit den oben erwähnten Verfahren nicht erreichbar und eröffnet völlig neue Anwendungen.

Die Belichtung über die 2-Photonenabsorption erfolgt in dieser Arbeit mit einem Femtosekunden-Laserpuls mit einer Wellenlänge von ca. 800 nm.<sup>1</sup> Der Laserpuls wird über eine Mikroskopoptik in die Fotolackschicht fokussiert. Bei der verwendeten Wellenlänge absorbiert der Fotolack bei kleinen Leistungsdichten nicht, nur im Fokus werden ausreichend hohe Leistungsdichten erzielt, um dort lokal durch 2-Photonenabsorption zu einer Belichtung zu führen, wie in Abbildung 7.13 c) schematisch dargestellt. Je nach Pulsenergie lassen sich damit ellipsoide Voxel mit einer minimalen Länge von 300 nm und einer Breite von 60 nm belichten. Das Substrat wird über eine x-y-z-Verfahreinheit während der Belichtung bewegt und so kontinuierlich im Fokus belichtet. So können beliebig geformte dreidimensionale Mikrostrukturen mit einer Auflösung von etwa 300 nm und einer maximalen Ausdehnung von  $300 \cdot 300 \mu\text{m}^2$  belichtet werden. Nachteil des Verfahrens ist allerdings die lange Prozesszeit, da das zu belichtende Volumen der Strukturen zeilenweise vom Fokus durchfahren werden muss. Typische Prozesszeiten für eine Struktur mit einem Volumen von  $50 \cdot 50 \cdot 100 \mu\text{m}^3$  liegen bei einigen Stunden.

Bei der Herstellung von Formen für die Abformung mikrooptischer Komponenten und insbesondere Wellenleitern besteht die Herausforderung in der nanoskaligen Strukturierung über lange Distanzen hinweg sowie der Positionierung der mikrooptischen Komponenten zueinander. Die klassische Fotolithografie ermöglicht als paralleles Belichtungsverfahren die schnelle Herstellung von weit ausgedehnten Formen durch die Verwendung von Masken. Ohne den Einsatz von teuren Graustufenmasken oder Schrägbelichtung sind allerdings nur planare Strukturen herstellbar. Die 2-Photonenlithografie wiederum bietet zwar eine Möglichkeit zur dreidimensionalen Strukturierung beliebiger Formen, jedoch ist die Belichtung großer Volumina sehr zeitaufwändig und ineffizient. Es ist deshalb sinnvoll die beiden Verfahren zu kombinieren. Hierzu wird zuerst eines der beiden Verfahren zur Belichtung von Fotolack angewandt, dieser wird entwickelt und das Substrat wird mit einer weiteren Lage Fotolack beschichtet und mit dem anderen Verfahren belichtet, vergleiche Abbildung 7.14. Ein Problem stellt hierbei die Justage von noch zu schreibenden Strukturen auf die bereits belichteten Strukturen dar, da die Kanten aufgrund des sehr ähnlichen Brechungsindex' nicht im Mikroskop zu erkennen

---

<sup>1</sup>Diese Versuche wurden in Kooperation mit Carsten Eschenbaum durchgeführt.

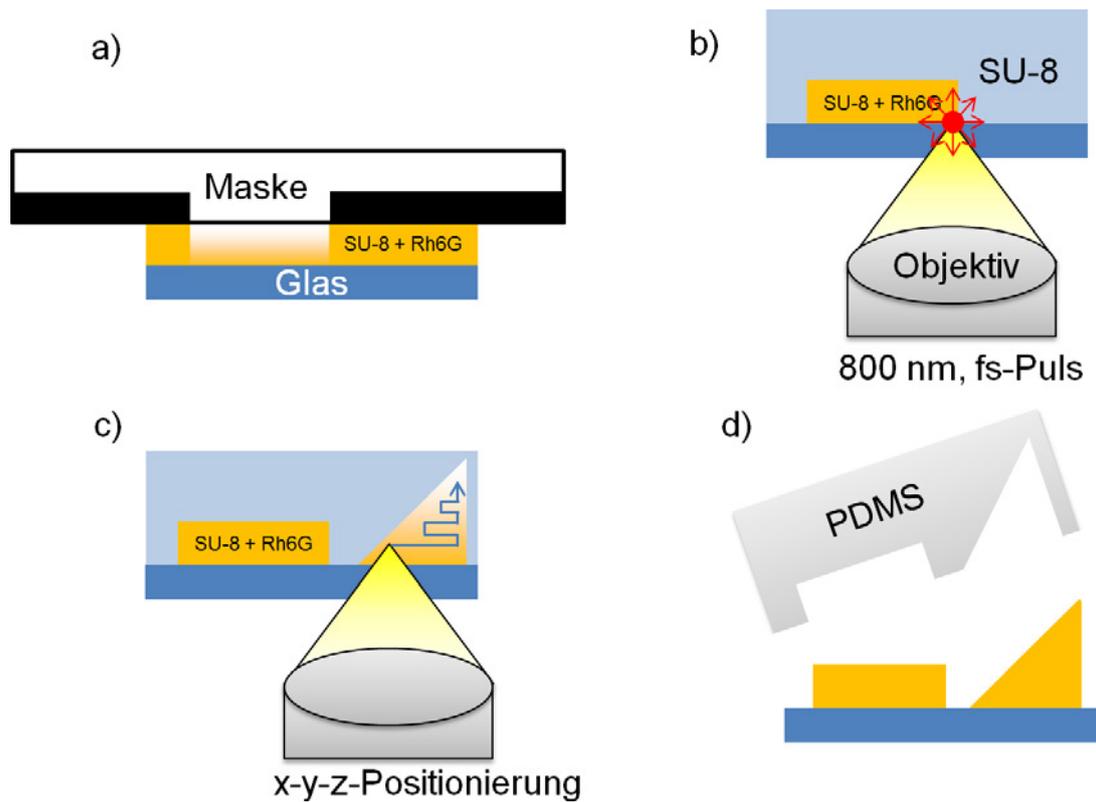


**Abb. 7.13:** Darstellung von zwei Verfahren zur fotolithographischen Herstellung von Mikrostrukturen mittels eines Negativlacks. a) Schleuderdeposition der Fotolackschicht, Belichtung der Fotolackschicht mit b) konventioneller UV-Belichtung oder c) 2-Photonen-Lithografie durch fs-Laserpulse. d) Entwicklung des Fotolacks, nicht belichtete Bereiche werden entfernt.

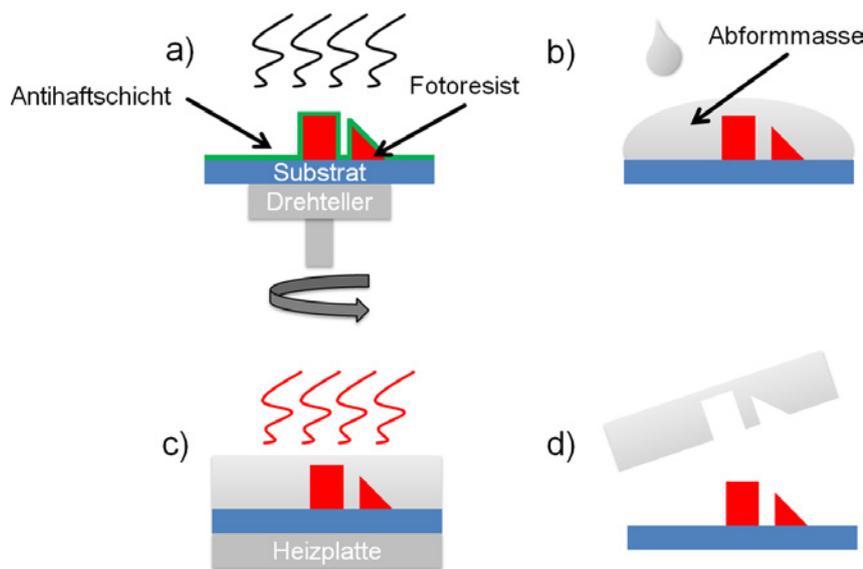
sind. Dieses Problem lässt sich durch die Beigabe eines fluoreszierenden Farbstoffs umgehen, da dieser bei der Anregung im Fokus des Belichtungsobjektivs über 2-Photonenabsorption zum Leuchten gebracht werden kann. Die Intensität der emittierten Fluoreszenz dient dann als Hinweis auf das Vorhandensein der Struktur, die äußeren Abmessungen und Positionen können so durch ein Abfahren der Konturen ermittelt werden, wie in Abbildung 7.14 c) dargestellt. Somit ist eine genaue Ausrichtung von konventionell belichteten und mit 2-Photonenlithografie hergestellten Strukturen möglich.

### 7.3.1 Abformung durch Formgießen

Die Abformung von mikro- und nanoskaligen Strukturen mit einer flüssigen Abformmasse wird Formgießen genannt. Der Abformprozess ist in Abbildung 7.15 schematisch dargestellt und beginnt mit dem Auftrag einer Haftminderungsschicht, um das Ablösen aus der Form zu erleichtern. Anschließend wird die Abformmasse aufgetragen und ausgehärtet. Im letzten Schritt wird die Form vom abgeformten Werkstück getrennt. Als Abformmasse dienen chemisch, fotochemisch oder thermisch abbindende Harze und Silikone.



**Abb. 7.14:** Kombinierte Herstellung von Mikrostrukturen mit der 1- und 2-Photonenlithografie. a) Fotolithografische Herstellung von planaren Strukturen in Rhodamin 6G dotiertem SU-8. b) Detektion der planaren Strukturen über die lokale Fluoreszenzanregung von Rhodamin 6G. c) 2-Photonenlithografie in undotiertem SU-8. d) Abformung der Mikrostrukturen mit PDMS.



**Abb. 7.15:** Der hier verwendete Formgießprozess gliedert sich in a) Schleuderdeposition einer Antihafschicht aus HMDS, b) Vergießen mit flüssigem PDMS, c) Aushärten auf einer Heizplatte, d) Abziehen der abgeformten Struktur.

In dieser Arbeit wird zur Haftminderung Hexamethyldichlorosilazan (HMDS, Sigma Aldrich) per Schleuderdeposition aufgetragen. HMDS zerfällt auf den benetzten Oberflächen in Verbindung mit dem Wasser der Umgebungsluft unter der Abgabe von Ammoniak zu hydrophoben Trimethylsiliziumgruppen, die eine spätere Ablösung der Formmasse ermöglichen [257]. Als Abformmasse wird PDMS verwendet, welches in Absatz 3.1.2 eingeführt wurde. Eine Eigenschaft von PDMS ist die hohe Elastizität, was die Entformung von Form und Werkstück erheblich erleichtert und sogar die Möglichkeit eröffnet, negative Unterschnitte abzuformen [258].

Für die hier verwendeten Strukturen wird ein Probenlayout gewählt, welches in Abbildung 7.16 dargestellt ist. Dieses besteht aus einem  $25\mu\text{m}$  tiefen Graben, in dessen Boden die Wellenleiter belichtet werden. Die VUV-Bestrahlung erfolgt wie bei den planaren Wellenleitern durch eine Chrommaske, durch den Abstand zur Maskenoberfläche ergibt sich ein Brechzahlprofil, welches lateral weniger scharf definiert ist. Die Auskopplung des in den Wellenleitern geführten Lichts erfolgt über einen  $45^\circ$ -Spiegel unter Ausnutzung der Totalreflektion an der PDMS-Luft-Grenzfläche. Eine Rasterelektronenmikroskopaufnahme der SU-8-Form ist in Abbildung 7.17 gezeigt.

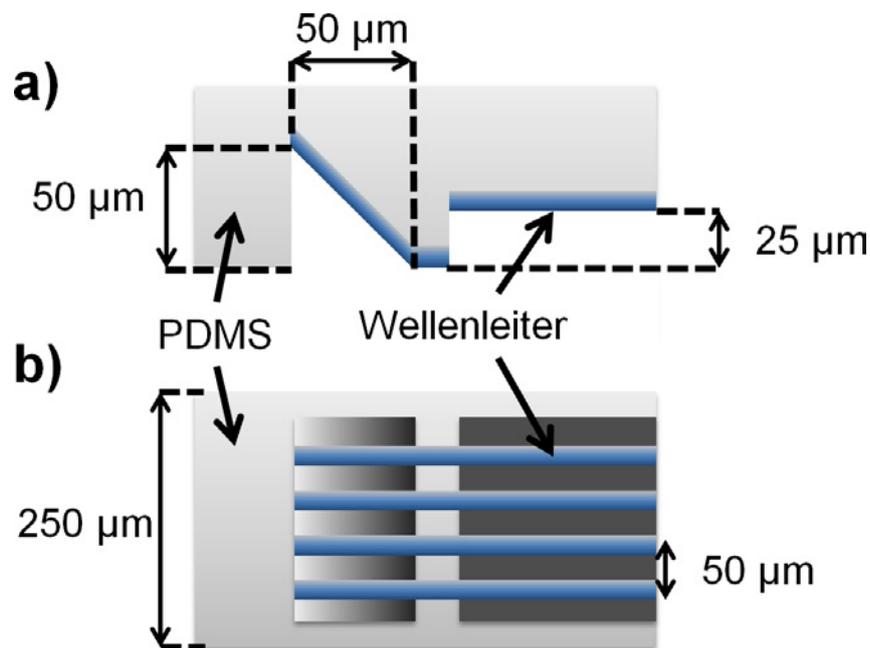
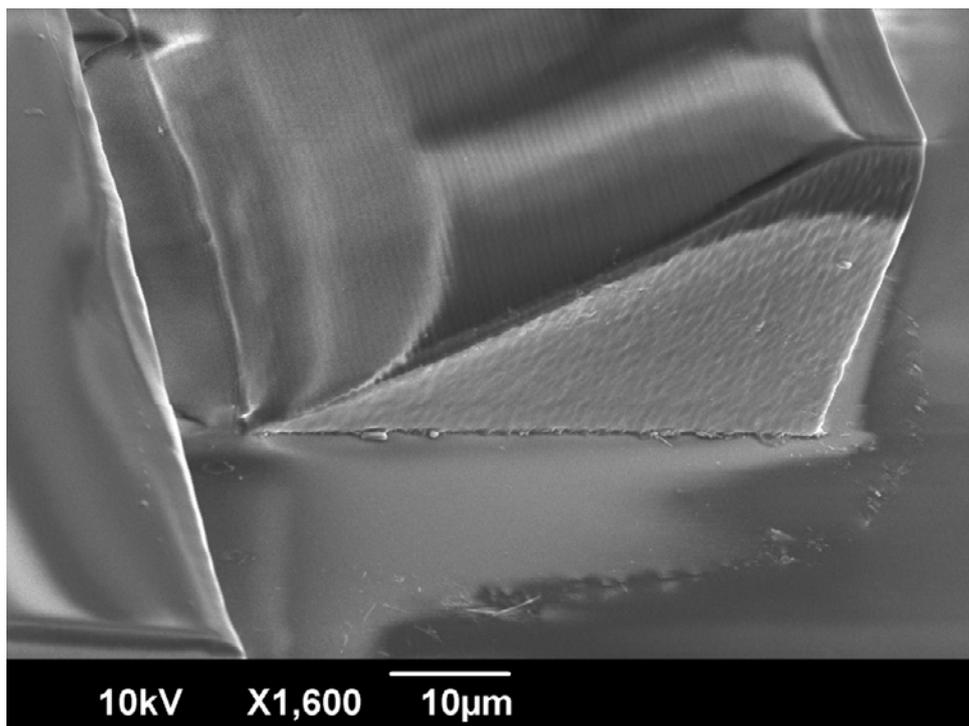


Abb. 7.16: Skizze des mikrooptischen System in der a) Seitenansicht und b) Draufsicht.

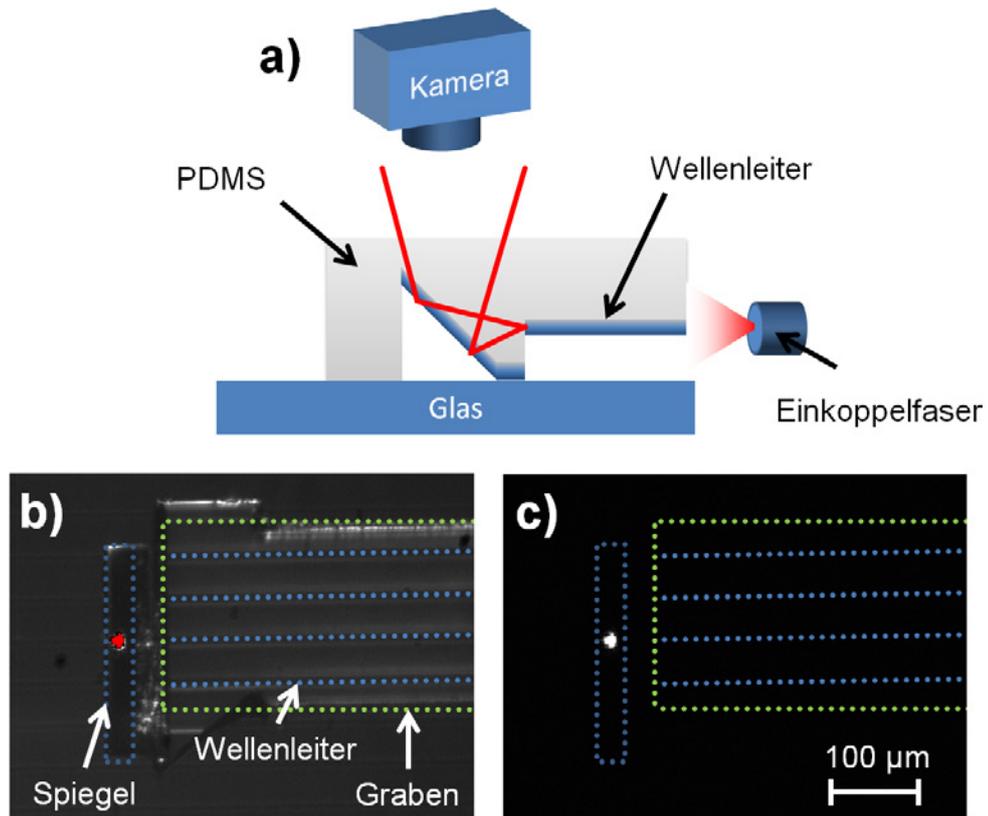
### 7.3.2 Nahfeldemission und Abstrahlcharakteristik

Zur Bestimmung der Nahfeldemission wird mittels einer Mikroskopkamera senkrecht zur Substratebene über den Auskoppelspiegel das Wellenleiterende betrachtet, wie in Abbildung 7.18 a) dargestellt. Zur besseren Erkennung der Mikrostruktur wird zuerst mittels einer Halogenlampe die Probe diffus beleuchtet, dies ist in Schwarz-Weiß in Abbildung 7.18 b) gezeigt. Die Wellenleiterauskopplung wird durch das Einkoppeln von Laserlicht mit einer Wellenlänge von 635 nm über eine Monomodefaser untersucht. Die resultierende ausgekoppelte Emission ist in Abbildung 7.18 b) rot dargestellt. Abbildung 7.18 c) zeigt die Probe mit eingekoppeltem Laserlicht ohne Hintergrundbeleuchtung. Emission kann nur über die Reflektion im Spiegel festgestellt werden, was auf ein geringes Streulicht in der mikrooptischen Struktur schließen lässt.

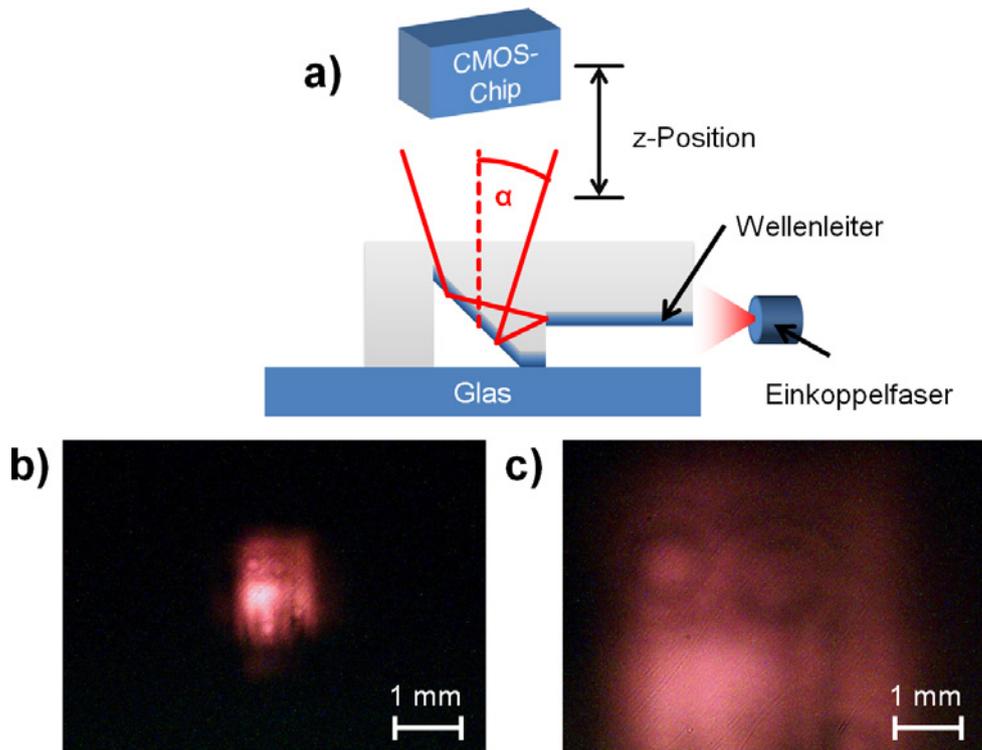
Der Austrittswinkel und die Form des austretenden Lichtkegels spielt bei der Anpassung der Auskopplung an das Detektorelement eines mikrooptischen Systems eine zentrale Rolle. Zur Bestimmung dieser Parameter lässt sich das ausgekoppelte Licht über ein Detektorarray bestimmen, eine schematische Darstellung des Messprinzips ist in Abbildung 7.19 a) gezeigt. Ein CMOS-Chip wird über dem Substrat positioniert und die auftreffende Strahlung in



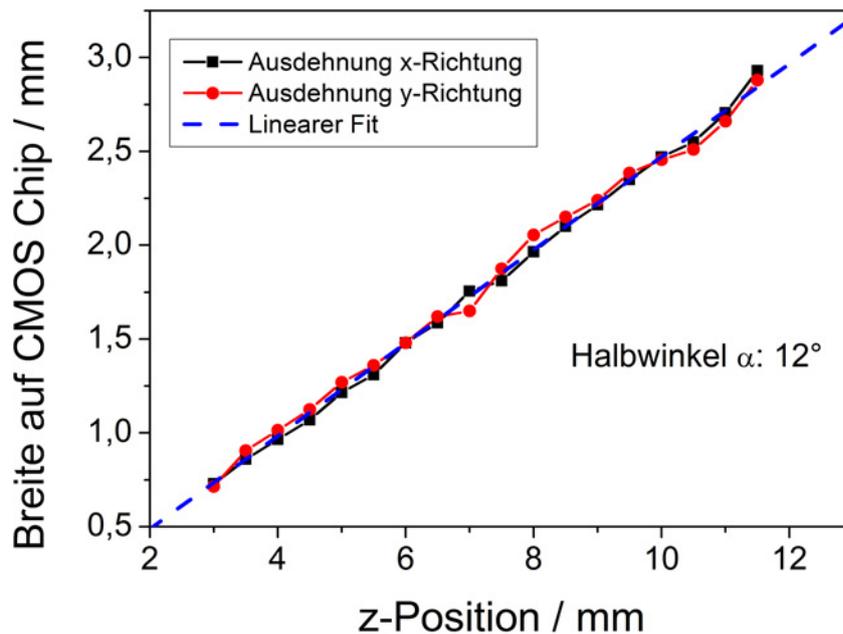
**Abb. 7.17:** REM-Aufnahme unter einem Aufnahmewinkel von  $45^\circ$  der Form zur Abformung der  $45^\circ$ -Spiegel-Struktur. Am linken Bildrand ist die Kante der Form des Wellenleiterkanals sichtbar. Die Oberfläche der  $45^\circ$ -Spiegel-Form weist eine periodische Modulation auf, welches durch die sequentielle 2-Photonen-Belichtung einzelner Linien entsteht. Die Form des Wellenleiterkanals weist diese Struktur nicht auf, da diese mit herkömmlicher Fotolithografie hergestellt wurde.



**Abb. 7.18:** a) Messaufbau zur Untersuchung der Nahfeldemission. b) Kombination von einer Aufnahme der diffus beleuchteten Probe in Schwarz-Weiß und der Probe mit eingekoppelter Laseremission in Rot. c) Probe ohne diffuse Beleuchtung mit eingekoppeltem Laserlicht.



**Abb. 7.19:** Bestimmung des Austrittswinkels über die Detektion mit einem CMOS-Chip. a) Schematische Darstellung des Messaufbaus. Licht wird über eine Einkoppelfaser in den PDMS-Wellenleiter eingekoppelt und mit einem Totalreflektionsspiegel aus der Substratebene ausgekoppelt. Das ausgekoppelte Licht wird mit einem CMOS-Chip in verschiedenen Höhen über dem Substrat detektiert. In b) und c) sind die vom CMOS-Chip empfangenen Bilder für einen Abstand von 3 mm und 11,5 mm vom Auskoppelspiegel gezeigt.



**Abb. 7.20:** Ausdehnung des emittierten Lichtflecks in Abhängigkeit der z-Position des CMOS-Chips über dem Substrat.

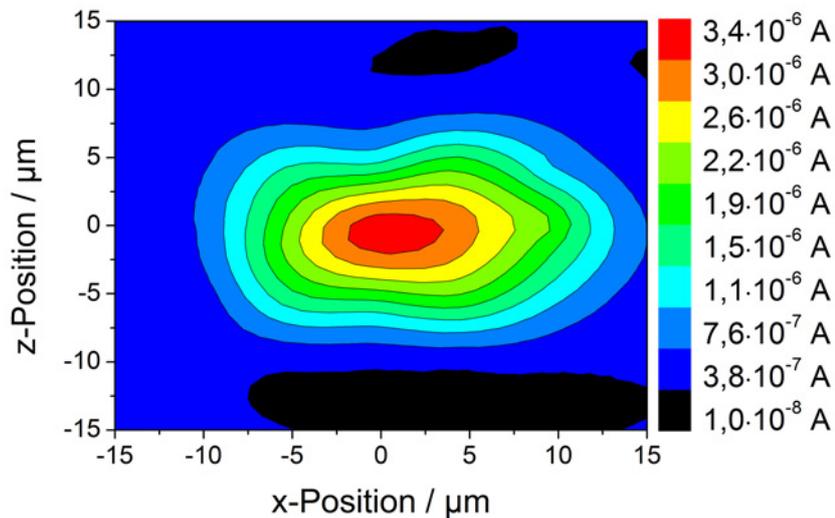
verschiedenen Abständen vom Substrat detektiert. Der Austrittswinkel ergibt sich dabei über die Differenz der beleuchteten Pixel in x- oder y-Richtung für verschiedene z-Positionen, die in Abbildung 7.20 dargestellt sind.

Verwendet wird in dieser Arbeit ein Chip mit einer Kantenlänge der quadratischen Pixel von  $5,04\mu\text{m}$  (HV7131GR 2.0, Hynix Semiconductor). Für den Halbwinkel  $\alpha$  ergibt sich ein Wert von  $12^\circ$ .

### 7.3.3 Einkopplung in eine organische Fotodiode

Zur Demonstration der Einkopplung in einen Detektor, wie er in einem Lab-on-Chip-System zum Einsatz kommen kann, wird Licht aus einer Laserdiode über eine verfahrbare Monomodefaser in die Wellenleiterfacette eingekoppelt. Die Position der Faser wird durch eine motorisierte Nanopositioniereinheit in der x-z-Ebene verfahren, für jede Position wird der Strom der Fotodiode mit einer SMU gemessen. Über den Auskoppelspiegel wird das im Wellenleiter geführte Licht in eine organische Fotodiode mit dem gleichen Probenlayout wie in Abbildung 6.1 eingekoppelt, die auf dem Substrat angebracht ist.

Abbildung 7.21 zeigt die resultierende Fotostromverteilung für ein  $15 \cdot 15\mu\text{m}^2$  großes Scanfeld. Es ergibt sich ein maximaler Kontrast von 286.



**Abb. 7.21:** Fotostrom einer organischen Fotodiode bei Einkopplung von Licht mittels Wellenleiter und Auskoppel-Spiegel in Abhängigkeit der Position der Einkopplungsfaser vor der Wellenleiterfacette.

Der relativ geringe Kontrast lässt sich durch die geringe Quanteneffizienz der P3HT:PCBM-Fotodiode bei der verwendeten Messwellenlänge von 635 nm erklären.

## 7.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wird ein neuartiges Verfahren zur Herstellung von Wellenleitern in dem Silikon PDMS vorgestellt. Außerdem wird die Integration von abgeformten, mikrooptischen Strukturen, Wellenleitern und organischen Fotodioden demonstriert. Der Prozess zur Wellenleiterherstellung basiert auf der Brechzahlerhöhung von PDMS durch die Belichtung mit einer kostengünstigen Hg-Niederdrucklampe. Die VUV-belichteten Bereiche werden durch eine herkömmliche Lithografiemaske aus Quarz definiert, was den Prozess einfach und kostengünstig macht. Es wird eine Wellenleiterdämpfung von 0,47 dB/cm bei einer Wellenlänge von 634 nm gemessen, was die Verwendung in Lab-on-Chip-Systemen erlaubt.

Desweiteren wird ein 2-Photonenlithografieverfahren zur Herstellung von Formen für das Gießen von Mikrosiegeln eingesetzt. Durch die Kombination mit den VUV-belichteten Wellenleitern kann die Auskopplung von im Wellen-

leiter geführtem Licht aus der Substratebene und Einkopplung in eine organische Fotodiode gezeigt werden. Dies eröffnet neue Möglichkeiten zur Integration in Lab-on-Chip-Systemen.



## 8 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit ist es organische Fotodioden für den Einsatz in Lab-on-Chip-Systemen zu untersuchen und zu optimieren sowie Verfahren zur Ankopplung organischer Fotodioden an mikrooptische Systeme zu entwickeln. Dafür wurden organische Fotodioden hergestellt und deren zeitabhängige Fotostromantwort, die Degradation an Umgebungsluft und der Dunkelstrom unter dem Einfluß einer Vorspannung untersucht. Ausgehend von diesen Ergebnissen wurde ein Verfahren zur Dunkelstromreduktion mittels organischer Lochblockschichten und die Verkapselung und Integration auf Leiterplatten entwickelt. Des Weiteren wurde ein Verfahren zur kombinierten Herstellung von mikrooptischen Bauelementen und Wellenleitern gezeigt und mit dem hergestellten mikrooptischen System die Einkopplung in organische Fotodioden demonstriert.

Die zeitabhängige Stromantwort von organischen P3HT:PCBM-Fotodioden bei der Anregung mit Nanosekunden-Laserpulsen wurde untersucht. Im Fokus stand dabei die Abhängigkeit der Fotostromantwort von der Dicke der Absorberschicht. Hierbei wurden Abfallzeiten im Bereich von 50 ns bis 500 ns für verschiedene Vorspannungen gemessen. Die Modellierung über die Berücksichtigung der RC-Konstante der Fotodiode und der Beweglichkeit der Ladungsträger ergab eine gute Übereinstimmung der experimentellen und simulativen Ergebnisse. Außerdem wurde der Einfluss von verschiedenen Laserpulsenergien auf die Fotostromantwort und den Frequenzgang der Fotodioden untersucht. Unterhalb einer Pulsleistungsdichte von  $6,5 \cdot 10^{11} \text{ W/m}^2$  ist die Form der normierten Fotostromantwort und des daraus folgenden Frequenzgangs unabhängig von der Leistungsdichte. Bei größeren Pulsleistungsdichten kommt es jedoch zu einem starken Einbruch der 3 dB-Grenzfrequenz, was auf einen Einbruch des elektrischen Feldes in der Halbleiterschicht zurückzuführen ist.

Die Messung des zeitaufgelösten Fotostroms ist auch für Fotodioden mit anderen Polymeren als Absorberschichten anwendbar. Von besonderem Interesse wären z.B. Experimente an Polymeren mit kleiner Bandlücke für die Infrarotdetektion oder Materialien mit selektiven Absorptionsbanden bei bestimmten Wellenlängen, da diese besonders attraktiv für den Einsatz in Sensorsystemen

sind. Auf Grundlage des hier vorgestellten Messsystems können neben dem transienten Fotostrom auch die transiente Fotospannung gemessen oder durch die Verwendung sehr dicker Absorberschichten Time-of-Flight-Experimente durchgeführt werden. Dies erlaubt die Ermittlung physikalischer Größen wie Mobilitäten, Rekombinationsraten und Störstellendichte, welche in organischen und anorganischen Halbleiterbauelementen wie Solarzellen und Leuchtdioden entscheidenden Einfluss auf die Bauteileigenschaften haben.

Ebenfalls untersucht wurde der Einfluss der Degradation auf die Fotostromtransienten von Fotodioden mit verschiedenen Elektrodenmaterialien. Es zeigte sich, dass die Verwendung der Lochinjektionsschicht PEDOT:PSS zusammen mit der transparenten Elektrode ITO zu einer schnellen Degradation der Fotodioden an Luft führt. Durch die Verwendung anderer Elektrodenmaterialien wie Gold sowie die separate Betrachtung von ITO und PEDOT:PSS konnte dieser Effekt als das Herauslösen von Ionen aus der ITO-Elektrode erklärt werden. Die Mobilität der Ionen wird dabei durch das saure, hygroskopische PEDOT:PSS in Kombination mit der Feuchtigkeit aus der Umgebungsluft verstärkt.

Der Einsatz pH-neutraler PEDOT:PSS-Formulierungen könnte demnach zu deutlich stabileren Fotodioden führen. Eine weitere Möglichkeit wäre der Ersatz der ITO-Elektrode durch hochleitfähiges PEDOT:PSS. Im Idealfall könnte so für Sensorsysteme, die nur eine kurze Einsatzdauer von wenigen Minuten oder Stunden haben, auf eine aufwändige Verkapselung gänzlich verzichtet werden. Denkbar ist dies z.B. für medizinische Anwendungen, bei denen das kontaminierte Sensorsystem nach der Messung entsorgt werden kann.

Neben der Zeitantwort spielt auch die Detektivität eine wichtige Rolle beim Einsatz von Fotodioden. Deshalb wurde der Dunkelstrom, die Quanteneffizienz und daraus folgend die Detektivität organischer Fotodioden aus P3HT:PCBM ohne PEDOT:PSS-Schicht untersucht. Das Ausheizen der Fotodioden nach dem Spincoaten ermöglicht eine Verbesserung des Hell-Dunkel-Kontrasts um mehr als eine Größenordnung für Schichtdicken der P3HT:PCBM-Schicht von mehr als 270 nm. Unterhalb dieser Schichtdicke fallen die Fotodioden durch das Ausheizen entweder ganz aus oder zeigen sehr hohe Dunkelströme. Um den Dunkelstrom weiter zu senken wurde ein Prozess entwickelt, mit dem sich Loch-Blockschichten zur Dunkelstromreduktion auf P3HT:PCBM aus der Flüssigphase abscheiden lassen. Diese nur wenige Nanometer dicken Schichten führen wahrscheinlich zur Ausbildung eines Dipols an der Grenzschicht und damit zu einer günstigen Verschiebung der Energieniveaus im Bauteil. Durch die Verwendung von Blockschichten konnte eine Verbesserung der Detektivität

---

um mehr als das 5-fache erreicht werden. Durch eine Zwischenschicht aus TAZ wurde der Dunkelstrom um den Faktor 27,4 verringert und die Detektivität von  $6,3 \cdot 10^{11}$  Jones für Fotodioden ohne Zwischenschichten auf  $3,6 \cdot 10^{12}$  Jones mit TAZ-Schicht gesteigert. Die erreichte Detektivität ist vergleichbar mit kommerziell verfügbaren Siliziumfotodioden wie z.B. der VTD34H (Perkin Elmer) mit einer Detektivität von  $5,7 \cdot 10^{12}$  Jones [216].

Die Verwendung einer zweiten Zwischenschicht auf der Anodenseite könnte zu einer weiteren Verbesserung der Detektivität führen. Mehrkomponentige Zwischenschichten könnten dazu beitragen, die Kristallisationsneigung der verwendeten kleinen Moleküle zu verringern und so einen leichter beherrschbaren Depositionsprozess erlauben. Auch wäre es interessant, die Deposition der Zwischenschicht mittels Druckverfahren durchzuführen, um so eine großflächige und kostengünstige Herstellung der Fotodioden zu ermöglichen. Die Anwendung von Blockschichten ist nicht nur auf Fotodioden beschränkt. So ist das Verfahren auch interessant um die Quanteneffizienz von organischen Solarzellen zu erhöhen. Außerdem könnte der Einsatz von anderen Materialien, die ein starkes Dipolmoment an der Metall-Halbleiter-Grenzfläche verursachen, weitere Verbesserungen bei der Dunkelstromreduktion ermöglichen. Die Detektivität wurde in dieser Arbeit über die Messung des statischen Dunkelstroms berechnet, indem für die Frequenzverteilung des Dunkelstromrauschens das Schrotrauschen als dominierender Prozess angenommen wurde. Die frequenzabhängige Charakterisierung des Dunkelstroms würde eine genauere Aussage darüber erlauben, welche Prozesse das Rauschen organischer Fotodioden dominieren.

Zur Integration und Verkapselung von organischen Fotodioden auf Leiterplatten wurde eine neuartige Verkapselungsmethode vorgestellt, für die die Kupferschicht einer Leiterplatte als Barrierenschicht zum Einsatz kommt. Die verkapselten Fotodioden zeigten innerhalb des Meßzeitraums von 100h einen Abfall des Kurzschlußstroms von lediglich 2% während der Kurzschlussstrom bei unverkapselten Proben bereits nach 7h um 50% abfiel. Die in dieser Arbeit entwickelte Verkapselungsmethode ist geeignet Fotodioden direkt auf Leiterplatten zu integrieren und die Degradation der Proben durch Wasser und Sauerstoff drastisch zu verlangsamen. Die Abfallzeiten der transienten Fotoströme verkapselter Fotodioden liegen bei 200ns für eine Vorspannung von  $-5$  V. Die verkapselten Proben weisen aufgrund der größeren Serienwiderstände langsamere Fotostromtransienten als unverkapselte Fotodioden auf, die erreichten Fotostromantworten im sub-Mikrosekundenbereich sind aber trotzdem für den Einsatz in Lab-on-Chip-Systemen ausreichend.

Durch den Einsatz einer transparenten Deckelektrode könnten organische Fotodioden auch direkt auf Leiterbahnen hergestellt werden. Zusammen mit einer transparenten Verkapselung würde dies die direkte Integration auf der Leiterplatte ermöglichen. Ebenfalls denkbar ist dann die Herstellung der Fotodioden mittels Drucktechniken, die bei der Leiterplattenherstellung bereits zum Auftrag des Bestückungsdrucks und der Lötpaste zum Einsatz kommen.

Zur Ankoppelung organischer Fotodioden und Realisierung eines mikrooptischen Systems wurde ein neuartiges Verfahren zur Herstellung von Wellenleitern in dem Silikonwerkstoff PDMS vorgestellt. Außerdem wurde die Integration von abgeformten, mikrooptischen Strukturen, Wellenleitern und organischen Fotodioden demonstriert. Der Prozess zur Wellenleiterherstellung basiert auf der Brechzahlerhöhung von PDMS durch die Belichtung mit einer konventionellen Hg-Niederdrucklampe. Die VUV-belichteten Bereiche werden durch eine herkömmliche Lithografiemaske aus Quarz definiert, was den Prozess einfach und kostengünstig macht. Es konnte eine Wellenleiterdämpfung von 0,47 dB/cm bei einer Wellenlänge von 634 nm gemessen und die Anregung von fluoreszierenden Nanopartikeln im evaneszenten Feld des Wellenleiters demonstriert werden. Die 2-Photonenlithografie wurde mit konventioneller Lithografie kombiniert und zur Herstellung von Formen für das Gießen eines mikrooptischen Systems eingesetzt. Die Kombination mit VUV-belichteten Wellenleitern wurde dazu verwendet, in der Substratebene geführtes Licht auszukoppeln und in eine organische Fotodiode einzukoppeln.

Die Kombination von 2-Photonenlithografie und herkömmlicher Lithografie ist ein zukunftsweisendes Verfahren, welches bei der Herstellung mikrooptischer- und fluidischer Systeme neue Möglichkeiten eröffnet. Die freie Formgebung ermöglicht z.B. die Herstellung von parabolischen Ein- und Auskoppelspiegeln, die das geführte Licht auf einen Detektor konzentrieren können. Über den Zwischenschritt einer galvanisch gewachsenen Nickelform wäre das Verfahren auch für die Abformung in Kunststoffen wie PMMA, Cyclo-Olefin-Copolymeren (COC) oder Polycarbonat (PC) anwendbar. In PMMA ergäbe sich zusätzlich die Möglichkeit, Wellenleiter durch UV-Bestrahlung in das mikrooptische System zu integrieren. Somit ist ein einfaches Prototyping in PDMS und die nachfolgende Massenfertigung in PMMA möglich.

Das formulierte Ziel der Kombination von Mikrooptik und organischer Fotodiode konnte in dieser Arbeit erfolgreich demonstriert werden. Die hier gezeigte Machbarkeit eröffnet neue Möglichkeiten für die Fabrikation potentiell kostengünstiger Lab-on-Chip-Systeme.

## Literaturverzeichnis

- [1] POCHETTINO, A.: Photoelectric Behaviour of Anthracene. In: *Atti reale Accad. Lincei* 15 (1906), Nr. 1, S. 355
- [2] SCHWOERER, M. ; WOLF, H. C.: Flach, flexibel und organisch. In: *Physik Journal* 5 (2008), S. 29–32
- [3] HOEGL, H.: On Photoelectric Effects in Polymers and Their Sensitization by Dopants. In: *Journal of Physical Chemistry* 69 (1965), Nr. 3, S. 755–766
- [4] WEISS, D. S. ; ABKOWITZ, M.: Advances in Organic Photoconductor Technology. In: *Chemical Reviews* 110 (2009), Nr. 1, S. 479–526
- [5] POPE, M. ; KALLMANN, H. P. ; MAGNANTE, P.: Electroluminescence in Organic Crystals. In: *Journal of Chemical Physics* 38 (1963), Nr. 8, S. 2042–2043
- [6] BOLTO, B. A. ; MCNEILL, R. ; WEISS, D. E.: Electronic Conduction in Polymers. III. Electronic Properties of Polypyrrole. In: *Australian Journal of Chemistry* 16 (1963), Nr. 6, S. 1090–1103
- [7] SHIRAKAWA, H.: The Discovery of Polyacetylene Film: The Dawning of an Era of Conducting Polymers (Nobel Lecture). In: *Angewandte Chemie International Edition* 40 (2001), Nr. 14, S. 2574–2580
- [8] HEEGER, A. J.: Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials (Nobel Lecture). In: *Angewandte Chemie International Edition* 40 (2001), Nr. 14, S. 2591–2611
- [9] MACDIARMID, A. G.: “Synthetic Metals”: A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture). In: *Angewandte Chemie International Edition* 40 (2001), Nr. 14, S. 2581–2590

- [10] TANG, C. W. ; VANSLYKE, S. A.: Organic electroluminescent diodes. In: *Applied Physics Letters* 51 (1987), Nr. 12, S. 913–915
- [11] TANG, C. W.: Two-layer organic photovoltaic cell. In: *Applied Physics Letters* 48 (1986), Nr. 2, S. 183–185
- [12] BURROUGHES, J. H. ; BRADLEY, D. D. C. ; BROWN, A. R. ; MARKS, R. N. ; MACKAY, K. ; FRIEND, R. H. ; BURNS, P. L. ; HOLMES, A. B.: Light-emitting diodes based on conjugated polymers. In: *Nature* 347 (1990), Nr. 6293, S. 539–541
- [13] BRAUN, D. ; HEEGER, A. J.: Visible light emission from semiconducting polymer diodes. In: *Applied Physics Letters* 58 (1991), Nr. 18, S. 1982–1984
- [14] YU, G. ; GAO, J. ; HUMMELEN, J. C. ; WUDL, F. ; HEEGER, A. J.: Polymer Photovoltaic Cells: Enhanced Efficiencies via a Network of Internal Donor-Acceptor Heterojunctions. In: *Science* 270 (1995), Nr. 5243, S. 1789–1791
- [15] DAS, R. ; HARROP, P.: Printed, Organic & Flexible Electronics Forecasts, Players & Opportunities 2012-2022 / IDTechEx. 2012. – Forschungsbericht
- [16] CARLSON, C. F.: *Electrophotography*. 1939 U. S. Patent 2297691
- [17] DUAN, L. ; HOU, L. ; LEE, T.-W. ; QIAO, J. ; ZHANG, D. ; DONG, G. ; WANG, L. ; QIU, Y.: Solution processable small molecules for organic light-emitting diodes. In: *Journal of Materials Chemistry* 20 (2010), Nr. 31, S. 6392–6407
- [18] PRON, A. ; RANNOU, P.: Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors. In: *Progress in Polymer Science* 27 (2002), Nr. 1, S. 135–190
- [19] FACCHETTI, A.: pi-Conjugated Polymers for Organic Electronics and Photovoltaic Cell Applications. In: *Chemistry of Materials* 23 (2010), Nr. 3, S. 733–758

- [20] MOLITON, A. ; HIORNS, R. C.: Review of electronic and optical properties of semiconducting pi-conjugated polymers: applications in optoelectronics. In: *Polymer International* 53 (2004), Nr. 10, S. 1397–1412
- [21] DEMTRÖDER, W.: *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper*. Springer Verlag, 2010
- [22] HAKEN, H. ; WOLF, H. C.: *Molekülphysik und Quantenchemie*. Springer-Verlag, 2006
- [23] [HTTP://WWW.JMOL.ORG/](http://www.jmol.org/): *Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D*. 2012
- [24] JABLOŃSKI, A.: Über den Mechanismus der Photolumineszenz von Farbstoffphosphoren. In: *Zeitschrift für Physik* 94 (1935), Nr. 1, S. 38–46
- [25] POPE, M. ; SWENBERG, C. E.: *Electronic processes in organic crystals and polymers*. Oxford University Press, 1999
- [26] KASHA, M.: Characterization of electronic transitions in complex molecules. In: *Discussions of the Faraday Society* 9 (1950), S. 14–19
- [27] MCCLURE, D. S.: Triplet-Singlet Transitions in Organic Molecules. Lifetime Measurements of the Triplet State. In: *Journal of Chemical Physics* 17 (1949), Nr. 10, S. 905–913
- [28] LUNT, R. R. ; GIEBINK, N. C. ; BELAK, A. A. ; BENZIGER, J. B. ; FORREST, S. R.: Exciton diffusion lengths of organic semiconductor thin films measured by spectrally resolved photoluminescence quenching. In: *Journal of Applied Physics* 105 (2009), Nr. 5, S. 053711–7
- [29] PEUMANS, P. ; YAKIMOV, A. ; FORREST, S. R.: Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells. In: *Journal of Applied Physics* 93 (2003), Nr. 7, S. 3693–3723
- [30] SHAW, P. E. ; RUSECKAS, A. ; SAMUEL, I. D. W.: Exciton Diffusion Measurements in Poly(3-hexylthiophene). In: *Advanced Materials* 20 (2008), Nr. 18, S. 3516–3520

- [31] HALLS, J. J. M. ; PICHLER, K. ; FRIEND, R. H. ; MORATTI, S. C. ; HOLMES, A. B.: Exciton diffusion and dissociation in a poly(p-phenylenevinylene)/C<sub>60</sub> heterojunction photovoltaic cell. In: *Applied Physics Letters* 68 (1996), Nr. 22, S. 3120–3122
- [32] HWANG, I.-W. ; MOSES, D. ; HEEGER, A. J.: Photoinduced Carrier Generation in P3HT/PCBM Bulk Heterojunction Materials. In: *Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008), Nr. 11, S. 4350–4354
- [33] BRABEC, C. J. ; ZERZA, G. ; CERULLO, G. ; DE SILVESTRI, S. ; LUZZATI, S. ; HUMMELEN, J. C. ; SARICIFTCI, S.: Tracing photoinduced electron transfer process in conjugated polymer/fullerene bulk heterojunctions in real time. In: *Chemical Physics Letters* 340 (2001), Nr. 3-4, S. 232–236
- [34] PARK, S. H. ; ROY, A. ; BEAUPRE, S. ; CHO, S. ; COATES, N. ; MOON, J. S. ; MOSES, D. ; LECLERC, M. ; LEE, K. ; HEEGER, A. J.: Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%. In: *Nature Photonics* 3 (2009), Nr. 5, S. 297–302
- [35] HALLS, J. J. M. ; WALSH, C. A. ; GREENHAM, N. ; MARSEGLIA, E. A. ; FRIEND, R. ; MORATTI, S. C. ; HOLMES, A.: Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks. In: *Nature* 376 (1995), Nr. 6540, S. 498–500
- [36] MA, W. ; YANG, C. ; GONG, X. ; LEE, K. ; HEEGER, A. J.: Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology. In: *Advanced Functional Materials* 15 (2005), Nr. 10, S. 1617–1622
- [37] PEET, J. ; KIM, J. Y. ; COATES, N. E. ; MA, W. L. ; MOSES, D. ; HEEGER, A. J. ; BAZAN, G. C.: Efficiency enhancement in low-bandgap polymer solar cells by processing with alkane dithiols. In: *Nature Materials* 6 (2007), Nr. 7, S. 497–500
- [38] LEE, J. K. ; MA, W. L. ; BRABEC, C. J. ; YUEN, J. ; MOON, J. S. ; KIM, J. Y. ; LEE, K. ; BAZAN, G. C. ; HEEGER, A. J.: Processing Additives for Improved Efficiency from Bulk Heterojunction Solar Cells. In: *Journal of the American Chemical Society* 130 (2008), Nr. 11, S. 3619–3623

- [39] YAO, Y. ; HOU, J. ; XU, Z. ; LI, G. ; YANG, Y.: Effects of Solvent Mixtures on the Nanoscale Phase Separation in Polymer Solar Cells. In: *Advanced Functional Materials* 18 (2008), Nr. 12, S. 1783–1789
- [40] HOPPE, H. ; SARICIFTCI, N. S.: Morphology of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. In: *Journal of Materials Chemistry* 16 (2006), Nr. 1, S. 45–61
- [41] HOPPE, H. ; NIGGEMANN, M. ; WINDER, C. ; KRAUT, J. ; HIESGEN, R. ; HINSCH, A. ; MEISSNER, D. ; SARICIFTCI, N.-S.: Nanoscale Morphology of Conjugated Polymer/Fullerene-Based Bulk- Heterojunction Solar Cells. In: *Advanced Functional Materials* 14 (2004), Nr. 10, S. 1005–1011
- [42] MERLO, J. A. ; FRISBIE, C. D.: Field effect conductance of conducting polymer nanofibers. In: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 41 (2003), Nr. 21, S. 2674–2680
- [43] SLOTA, J. E. ; HE, X. ; HUCK, W. T. S.: Controlling nanoscale morphology in polymer photovoltaic devices. In: *Nano Today* 5 (2010), Nr. 3, S. 231–242
- [44] XU, Z. ; CHEN, L.-M. ; YANG, G. ; HUANG, C.-H. ; HOU, J. ; WU, Y. ; LI, G. ; HSU, C.-S. ; YANG, Y.: Vertical Phase Separation in Poly(3-hexylthiophene): Fullerene Derivative Blends and its Advantage for Inverted Structure Solar Cells. In: *Advanced Functional Materials* 19 (2009), Nr. 8, S. 1227–1234
- [45] SCHWOERER, M. ; WOLF, H. C.: *Organic Molecular Solids*. WILEY-VCH Verlag, 2006
- [46] BÄSSLER, H.: Charge Transport in Disordered Organic Photoconductors a Monte Carlo Simulation Study. In: *physica status solidi* 175 (1993), Nr. 1, S. 15–56
- [47] ARKHIPOV, V. I. ; KOLESNIKOV, V. A. ; RUDENKO, A. I.: Dispersive transport of charge carriers in polycrystalline pentacene layers. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 17 (1984), Nr. 6, S. 1241

- [48] PRINS, P. ; GROZEMA, F. C. ; SCHINS, J. M. ; PATIL, S. ; SCHERF, U. ; SIEBBELES, L. D. A.: High Intrachain Hole Mobility on Molecular Wires of Ladder-Type Poly(p-Phenylenes). In: *Physical Review Letters* 96 (2006), Nr. 14, S. 146601–4
- [49] HOOFFMAN, R. J. O. M. ; HAAS, M. P. ; SIEBBELES, L. D. A. ; WARMAN, J. M.: Highly mobile electrons and holes on isolated chains of the semiconducting polymer poly(phenylene vinylene). In: *Nature* 392 (1998), Nr. 6671, S. 54–56
- [50] LAQUAI, F. ; WEGNER, G. ; BÄSSLER, H.: What determines the mobility of charge carriers in conjugated polymers? In: *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 365 (2007), Nr. 1855, S. 1473–1487
- [51] CHRIST, N. ; KETTLITZ, S. W. ; ZÜFLE, S. ; VALOUCH, S. ; LEMMER, U.: Nanosecond response of organic solar cells and photodiodes: Role of trap states. In: *Physical Review B* 83 (2011), Nr. 19, S. 195211–5
- [52] SZE, S. M. ; NG, K. K.: *Physics of Semiconductor Devices*. 3rd Edition. John Wiley & Sons, Inc., 2006
- [53] HAYNES, W. M. (Hrsg.): *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 92nd Edition (Internet Version 2012). CRC Press/Taylor and Francis, 2012 (CRC handbook of chemistry and physics). – Ersch. mit der Beilage des Repr. der 1. Aufl. von 1913
- [54] ZIEL, A. van d.: Noise in solid-state devices and lasers. In: *Proceedings of the IEEE* 58 (1970), Nr. 8, S. 1178–1206
- [55] SCHOTTKY, W.: Über spontane Stromschwankungen in verschiedenen Elektrizitätsleitern. In: *Annalen der Physik* 362 (1918), Nr. 23, S. 541–567
- [56] RICE, S. O.: Mathematical Analysis of Random Noise. In: *Journal of Bell Systems Technology* 23 (1944), S. 282–332
- [57] RAMUZ, M. ; BÜRGI, L. ; WINNEWISSER, C. ; SEITZ, P.: High sensitivity organic photodiodes with low dark currents and increased lifetimes. In: *Organic Electronics* 9 (2008), Nr. 3, S. 369–376

- [58] GONG, X. ; TONG, M. ; XIA, Y. ; CAI, W. ; MOON, J. S. ; CAO, Y. ; YU, G. ; SHIEH, C.-L. ; NILSSON, B. ; HEEGER, A. J.: High-Detectivity Polymer Photodetectors with Spectral Response from 300 nm to 1450 nm. In: *Science* 325 (2009), Nr. 5948, S. 1665–1667
- [59] PEUMANS, P. ; BULOVIC, V. ; FORREST, S. R.: Efficient, high-bandwidth organic multilayer photodetectors. In: *Applied Physics Letters* 76 (2000), Nr. 26, S. 3855–3857
- [60] MORIMUNE, T. ; KAJII, H. ; OHMORI, Y.: Photoresponse Properties of a High-Speed Organic Photodetector Based on Copper-Phthalocyanine Under Red Light Illumination. In: *Photonics Technology Letters, IEEE* 18 (2006), Nr. 24, S. 2662–2664
- [61] TANAKA, H. ; YASUDA, T. ; FUJITA, K. ; TSUTSUI, T.: Transparent Image Sensors Using an Organic Multilayer Photodiode. In: *Advanced Materials* 18 (2006), Nr. 17, S. 2230–2233
- [62] OHMORI, Y. ; KAJII, H. ; KANEKO, M. ; YOSHINO, K. ; OZAKI, M. ; FUJII, A. ; HIKITA, M. ; TAKENAKA, H. ; TANEDA, T.: Realization of polymeric optical integrated devices utilizing organic light-emitting diodes and photodetectors fabricated on a polymeric waveguide. In: *Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE* 10 (2004), Nr. 1, S. 70–78
- [63] KRAKER, E. ; HAASE, A. ; JAKOPIC, G. ; KRENN, J. R. ; KÖSTLER, S. ; KONRAD, C. ; HEUSING, S. ; OLIVEIRA, P. W. ; VEITH, M.: Organic photodiodes on flexible substrates. In: *Thin Solid Films* 518 (2009), Nr. 4, S. 1214–1217
- [64] YU, G. ; CAO, Y. ; WANG, J. ; MCELVAIN, J. ; HEEGER, A. J.: High sensitivity polymer photosensors for image sensing applications. In: *Synthetic Metals* 102 (1999), Nr. 1-3, S. 904–907
- [65] YU, G. ; SRDANOV, G. ; WANG, J. ; WANG, H. ; CAO, Y. ; HEEGER, A. J.: Large area, full-color, digital image sensors made with semiconducting polymers. In: *Synthetic Metals* 111-112 (2000), S. 133–137

- [66] PUNKE, M. ; VALOUCH, S. ; KETTLITZ, S. W. ; CHRIST, N. ; GÄRTNER, C. ; GERKEN, M. ; LEMMER, U.: Dynamic characterization of organic bulk heterojunction photodetectors. In: *Applied Physics Letters* 91 (2007), Nr. 7, S. 071118–3
- [67] SALAMANDRA, L. ; SUSANNA, G. ; PENNA, S. ; BRUNETTI, F. ; REALE, A.: Time-Resolved Response of Polymer Bulk-Heterojunction Photodetectors. In: *Photonics Technology Letters, IEEE* 23 (2011), Nr. 12, S. 780–782
- [68] ZAUS, E. S. ; TEDDE, S. ; FÜRST, J. ; HENSELER, D. ; DÖHLER, G. H.: Dynamic and steady state current response to light excitation of multilayered organic photodiodes. In: *Journal of Applied Physics* 101 (2007), Nr. 4, S. 044501–7
- [69] LILLIU, S. ; BÖBERL, M. ; SRAMEK, M. ; TEDDE, S. F. ; MACDONALD, J. E. ; HAYDEN, O.: Inkjet-printed organic photodiodes. In: *Thin Solid Films* 520 (2011), Nr. 1, S. 610–615
- [70] TEDDE, S. F. ; KERN, J. ; STERZL, T. ; FÜRST, J. ; LUGLI, P. ; HAYDEN, O.: Fully Spray Coated Organic Photodiodes. In: *Nano Letters* 9 (2009), Nr. 3, S. 980–983
- [71] TEDDE, S. ; ZAUS, E.S. ; FÜRST, J. ; HENSELER, D. ; LUGLI, P.: Active Pixel Concept Combined With Organic Photodiode for Imaging Devices. In: *Electron Device Letters, IEEE* 28 (2007), Nr. 10, S. 893–895
- [72] NG, T. N. ; WONG, W. S. ; CHABINYC, M. L. ; SAMBANDAN, S. ; STREET, R. A.: Flexible image sensor array with bulk heterojunction organic photodiode. In: *Applied Physics Letters* 92 (2008), Nr. 21, S. 213303–3
- [73] PUNKE, M. ; VALOUCH, S. ; KETTLITZ, S. W. ; GERKEN, M. ; LEMMER, U.: Optical Data Link Employing Organic Light-Emitting Diodes and Organic Photodiodes as Optoelectronic Components. In: *Journal of Lightwave Technology, IEEE* 26 (2008), Nr. 7, S. 816–823
- [74] SHUAI, Y.: *Improved On-Chip Fluorescence Detection and Oxygen Sensing using Organic Thin-Film Devices*, Huazhong University of Science and Technology, Masterarbeit, 2009

- [75] WANG, X. ; AMATATONGCHAI, M. ; NACAPRICHA, D. ; HOFMANN, O. ; DE MELLO, J. C. ; BRADLEY, D. D. ; DE MELLO, A. J.: Thin-film organic photodiodes for integrated on-chip chemiluminescence detection - application to antioxidant capacity screening. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 140 (2009), Nr. 2, S. 643–648
- [76] SCHILINSKY, P. ; WALDAUF, C. ; BRABEC, C. J.: Recombination and loss analysis in polythiophene based bulk heterojunction photodetectors. In: *Applied Physics Letters* 81 (2002), Nr. 20, S. 3885–3887
- [77] HOFMANN, O. ; MILLER, P. ; SULLIVAN, P. ; JONES, T. S. ; DE MELLO, J. C. ; BRADLEY, D. D. C. ; DE MELLO, A. J.: Thin-film organic photodiodes as integrated detectors for microscale chemiluminescence assays. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 106 (2005), Nr. 2, S. 878–884
- [78] WANG, X. ; HOFMANN, O. ; DAS, R. ; BARRETT, E. M. ; DE MELLO, A. J. ; DE MELLO, J. C. ; BRADLEY, D. D. C.: Integrated thin-film polymer/fullerene photodetectors for on-chip microfluidic chemiluminescence detection. In: *Lab on a Chip* 7 (2007), Nr. 1, S. 58–63
- [79] A. PAIS ; BANERJEE, A. ; KLOTZKIN, D. ; PAPAUTSKY, I.: High-sensitivity, disposable lab-on-a-chip with thin-film organic electronics for fluorescence detection. In: *Lab on a Chip* 8 (2008), Nr. 5, S. 794–800
- [80] BANERJEE, A.: *A polarization isolation method for measurement of fluorescence assays in a microfluidic system using organic electronics for application to point-of-care diagnostics*, University of Cincinnati, Diss., 2008
- [81] BANERJEE, A. ; PAIS, A. ; PAPAUTSKY, I. ; KLOTZKIN, D.: A polarization isolation method for high-sensitivity, low-cost on-chip fluorescence detection for microfluidic lab-on-a-chip. In: *Sensors Journal, IEEE* 8 (2008), Nr. 5-6, S. 621–627
- [82] LEFÈVRE, F. ; CHALIFOUR, A. ; YU, L. ; CHODAVARAPU, V. ; JUNEAU, P. ; IZQUIERDO, R.: Algal fluorescence sensor integrated into a

- microfluidic chip for water pollutant detection. In: *Lab on a Chip* 12 (2012), Nr. 4, S. 787–793
- [83] NALWA, K. S. ; CAI, Y. ; THOEMING, A. L. ; SHINAR, J. ; SHINAR, R. ; CHAUDHARY, S.: Polythiophene-Fullerene Based Photodetectors: Tuning of Spectral Response and Application in Photoluminescence Based (Bio)Chemical Sensors. In: *Advanced Materials* 22 (2010), Nr. 37, S. 4157–4161
- [84] HUNSPERGER, R. G.: *Integrated Optics - Theory and Technology*. Springer Verlag, 1984
- [85] SALEH, B. E. A. ; TEICH, M. C.: *Grundlagen der Photonik*. WILEY-VCH Verlag, 2008
- [86] SCHMITT, K. ; OEHSE, K. ; SULZ, G. ; HOFFMANN, C.: Evanescent field Sensors Based on Tantalum Pentoxide Waveguides: A Review. In: *Sensors* 8 (2008), Nr. 2, S. 711–738
- [87] TAITT, C. R. ; ANDERSON, G. P. ; LIGLER, F. S.: Evanescent wave fluorescence biosensors. In: *Biosensors and Bioelectronics* 20 (2005), Nr. 12, S. 2470–2487
- [88] LIFANTE, G.: *Integrated photonics: fundamentals*. WILEY-VCH Verlag, 2003
- [89] MARCATILI, E. A. J.: Dielectric rectangular waveguide and directional couplers for integrated optics. In: *Bell System Technical Journal* 48 (1969), S. 2071–2102
- [90] TERVONEN, A. ; WEST, B. R. ; HONKANEN, S.: Ion-exchanged glass waveguide technology: a review. In: *Optical Engineering* 50 (2011), Nr. 7, S. 071107–15
- [91] GRAU, G. ; FREUDE, W.: *Optische Nachrichtentechnik : eine Einführung*. Springer Verlag, 1991
- [92] HEIDEMAN, R. G. ; LAMBECK, P. V.: Remote opto-chemical sensing with extreme sensitivity: design, fabrication and performance of a pig-tailed integrated optical phase-modulated Mach-Zehnder interferometer

- system. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 61 (1999), Nr. 1-3, S. 100–127
- [93] GAUGLITZ, G. ; INGENHOFF, J.: Integrated optical sensors for halogenated and non-halogenated hydrocarbons. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 11 (1993), Nr. 1-3, S. 207–212
- [94] CHIGUVARE, Z. ; PARISI, J. ; DYAKONOV, V.: Current limiting mechanisms in indium-tin-oxide/poly3-hexylthiophene/aluminum thin film devices. In: *Journal of Applied Physics* 94 (2003), Nr. 4, S. 2440–2448
- [95] MOET, D. J. D. ; BRUYN, P. de ; BLOM, P. W. M.: High work function transparent middle electrode for organic tandem solar cells. In: *Applied Physics Letters* 96 (2010), Nr. 15, S. 153504–3
- [96] YE, T. ; SHAO, S. ; CHEN, J. ; WANG, L. ; MA, D.: Efficient Phosphorescent Polymer Yellow-Light-Emitting Diodes Based on Solution-Processed Small Molecular Electron Transporting Layer. In: *ACS Applied Material Interfaces* 3 (2011), Nr. 2, S. 410–416
- [97] WU, C.-C. ; LIN, Y.-T. ; WONG, K.-T. ; CHEN, R.-T. ; CHIEN, Y.-Y.: Efficient Organic Blue-Light-Emitting Devices with Double Confinement on Terfluorenes with Ambipolar Carrier Transport Properties. In: *Advanced Materials* 16 (2004), Nr. 1, S. 61–65
- [98] SUGIYAMA, K. ; ISHII, H. ; OUCHI, Y. ; SEKI, K.: Dependence of indium-tin-oxide work function on surface cleaning method as studied by ultraviolet and x-ray photoemission spectroscopies. In: *Journal of Applied Physics* 87 (2000), Nr. 1, S. 295–298
- [99] CLEVIOS, Heraeus: *Clevios PH500 datasheet*. Heraeus Clevios GmbH, 2010
- [100] KROON, R. ; LENES, M. ; HUMMELEN, J. C. ; BLOM, P. W. M. ; BOER, B. de: Small Bandgap Polymers for Organic Solar Cells (Polymer Material Development in the Last 5 Years). In: *Polymer Reviews* 48 (2008), Nr. 3, S. 531–582

- [101] LI, G. ; SHROTRIYA, V. ; HUANG, J. ; YAO, Y. ; MORIARTY, T. ; EMERY, K. ; YANG, Y.: High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends. In: *Nature Materials* 4 (2005), Nr. 11, S. 864–868
- [102] MAO, H. ; XU, B. ; HOLDCROFT, S.: Synthesis and structure-property relationships of regioirregular poly(3-hexylthiophenes). In: *Macromolecules* 26 (1993), Nr. 5, S. 1163–1169
- [103] MCCULLOUGH, R. D. ; LOWE, R. D. ; JAYARAMAN, M. ; ANDERSON, D. L.: Design, synthesis, and control of conducting polymer architectures: structurally homogeneous poly(3-alkylthiophenes). In: *Journal of Organic Chemistry* 58 (1993), Nr. 4, S. 904–912
- [104] KIM, Y. ; COOK, S. ; TULADHAR, S. M. ; CHOULIS, S. A. ; NELSON, J. ; DURRANT, J. R. ; BRADLEY, D. D. C. ; GILES, M. ; MCCULLOCH, I. ; HA, C.-S. ; REE, M.: A strong regioregularity effect in self-organizing conjugated polymer films and high-efficiency polythiophene:fullerene solar cells. In: *Nature Materials* 5 (2006), Nr. 3, S. 197–203
- [105] ZHAO, G. ; HE, Y. ; LI, Y.: 6.5% Efficiency of Polymer Solar Cells Based on poly(3-hexylthiophene) and Indene-C60 Bisadduct by Device Optimization. In: *Advanced Materials* 22 (2010), Nr. 39, S. 4355–4358
- [106] SARICIFTCI, N. S. ; SMILOWITZ, L. ; HEEGER, A. J. ; WUDL, F.: Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene. In: *Science* 258 (1992), Nr. 5087, S. 1474–1476
- [107] HUMMELEN, J. C. ; KNIGHT, B. W. ; LEPEQ, F. ; WUDL, F. ; YAO, J. ; WILKINS, C. L.: Preparation and Characterization of Fulleroid and Methanofullerene Derivatives. In: *Journal of Organic Chemistry* 60 (1995), Nr. 3, S. 532–538
- [108] KIM, Y. H. ; SACHSE, C. ; MACHALA, M. L. ; MAY, C. ; MÜLLER-MESKAMP, L. ; LEO, K.: Highly Conductive PEDOT:PSS Electrode with Optimized Solvent and Thermal Post-Treatment for ITO-Free Organic Solar Cells. In: *Advanced Functional Materials* 21 (2011), Nr. 6, S. 1076–1081

- [109] GRECZYNSKI, G. ; KUGLER, T. ; KEIL, M. ; OSIKOWICZ, W. ; FAHLMAN, M. ; SALANECK, W. R.: Photoelectron spectroscopy of thin films of PEDOT:PSS conjugated polymer blend: a mini-review and some new results. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 121 (2001), Nr. 1-3, S. 1–17
- [110] MAKINEN, A. J. ; HILL, I. G. ; SHASHIDHAR, R. ; NIKOLOV, N. ; KAFABI, Z. H.: Hole injection barriers at polymer anode/small molecule interfaces. In: *Applied Physics Letters* 79 (2001), Nr. 5, S. 557–559
- [111] KOCH, N. ; KAHN, A. ; GHIJSEN, J. ; PIREAUX, J.-J. ; SCHWARTZ, J. ; JOHNSON, R. L. ; ELSCHNER, A.: Conjugated organic molecules on metal versus polymer electrodes: Demonstration of a key energy level alignment mechanism. In: *Applied Physics Letters* 82 (2003), Nr. 1, S. 70–72
- [112] ZHANG, F. ; PETR, A. ; PEISERT, H. ; KNUPFER, M. ; DUNSCH, L.: Electrochemical Variation of the Energy Level of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrenesulfonate). In: *Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004), Nr. 45, S. 17301–17305
- [113] MACHUI, F. ; LANGNER, S. ; ZHU, X. ; ABBOTT, S. ; BRABEC, C. J.: Determination of the P3HT:PCBM solubility parameters via a binary solvent gradient method: Impact of solubility on the photovoltaic performance. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 100 (2012), S. 138–146
- [114] ZHONG, C. ; DUAN, C. ; HUANG, F. ; WU, H. ; CAO, Y.: Materials and Devices toward Fully Solution Processable Organic Light-Emitting Diodes. In: *Chemistry of Materials* 23 (2010), Nr. 3, S. 326–340
- [115] KIDO, J. ; OHTAKI, C. ; HONGAWA, K. ; OKUYAMA, K. ; NAGAI, K.: 1,2,4-Triazole Derivative as an Electron Transport Layer in Organic Electroluminescent Devices. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 32 (1993), Nr. 7A, Part 2, S. L917–920
- [116] LIU, Z.-Y. ; TSENG, S.-R. ; CHAO, Y.-C. ; CHEN, C.-Y. ; MENG, H.-F. ; HORNG, S.-F. ; WU, Y.-H. ; CHEN, S.-H.: Solution-processed small

- molecular electron transport layer for multilayer polymer light-emitting diodes. In: *Synthetic Metals* 161 (2011), Nr. 5-6, S. 426 – 430
- [117] YU, J. ; WANG, N. ; ZANG, Y. ; JIANG, Y.: Organic photovoltaic cells based on TPBi as a cathode buffer layer. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95 (2011), Nr. 2, S. 664–668
- [118] WANG, N. ; YU, J. ; ZANG, Y. ; HUANG, J. ; JIANG, Y.: Effect of buffer layers on the performance of organic photovoltaic cells based on copper phthalocyanine and C60. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 94 (2010), Nr. 2, S. 263–266
- [119] VÖLKLEIN, F. ; ZETTER, T.: *Praxiswissen Mikrosystemtechnik: Grundlagen-Technologien-Anwendungen*. Vieweg + Teubner Verlag, 2006
- [120] LORENZ, H. ; LAUDON, M. ; RENAUD, P.: Mechanical characterization of a new high-aspect-ratio near UV-photoresist. In: *Microelectronic Engineering* 41-42 (1998), S. 371–374
- [121] GRAUBNER, V.-M. ; JORDAN, R. ; NUYKEN, O. ; LIPPERT, T. ; HAUER, M. ; SCHNYDER, B. ; WOKAUN, A.: Incubation and ablation behavior of poly(dimethylsiloxane) for 266 nm irradiation. In: *Applied Surface Science* 197-198 (2002), S. 786–790
- [122] MERKEL, T. C. ; BONDAR, V. I. ; NAGAI, K. ; FREEMAN, B. D. ; PINNAU, I.: Gas sorption, diffusion, and permeation in poly(dimethylsiloxane). In: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 38 (2000), Nr. 3, S. 415–434
- [123] PIRUSKA, A. ; NIKCEVIC, I. ; LEE, S. H. ; AHN, C. ; HEINEMAN, W. R. ; LIMBACH, P. A. ; SELISKAR, C. J.: The autofluorescence of plastic materials and chips measured under laser irradiation. In: *Lab on a Chip* 5 (2005), Nr. 12, S. 1348–1354
- [124] BIETSCH, A. ; MICHEL, B.: Conformal contact and pattern stability of stamps used for soft lithography. In: *Journal of Applied Physics* 88 (2000), Nr. 7, S. 4310–4318

- [125] MCDONALD, J. C. ; WHITESIDES, G. M.: Poly(dimethylsiloxane) as a Material for Fabricating Microfluidic Devices. In: *Accounts of Chemical Research* 35 (2002), Nr. 7, S. 491–499
- [126] XIA, Y. ; WHITESIDES, G. M.: Soft Lithography. In: *Angewandte Chemie International Edition* 37 (1998), Nr. 5, S. 550–575
- [127] XIA, Y. ; WHITESIDES, G. M.: Soft Lithography. In: *Annual Review of Materials Science* 28 (1998), Nr. 1, S. 153–184
- [128] WHITESIDES, G. M.: The origins and the future of microfluidics. In: *Nature* 442 (2006), Nr. 7101, S. 368–373
- [129] KHANAFER, K. ; DUPREY, A. ; SCHLICHT, M. ; BERGUER, R.: Effects of strain rate, mixing ratio, and stress-strain definition on the mechanical behavior of the polydimethylsiloxane (PDMS) material as related to its biological applications. In: *Biomedical Microdevices* 11 (2009), Nr. 2, S. 503–508
- [130] STROISCH, M.: *Organische Halbleiterlaser auf Basis Photonischer Kristalle*, Universität Karlsruhe (TH), Diss., 2007
- [131] WALKER, P. H. ; THOMPSON, J. G.: Some Physical Properties of Paints. In: *Proceedings of the twenty-fifth annual meeting* Bd. 22, American Society for Testing Materials, 1922, S. 464–481
- [132] EICHEN, E. ; SCHLAFER, J. ; RIDEOUT, W. ; MCCABE, J.: Wide-bandwidth receiver photodetector frequency response measurements using amplified spontaneous emission from a semiconductor optical amplifier. In: *Journal of Lightwave Technology, IEEE* 8 (1990), Nr. 6, S. 912–916
- [133] BOWERS, J. ; BURRUS, C. J.: Ultrawide-band long-wavelength p-i-n photodetectors. In: *Journal of Lightwave Technology, IEEE* 5 (1987), Nr. 10, S. 1339–1350
- [134] PUNKE, M.: *Organische Halbleiterbauelemente für mikrooptische Systeme*, Universität Karlsruhe (TH), Diss., 2008

- [135] MEINKE, H. H. (Hrsg.): *Taschenbuch der Hochfrequenztechnik : Grundlagen, Komponenten, Systeme*. 5., überarb. Aufl. Berlin : Springer Verlag, 1992
- [136] MOULE, A. J. ; BONEKAMP, J. B. ; MEERHOLZ, K.: The effect of active layer thickness and composition on the performance of bulk-heterojunction solar cells. In: *Journal of Applied Physics* 100 (2006), Nr. 9, S. 094503–7
- [137] HOPPE, H. ; ARNOLD, N. ; SARICIFTCI, N. S. ; MEISSNER, D.: Modeling the optical absorption within conjugated polymer/fullerene-based bulk-heterojunction organic solar cells. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 80 (2003), Nr. 1, S. 105–113
- [138] ROSTALSKI, J. ; MEISSNER, D.: Photocurrent spectroscopy for the investigation of charge carrier generation and transport mechanisms in organic p/n-junction solar cells. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 63 (2000), Nr. 1, S. 37–47
- [139] ANTOGNAZZA, M. R. ; MUSITELLI, D. ; PERISSINOTTO, S. ; LANZANI, G.: Spectrally selected photodiodes for colorimetric application. In: *Organic Electronics* 11 (2010), Nr. 3, S. 357–362
- [140] CHRIST, N. S. ; KETTLITZ, S. W. ; VALOUCH, S. ; ZÜFLE, S. ; GÄRTNER, C. ; PUNKE, M. ; LEMMER, U.: Nanosecond response of organic solar cells and photodetectors. In: *Journal of Applied Physics* 105 (2009), Nr. 10, S. 104513–9
- [141] ORWILER, B.: *Oscilloscope Vertical Amplifiers*. Tektronix, Inc., 1969
- [142] GLATTHAAR, M. ; RIEDE, M. ; KEEGAN, N. ; SYLVESTER-HVID, K. ; ZIMMERMANN, B. ; NIGGEMANN, M. ; HINSCH, A. ; GOMBERT, A.: Efficiency limiting factors of organic bulk heterojunction solar cells identified by electrical impedance spectroscopy. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 91 (2007), Nr. 5, S. 390–393
- [143] GARCIA-BELMONTE, G. ; MUNAR, A. ; BAREA, E. M. ; BISQUERT, J. ; UGARTE, I. ; PACIOS, R.: Charge carrier mobility and lifetime of organic bulk heterojunctions analyzed by impedance spectroscopy. In: *Organic Electronics* 9 (2008), Nr. 5, S. 847–851

- [144] SHUTTLE, C. G. ; HAMILTON, R. ; O'REGAN, B. C. ; NELSON, J. ; DURRANT, J. R.: Charge-density-based analysis of the current-voltage response of polythiophene/fullerene photovoltaic devices. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 107 (2010), Nr. 38, S. 16448–16452
- [145] SCOTT, J. C. ; MALLIARAS, G. G. ; CHEN, W. D. ; BREACH, J.-C. ; SALEM, J. R. ; BROCK, P. J. ; SACHS, S. B. ; CHIDSEY, C. E. D.: Hole limited recombination in polymer light-emitting diodes. In: *Applied Physics Letters* 74 (1999), Nr. 11, S. 1510–1512
- [146] COROPCEANU, V. ; CORNIL, J. ; SILVA FILHO, D. A. ; OLIVIER, Y. ; SILBEY, R. ; BRÉDAS, J.-L.: Charge Transport in Organic Semiconductors. In: *Chemical Reviews* 107 (2007), Nr. 4, S. 926–952
- [147] SLIAUŽYS, G. ; JUŠKA, G. ; ARLAUSKAS, K. ; PIVRIKAS, A. ; ÖSTERBACKA, R. ; SCHARBER, M. ; MOZER, A. ; SARICIFTCI, N. S.: Recombination of photogenerated and injected charge carriers in pi-conjugated polymer/fullerene blends. In: *Thin Solid Films* 511-512 (2006), S. 224–227
- [148] LI, L. ; KWON, J. H. ; JANG, J.: Tail states recombination limit of the open circuit voltage in bulk heterojunction organic solar cells. In: *Organic Electronics* 13 (2012), Nr. 2, S. 230–234
- [149] NELSON, J.: Diffusion-limited recombination in polymer-fullerene blends and its influence on photocurrent collection. In: *Physics Review B* 67 (2003), Nr. 15, S. 155209–10
- [150] CHIGUVARE, Z. ; DYAKONOV, V.: Trap-limited hole mobility in semiconducting poly(3-hexylthiophene). In: *Physical Review B* 70 (2004), Nr. 23, S. 235207–8
- [151] KUMAR, V. ; JAIN, S. C. ; KAPOOR, A. K. ; GEENS, W. ; AERNAUTS, T. ; POORTMANS, J. ; MERTENS, R.: Carrier transport in conducting polymers with field dependent trap occupancy. In: *Journal of Applied Physics* 92 (2002), Nr. 12, S. 7325–7329

- [152] CAMPBELL, A. J. ; BRADLEY, D. D. C. ; LIDZEY, D. G.: Space-charge limited conduction with traps in poly(phenylene vinylene) light emitting diodes. In: *Journal of Applied Physics* 82 (1997), Nr. 12, S. 6326–6342
- [153] DENNLER, G. ; FORBERICH, K. ; SCHARBER, M. C. ; BRABEC, C. J. ; TOMIS, I. ; HINGERL, K. ; FROMHERZ, T.: Angle dependence of external and internal quantum efficiencies in bulk-heterojunction organic solar cells. In: *Journal of Applied Physics* 102 (2007), Nr. 5, S. 054516–7
- [154] PETTERSSON, L. A. A. ; ROMAN, L. S. ; INGANAS, O.: Modeling photocurrent action spectra of photovoltaic devices based on organic thin films. In: *Journal of Applied Physics* 86 (1999), Nr. 1, S. 487–496
- [155] HOPPE, H. ; ARNOLD, N. ; MEISSNER, D. ; SARICIFTCI, N. S.: Modeling of optical absorption in conjugated polymer/fullerene bulk-heterojunction plastic solar cells. In: *Thin Solid Films* 451-452 (2004), S. 589–592
- [156] GRUBER, D. P. ; MEINHARDT, G. ; PAPOUSEK, W.: Spatial distribution of light absorption in organic photovoltaic devices. In: *Solar Energy* 79 (2005), Nr. 6, S. 697–704
- [157] STREET, R. A. ; COWAN, S. ; HEEGER, A. J.: Experimental test for geminate recombination applied to organic solar cells. In: *Physical Review B* 82 (2010), Nr. 12, S. 121301–4
- [158] STREET, R. A. ; SCHOENDORF, M. ; ROY, A. ; LEE, J. H.: Interface state recombination in organic solar cells. In: *Physical Review B* 81 (2010), Nr. 20, S. 205307–12
- [159] SHUTTLE, C. G. ; O'REGAN, B. ; BALLANTYNE, A. M. ; NELSON, J. ; BRADLEY, D. D. C. ; DURRANT, J. R.: Bimolecular recombination losses in polythiophene: Fullerene solar cells. In: *Physical Review B* 78 (2008), Nr. 11, S. 113201–4
- [160] KOSTER, L. J. A. ; KEMERINK, M. ; WIENK, M. M. ; MATUROVÁ, K. ; JANSSEN, R. A. J.: Quantifying Bimolecular Recombination Losses in Organic Bulk Heterojunction Solar Cells. In: *Advanced Materials* 23 (2011), Nr. 14, S. 1670–1674

- [161] COWAN, S. R. ; STREET, R. A. ; CHO, S. ; HEEGER, A. J.: Transient photoconductivity in polymer bulk heterojunction solar cells: Competition between sweep-out and recombination. In: *Physical Review B* 83 (2011), Nr. 3, S. 035205–8
- [162] MIHAILETCHI, V. D. ; KOSTER, L. J. A. ; HUMMELEN, J. C. ; BLOM, P. W. M.: Photocurrent Generation in Polymer-Fullerene Bulk Heterojunctions. In: *Physical Review Letters* 93 (2004), Nr. 21, S. 216601–4
- [163] STROBEL, T. ; DEIBEL, C. ; DYAKONOV, V.: Role of Polaron Pair Diffusion and Surface Losses in Organic Semiconductor Devices. In: *Physical Review Letters* 105 (2010), Nr. 26, S. 266602–4
- [164] DEIBEL, C. ; WAGENPFAHL, A.: Comment on “Interface state recombination in organic solar cells”. In: *Physical Review B* 82 (2010), Nr. 20, S. 207301–4
- [165] STREET, R. A.: Reply to “Comment on “Interface state recombination in organic solar cells””. In: *Physical Review B* 82 (2010), Nr. 20, S. 207302–3
- [166] SHEATS, J. R.: Manufacturing and commercialization issues in organic electronics. In: *Journal of Materials Research* 19 (2004), S. 1974–1989
- [167] REESE, M. O. ; MORFA, A. J. ; WHITE, M. S. ; KOPIDAKIS, N. ; SHAHEEN, S. E. ; RUMBLES, G. ; GINLEY, D. S.: Pathways for the degradation of organic photovoltaic P3HT:PCBM based devices. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 92 (2008), Nr. 7, S. 746–752
- [168] DE BETTIGNIES, R. ; LEROY, J. ; FIRON, M. ; SENTAIN, C.: Accelerated lifetime measurements of P3HT:PCBM solar cells. In: *Synthetic Metals* 156 (2006), Nr. 7-8, S. 510–513
- [169] MANCEAU, M. ; RIVATON, A. ; GARDETTE, J.-L. ; GUILLEREZ, S. ; LEMATRE, N.: Light-induced degradation of the P3HT-based solar cells active layer. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95 (2011), Nr. 5, S. 1315–1325

- [170] BERTHO, S. ; HAELDERMANS, I. ; SWINNEN, A. ; MOONS, W. ; MARTENS, T. ; LUTSEN, L. ; VANDERZANDE, D. ; MANCA, J. ; SENES, A. ; BONFIGLIO, A.: Influence of thermal ageing on the stability of polymer bulk heterojunction solar cells. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 91 (2007), Nr. 5, S. 385–389
- [171] SCHAFFERHANS, J. ; BAUMANN, A. ; DEIBEL, C. ; DYAKONOV, V.: Trap distribution and the impact of oxygen-induced traps on the charge transport in poly(3-hexylthiophene). In: *Applied Physics Letters* 93 (2008), Nr. 9, S. 093303–3
- [172] LIAO, H.-H. ; YANG, C.-M. ; LIU, C.-C. ; HORNG, S.-F. ; MENG, H.-F. ; SHY, J.-T.: Dynamics and reversibility of oxygen doping and de-doping for conjugated polymer. In: *Journal of Applied Physics* 103 (2008), Nr. 10, S. 104506–8
- [173] REESE, M. O. ; NARDES, A. M. ; RUPERT, B. L. ; LARSEN, R. E. ; OLSON, D. C. ; LLOYD, M. T. ; SHAHEEN, S. E. ; GINLEY, D. S. ; RUMBLES, G. ; KOPIDAKIS, N.: Photoinduced Degradation of Polymer and Polymer-Fullerene Active Layers: Experiment and Theory. In: *Advanced Functional Materials* 20 (2010), Nr. 20, S. 3476–3483
- [174] RANNOU, P. ; NECHTSCHHEIN, M.: Ageing of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene): Kinetics of conductivity decay and lifespan. In: *Synthetic Metals* 101 (1999), Nr. 1-3, S. 474
- [175] FROHNE, H. ; SHAHEEN, S. E. ; BRABEC, C. J. ; MÜLLER, D. C. ; SARICIFTCI, N. S. ; MEERHOLZ, K.: Influence of the Anodic Work Function on the Performance of Organic Solar Cells. In: *ChemPhysChem* 3 (2002), Nr. 9, S. 795–799
- [176] PETERS, K. ; BRAUN, J. ; SCHMIDT-HANSBERG, B. ; SCHARFER, P. ; SCHABEL, W.: Phase equilibrium of water in different types of PEDOT:PSS. In: *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 50 (2011), Nr. 5-6, S. 555–557
- [177] FOLCHER, G. ; CACHET, H. ; FROMENT, M. ; BRUNEAUX, J.: Anodic corrosion of indium tin oxide films induced by the electrochemical

- oxidation of chlorides. In: *Thin Solid Films* 301 (1997), Nr. 1-2, S. 242–248
- [178] JONG, M. P. ; IJZENDOORN, L. J. ; VOIGT, M. J. A.: Stability of the interface between indium-tin-oxide and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/poly(styrenesulfonate) in polymer light-emitting diodes. In: *Applied Physics Letters* 77 (2000), Nr. 14, S. 2255–2257
- [179] MONK, P. M. S. ; MAN, C. M.: Reductive ion insertion into thin-film indium tin oxide (ITO) in aqueous acidic solutions: the effect of leaching of indium from the ITO. In: *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 10 (1999), Nr. 2, S. 101–107
- [180] KAWANO, K. ; PACIOS, R. ; POPLAVSKYY, D. ; NELSON, J. ; BRADLEY, D. D. ; DURRANT, J. R.: Degradation of organic solar cells due to air exposure. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90 (2006), Nr. 20, S. 3520–3530
- [181] WU, S. ; HAN, S. ; ZHENG, Y. ; ZHENG, H. ; LIU, N. ; WANG, L. ; CAO, Y. ; WANG, J.: pH-neutral PEDOT:PSS as hole injection layer in polymer light emitting diodes. In: *Organic Electronics* 12 (2011), Nr. 3, S. 504–508
- [182] SON, J. M. ; SONG, W. S. ; YOO, C. H. ; YUN, D. Y. ; KIM, T. W.: Electrical stabilities and memory mechanisms of organic bistable devices fabricated utilizing a poly(3,4-ethylene-dioxythiophene): Poly(styrenesulfonate) layer with a poly(methyl methacrylate) buffer layer. In: *Applied Physics Letters* 100 (2012), Nr. 18, S. 183303–3
- [183] DAVIS, E. M. ; HARDING, W. E. ; SCHWARTZ, R. S. ; CORNING, J. J.: Solid Logic Technology, High-Performance Microelectronics. In: *IBM Journal of Research and Development* 8 (1964), S. 102–114
- [184] SOGA, T. ; GODA, M. ; NAKANO, F. ; KUSHIMA, T. ; USHIFUSA, N. ; KOBAYASHI, F. ; SAWAHATA, M.: *Semiconductor resin package structure*. 1989 U. S. Patent 4825284
- [185] BECKHAM, K. F. ; KOLMAN, A. E. ; MCGUIRE, K. M. ; PUTTLITZ, K. J. ; QUINONES, H.: *Solder interconnection structure for joining*

*semiconductor devices to substrates that have improved fatigue life, and process for making.* 1986 U. S. Patent 4604644

- [186] HANKE, H.-J.: *Baugruppentechologie der Elektronik: Leiterplatten.* Verlag Technik, 1994
- [187] LI, G. ; SHROTRIYA, V. ; YAO, Y. ; YANG, Y.: Investigation of annealing effects and film thickness dependence of polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene). In: *Journal of Applied Physics* 98 (2005), Nr. 4, S. 043704–5
- [188] LIM, S. F. ; KE, L. ; WANG, W. ; CHUA, S. J.: Correlation between dark spot growth and pinhole size in organic light-emitting diodes. In: *Applied Physics Letters* 78 (2001), Nr. 15, S. 2116–2118
- [189] BURROWS, P. E. ; BULOVIC, V. ; FORREST, S. R. ; SAPOCHAK, L. S. ; MCCARTY, D. M. ; THOMPSON, M. E.: Reliability and degradation of organic light emitting devices. In: *Applied Physics Letters* 65 (1994), Nr. 23, S. 2922–2924
- [190] MCELVAIN, J. ; ANTONIADIS, H. ; HUESCHEN, M. R. ; MILLER, J. N. ; ROITMAN, D. M. ; SHEATS, J. R. ; MOON, R. L.: Formation and growth of black spots in organic light-emitting diodes. In: *Journal of Applied Physics* 80 (1996), Nr. 10, S. 6002–6007
- [191] BACHMANN, J. ; BUERHOP-LUTZ, C. ; STEIM, R. ; SCHILINSKY, P. ; HAUCH, J. A. ; ZEIRA, E. ; BRABEC, C. J.: Highly sensitive non-contact shunt detection of organic photovoltaic modules. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 101 (2012), S. 176–179
- [192] STEIM, R. ; CHOULIS, S. A. ; SCHILINSKY, P. ; LEMMER, U. ; BRABEC, C. J.: Formation and impact of hot spots on the performance of organic photovoltaic cells. In: *Applied Physics Letters* 94 (2009), Nr. 4, S. 043304–3
- [193] BACHMANN, J. ; BUERHOP-LUTZ, C. ; DEIBEL, C. ; RIEDEL, I. ; HOPPE, H. ; BRABEC, C. J. ; DYAKONOV, V.: Organic solar cells characterized by dark lock-in thermography. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 94 (2010), S. 642–647

- [194] PFANNMÖLLER, M. ; FLÜGGE, H. ; BENNER, G. ; WACKER, I. ; SOMMER, C. ; HANSELMANN, M. ; SCHMALE, S. ; SCHMIDT, H. ; HAMPRECHT, F. A. ; RABE, T. ; KOWALSKY, W. ; SCHRÖDER, R. R.: Visualizing a Homogeneous Blend in Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells by Analytical Electron Microscopy. In: *Nano Letters* 11 (2011), Nr. 8, S. 3099–3107
- [195] SCHARBER, M. C. ; MÜHLBACHER, D. ; KOPPE, M. ; DENK, P. ; WALDAUF, C. ; HEEGER, A. J. ; BRABEC, C. J.: Design Rules for Donors in Bulk-Heterojunction Solar Cells - Towards 10 In: *Advanced Materials* 18 (2006), Nr. 6, S. 789–794
- [196] ZENG, L. ; TANG, C. W. ; CHEN, S. H.: Effects of active layer thickness and thermal annealing on polythiophene: Fullerene bulk heterojunction photovoltaic devices. In: *Applied Physics Letters* 97 (2010), Nr. 5, S. 053305–3
- [197] PADINGER, F. ; RITTBERGER, R. S. ; SARICIFTCI, N. S.: Effects of Postproduction Treatment on Plastic Solar Cells. In: *Advanced Functional Materials* 13 (2003), Nr. 1, S. 85–88
- [198] MIHAILETCHI, V. D. ; XIE, H. X. ; BOER, B. de ; KOSTER, L. J. A. ; BLOM, P. W. M.: Charge Transport and Photocurrent Generation in Poly(3-hexylthiophene): Methanofullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells. In: *Advanced Functional Materials* 16 (2006), Nr. 5, S. 699–708
- [199] GLUECKER, M. ; FOERTIG, A. ; DYAKONOV, V. ; DEIBEL, C.: Impact of nongeminate recombination on the performance of pristine and annealed P3HT:PCBM solar cells. In: *physica status solidi (RRL)* 6 (2012), Nr. 8, S. 337–339
- [200] ADACHI, C. ; TSUTSUI, T. ; SAITO, S.: Confinement of charge carriers and molecular excitons within 5-nm-thick emitter layer in organic electroluminescent devices with a double heterostructure. In: *Applied Physics Letters* 57 (1990), Nr. 6, S. 531–533
- [201] PEUMANS, P. ; UCHIDA, S. ; FORREST, S. R.: Efficient bulk heterojunction photovoltaic cells using small-molecular-weight organic thin films. In: *Nature* 425 (2003), Nr. 6954, S. 158–162

- [202] PO, R. ; CARBONERA, C. ; BERNARDI, A. ; CAMAIONI, N.: The role of buffer layers in polymer solar cells. In: *Energy & Environmental Science* 4 (2011), Nr. 2, S. 285–310
- [203] REESE, M. O. ; WHITE, M. S. ; RUMBLES, G. ; GINLEY, D. S. ; SHAHEEN, S. E.: Optimal negative electrodes for poly(3-hexylthiophene): [6,6]-phenyl C61-butyric acid methyl ester bulk heterojunction photovoltaic devices. In: *Applied Physics Letters* 92 (2008), Nr. 5, S. 053307–3
- [204] BAIERL, D. ; FABEL, B. ; GABOS, P. ; PANCHERI, L. ; LUGLI, P. ; SCARPA, G.: Solution-processable inverted organic photodetectors using oxygen plasma treatment. In: *Organic Electronics* 11 (2010), Nr. 7, S. 1199–1206
- [205] LING, M. M. ; BAO, Z.: Thin Film Deposition, Patterning, and Printing in Organic Thin Film Transistors. In: *Chemical Materials* 16 (2004), Nr. 23, S. 4824–4840
- [206] WOLF, U. ; BÄSSLER, H.: Enhanced electron injection into light-emitting diodes via interfacial tunneling. In: *Applied Physics Letters* 74 (1999), Nr. 25, S. 3848–3850
- [207] WANG, J. C. ; REN, X. C. ; SHI, S. Q. ; LEUNG, C. W. ; CHAN, P. K. L.: Charge accumulation induced S-shape J/V curves in bilayer heterojunction organic solar cells. In: *Organic Electronics* 12 (2011), Nr. 6, S. 880–885
- [208] PEUMANS, P. ; FORREST, S. R.: Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C60 photovoltaic cells. In: *Applied Physics Letters* 79 (2001), Nr. 1, S. 126–128
- [209] HUANG, J. ; YU, J. ; LIN, H. ; JIANG, Y.: Detailed analysis of bathocuproine layer for organic solar cells based on copper phthalocyanine and C60. In: *Journal of Applied Physics* 105 (2009), Nr. 7, S. 073105–5
- [210] ISHII, H. ; SUGIYAMA, K. ; ITO, E. ; SEKI, K.: Energy Level Alignment and Interfacial Electronic Structures at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces. In: *Advanced Materials* 11 (1999), Nr. 8, S. 605–625

- [211] BHATT, M. ; BABA, A. ; SAKURAI, T. ; AKIMOTO, K.: Energy level alignment at interfaces between 3-(4-biphenyl)-4-phenyl-5-(4-tert-butyl phenyl)-1, 2, 4-triazole (TAZ) and metals (Ca, Mg, Ag, and Au): experiment and theory. In: *Journal of Solid State Electrochemistry* 16 (2012), Nr. 3, S. 1141–1149
- [212] HAYASHI, N. ; ISHII, H. ; OUCHI, Y. ; SEKI, K.: Examination of band bending at buckminsterfullerene (C<sub>60</sub>)/metal interfaces by the Kelvin probe method. In: *Journal of Applied Physics* 92 (2002), Nr. 7, S. 3784–3793
- [213] CHENG, L. F. ; HUNG, L. M. ; DING, X. M. ; GAO, Z. Q. ; LEE, C. S. ; LEE, S. T.: Photoemission study of a new electroluminescent material: trimer of N-arylbenzimidazoles (TPBI). In: *Displays* 21 (2000), Nr. 2-3, S. 51–54
- [214] SASABE, H. ; GONMORI, E. ; CHIBA, T. ; LI, Y.-J. ; TANAKA, D. ; SU, S.-J. ; TAKEDA, T. ; PU, Y.-J. ; NAKAYAMA, K.-I. ; KIDO, J.: Wide-Energy-Gap Electron-Transport Materials Containing 3,5-Dipyridylphenyl Moieties for an Ultra High Efficiency Blue Organic Light-Emitting Device. In: *Chemical Materials* 20 (2008), Nr. 19, S. 5951–5953
- [215] HUNG, W.-Y. ; KE, T.-H. ; LIN, Y.-T. ; WU, C.-C. ; HUNG, T.-H. ; CHAO, T.-C. ; WONG, K.-T. ; WU, C.-I.: Employing ambipolar oligofluorene as the charge-generation layer in time-of-flight mobility measurements of organic thin films. In: *Applied Physics Letters* 88 (2006), Nr. 6, S. 064102–3
- [216] PERKINELMER OPTOELECTRONICS (Hrsg.): *Datasheet for PerkinElmer Optoelectronics VTD34H*. PerkinElmer Optoelectronics, 2001
- [217] HENZI, P.: *UV-induzierte Herstellung monomodiger Wellenleiter in Polymeren*, Universität Karlsruhe (TH), Diss., 2004
- [218] UNGER, H.-G. ; UNRAU, U.: *Optische Nachrichtentechnik. 2. Komponenten, Systeme, Messtechnik*. Hüthig Verlag, 1992
- [219] ULRICH, R. ; TORGE, R.: Measurement of Thin Film Parameters with a Prism Coupler. In: *Applied Optics* 12 (1973), Nr. 12, S. 2901–2908

- [220] BRÜNDEL, M.: *Herstellung photonischer Komponenten durch Heissprägen und UV-induzierte Brechzahlmodifikation von PMMA*, Universität Karlsruhe (TH), Diss., 2008
- [221] CHANG-YEN, D. A. ; EICH, R. K. ; GALE, B. K.: A Monolithic PDMS Waveguide System Fabricated Using Soft-Lithography Techniques. In: *Journal of Lightwave Technology*, *IEEE* 23 (2005), Nr. 6, S. 2088–2093
- [222] KOPETZ, S. ; CAI, D. ; RABE, E. ; NEYER, A.: PDMS-based optical waveguide layer for integration in electrical-optical circuit boards. In: *AEU - International Journal of Electronics and Communications* 61 (2007), Nr. 3, S. 163–167
- [223] LIEN, V. ; BERDICHEVSKY, Y. ; LO, Yu-Hwa: A prealigned process of integrating optical waveguides with microfluidic devices. In: *Photonics Technology Letters*, *IEEE* 16 (2004), Nr. 6, S. 1525–1527
- [224] OKOSHI, M. ; LI, J. ; HERMAN, P. R.: 157 nm F2-laser writing of silica optical waveguides in silicone rubber. In: *Optics Letters* 30 (2005), Nr. 20, S. 2730–2732
- [225] UDALAGAMA, C. N. B. ; CHAN, S. F. ; HOMHUAN, S. ; BETTIOL, A. A. ; WOHLAND, T. ; WATT, F.: Fabrication of integrated channel waveguides in polydimethylsiloxane (PDMS) using proton beam writing (PBW): applications for fluorescence detection in microfluidic channels. In: *Proceedings SPIE* Bd. 6882, 2008, S. 68820D–8
- [226] TOMLINSON, W. J. ; KAMINOW, I. P. ; CHANDROSS, E. A. ; FORK, R. L. ; SILFVAST, W. T.: Photoinduced Refractive Index Increase In Poly(Methylmethacrylate) And Its Applications. In: *Applied Physics Letters* 16 (1970), Nr. 12, S. 486–489
- [227] VANNAHME, C. ; KLINKHAMMER, S. ; KOLEW, A. ; JAKOBS, P.-J. ; GUTTMANN, M. ; DEHM, S. ; LEMMER, U. ; MAPPES, T.: Integration of organic semiconductor lasers and single-mode passive waveguides into a PMMA substrate. In: *Microelectronic Engineering* 87 (2010), Nr. 5-8, S. 693–695
- [228] PUNKE, M. ; MOZER, S. ; STROISCH, M. ; HEINRICH, M. P. ; LEMMER, U. ; HENZI, P. ; RABUS, D. G.: Coupling of Organic

- Semiconductor Amplified Spontaneous Emission Into Polymeric Single-Mode Waveguides Patterned by Deep-UV Irradiation. In: *Photonics Technology Letters, IEEE* 19 (2007), Nr. 2, S. 61–63
- [229] BRUENDEL, M. ; ICHIHASHI, Y. ; MOHR, J. ; PUNKE, M. ; RABUS, D.G. ; WORGULL, M. ; SAILE, V.: Photonic Integrated Circuits fabricated by Deep UV and Hot Embossing. In: *2007 Digest of the IEEE/LEOS Summer Topical Meetings, 2007*, S. 105–106
- [230] RABUS, D. G. ; HENZI, P. ; MOHR, J.: Photonic integrated circuits by DUV-induced modification of polymers. In: *Photonics Technology Letters, IEEE* 17 (2005), Nr. 3, S. 591–593
- [231] HENZI, P. ; BADE, K. ; RABUS, D. G. ; MOHR, J.: Modification of polymethylmethacrylate by deep ultraviolet radiation and bromination for photonic applications. In: *Journal of Vacuum Science & Technology B* 24 (2006), Nr. 4, S. 1755–1761
- [232] OUYANG, M. ; YUAN, C. ; MUISENER, R. J. ; BOULARES, A. ; KOBERSTEIN, J. T.: Conversion of Some Siloxane Polymers to Silicon Oxide by UV/Ozone Photochemical Processes. In: *Chemistry of Materials* 12 (2000), Nr. 6, S. 1591–1596
- [233] EGITTO, F. ; MATIENZO, L.: Transformation of Poly(dimethylsiloxane) into thin surface films of SiO<sub>2</sub> by UV/Ozone treatment. Part I: Factors affecting modification. In: *Journal of Materials Science* 41 (2006), Nr. 19, S. 6362–6373
- [234] SCHNYDER, B. ; LIPPERT, T. ; KÄTZ, R. ; WOKAUN, A. ; GRAUBNER, V.-M. ; NUYKEN, O.: UV-irradiation induced modification of PDMS films investigated by XPS and spectroscopic ellipsometry. In: *Surface Science* 532-535 (2003), S. 1067–1071
- [235] RABUS, D. G. ; BRUENDEL, M. ; ICHIHASHI, Y. ; WELLE, A. ; SEGER, R. A. ; ISAACSON, M.: A Bio-Fluidic-Photonic Platform Based on Deep UV Modification of Polymers. In: *Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* 13 (2007), Nr. 2, S. 214–222

- [236] CHILDS, W. R. ; NUZZO, R. G.: Decal Transfer Microlithography: A New Soft-Lithographic Patterning Method. In: *Journal of American Chemical Society* 124 (2002), Nr. 45, S. 13583–13596
- [237] KIM, H.-N. ; LEE, S.-H. ; SUH, K.-Y.: Controlled mechanical fracture for fabricating microchannels with various size gradients. In: *Lab on a Chip* 11 (2011), Nr. 4, S. 717–722
- [238] WADDELL, E. A. ; SHREEVES, S. ; CARRELL, H. ; PERRY, C. ; REID, B. A. ; MCKEE, J.: Surface modification of Sylgard 184 polydimethylsiloxane by 254nm excimer radiation and characterization by contact angle goniometry, infrared spectroscopy, atomic force and scanning electron microscopy. In: *Applied Surface Science* 254 (2008), Nr. 17, S. 5314–5318
- [239] SCHARNWEBER, T. ; TRUCKENMÜLLER, R. ; SCHNEIDER, A. M. ; WELLE, A. ; REINHARDT, M. ; GISELBRECHT, S.: Rapid prototyping of microstructures in polydimethylsiloxane (PDMS) by direct UV-lithography. In: *Lab on a Chip* 11 (2011), Nr. 7, S. 1368–1371
- [240] BERDICHEVSKY, Y. ; KHANDURINA, J. ; GUTTMAN, A. ; LO, Y. H.: UV/ozone modification of poly(dimethylsiloxane) microfluidic channels. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 97 (2004), Nr. 2-3, S. 402–408
- [241] ICHIHASHI, Y. ; HENZI, P. ; BRUENDEL, M. ; MOHR, J. ; RABUS, D. G.: Polymer waveguides from alicyclic methacrylate copolymer fabricated by deep-UV exposure. In: *Optics Letters* 32 (2007), Nr. 4, S. 379–381
- [242] SUHARA, T. ; NISHIHARA, H.: Integrated optics components and devices using periodic structures. In: *Journal of Quantum Electronics, IEEE* 22 (1986), Nr. 6, S. 845–867
- [243] HENDRICKX, N. ; VAN ERPS, J. ; VAN STEENBERGE, G. ; THIENPONT, H. ; VAN DAELE, P.: Laser Ablated Micromirrors for Printed Circuit Board Integrated Optical Interconnections. In: *Photonics Technology Letters, IEEE* 19 (2007), Nr. 11, S. 822–824
- [244] VAN ERPS, J. ; VAN STEENBERGE, G. ; HENDRICKX, N. ; GEERINCK, P. ; VOLCKAERTS, B. ; DEBAES, C. ; VAN DAELE, P. ; THIENPONT, H.:

- Deep lithography with protons to prototype pluggable micro-optical out-of-plane coupling structures for multimode waveguides. In: *Proceedings SPIE* Bd. 5956. Warsaw, Poland : SPIE, 2005, S. 595608–12
- [245] VAN STEENBERGE, G. ; GEERINCK, P. ; VAN PUT, S. ; VAN KOETSEM, J. ; OTTEVAERE, H. ; MORLION, D. ; THIENPONT, H. ; VAN DAELE, P.: MT-compatible laser-ablated interconnections for optical printed circuit boards. In: *Journal of Lightwave Technology, IEEE* 22 (2004), Nr. 9, S. 2083–2090
- [246] WANG, F. ; LIU, F. ; ADIBI, A.: 45° Polymer Micromirror Integration for Board-Level Three-Dimensional Optical Interconnects. In: *Optics Express* 17 (2009), Nr. 13, S. 10514–10521
- [247] TEITELBAUM, M. E. ; NAIR, R. ; O'BRIEN, D. J. ; WETZEL, E. D. ; GOOSSEN, K. W.: Cost-effective integration of plastic optical fiber and total internal reflection mirrors in printed circuit boards for parallel optical interconnects. In: *Optical Engineering* 49 (2010), Nr. 6, S. 065401–7
- [248] YOSHIMURA, R. ; HIKITA, M. ; USUI, M. ; TOMARU, S. ; IMAMURA, S.: Polymeric optical waveguide films with 45° mirrors formed with a 90° V-shaped diamond blade. In: *Electronics Letters* 33 (1997), Nr. 15, S. 1311–1312
- [249] DOU, X. ; WANG, X. ; HUANG, H. ; LIN, X. ; DING, D. ; PAN, D. Z. ; CHEN, R. T.: Polymeric waveguides with embedded micro-mirrors formed by Metallic Hard Mold. In: *Optics Express* 18 (2010), Nr. 1, S. 378–385
- [250] CHOI, C. ; LIN, L. ; LIU, Y. ; CHOI, J. ; WANG, L. ; HAAS, D. ; MAGERA, J. ; CHEN, R. T.: Flexible Optical Waveguide Film Fabrications and Optoelectronic Devices Integration for Fully Embedded Board-Level Optical Interconnects. In: *Journal of Lightwave Technology, IEEE* 22 (2004), Nr. 9, S. 2168–2176
- [251] WANG, L. ; WANG, X. ; JIANG, W. ; CHOI, J. ; BI, H. ; CHEN, R.: 45° polymer-based total internal reflection coupling mirrors for fully

- embedded intraboard guided wave optical interconnects. In: *Applied Physics Letters* 87 (2005), Nr. 14, S. 141110–3
- [252] WANG, X. ; JIANG, W. ; WANG, L. ; BI, H. ; CHEN, R. T.: Fully Embedded Board-Level Optical Interconnects From Waveguide Fabrication to Device Integration. In: *Journal of Lightwave Technology, IEEE* 26 (2008), Nr. 2, S. 243–250
- [253] DENK, W ; STRICKLER, J. H. ; WEBB, W. W.: Two-photon laser scanning fluorescence microscopy. In: *Science* 248 (1990), Nr. 4951, S. 73–76
- [254] MARUO, S. ; NAKAMURA, O. ; KAWATA, S.: Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization. In: *Optics Letters* 22 (1997), Nr. 2, S. 132–134
- [255] FISCHER, J. ; WEGENER, M.: Three-dimensional optical laser lithography beyond the diffraction limit. In: *Laser & Photonics Reviews* (2012), S. 1–23
- [256] SUN, Hong-Bo ; KAWATA, Satoshi: Two-Photon Photopolymerization and 3D Lithographic Microfabrication. In: *Advances in Polymer Science* Bd. 170. Springer Berlin / Heidelberg, 2004, S. 169–273
- [257] SHAO, G. ; WU, J. ; CAI, Z. ; WANG, W.: Fabrication of elastomeric high-aspect-ratio microstructures using polydimethylsiloxane (PDMS) double casting technique. In: *Sensors and Actuators A: Physical* 178 (2012), S. 230–236
- [258] MARTIN, A. L. ; ARMANI, D. K. ; YANG, L. ; VAHALA, K. J.: Replica-molded high-Q polymer microresonators. In: *Optics Letters* 29 (2004), Nr. 6, S. 533–535

## Abkürzungsverzeichnis

BCP	2,9-Dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin
BHJ	verteilter Heteroübergang, engl.: bulk heterojunction
CMOS	engl.: Complimentary Metal Oxide Semiconductor
COC	Cyclo-Olefin-Copolymere
DOS	Zustandsdichte, engl.: Density of States
EQE	externe Quanteneffizienz
FR4	Flame retardent 4
FWHM	Halbwertsbreite, engl.: Full width half maximum
HMDS	Hexamethyldichlorosilazan
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital, engl.: highest occupied molecular orbital
I/U	Strom-Spannung
IMT	Institut für Mikrostrukturtechnik
ITO	Indium-Zinn-Oxid, engl.: indium-tin-oxide
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital, engl.: highest unoccupied molecular orbital
MDMO-PPV	Poly(2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctyloxy)-1,4-phenylenvinylen)
MEH-PPV	Poly(2-(2-ethylhexyloxy)-5-methoxy-p-phenylenvinylen)
NEP	rauschäquivalente optische Leistung, engl.: Noise Equivalent Power
OLED	organische Leuchtdiode, engl.: organic light emitting diode
P3HT	Poly-(3-hexylthiophen-2,5-diyl)
PC	Polycarbonat
PDMS	Polydimethylsiloxan
PEDOT	Poly(3,4-ethylendioxythiophen)
PEDOT:PSS	Poly(3,4-ethylendioxythiophen):poly(styrensulfonat)
PMMA	Polymethylmethacrylat
PSS	Poly(styrensulfonat)
REM	Rasterelektronenmikroskop
SMU	Quellenmesseinheit, engl.: source measurement unit

TAZ	3-(Biphenyl-4-yl)-5-(4-tert-butylphenyl)-4-phenyl-4H-1,2,4-triazol
TE	transversal elektrisch
TEM	transversal elektromagnetisch
TM	transversal magnetisch
TPBi	1,3,5-tris(N-phenylbenzimidazol-2-yl)benzen
VUV	Vakuum Ultra-Violett

## Danksagung

Diese Dissertation entstand am Lichttechnischen Institut (LTI) des Karlsruher Instituts für Technologie. Abschließend möchte ich Allen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- Meinem Doktorvater Prof. Dr. Uli Lemmer danke ich für die hervorragende Betreuung, die angeregten fachlichen Diskussionen und die Freiheit, die mir während meiner Zeit am LTI gewährt wurde.
- Prof. Dr. Volker Saile danke ich für die Übernahme des Korreferats und dem damit verbundenen Zeitaufwand.
- Für die lehrreiche und interessante Zeit an der University of California, Santa Barbara danke ich meinen dortigen Betreuern Dr. Dan Moses und Prof. Dr. Alan Heeger. Ebenfalls gilt mein Dank meinen dortigen Kollegen, insbesondere Dr. Jonathan Yuen, Dr. Gerardo Hernandez Sosa und Dr. Natalie Banerjee, mit denen ich in und außerhalb der Labore einen schönen Auslandsaufenthalt verbringen konnte. Prof. G. Ozin und Dr. Jordan Thomson danke ich für die angenehme Zeit in Toronto und die zur Verfügung gestellten Materialien.
- Ebenfalls gilt mein Dank Uwe Hollenbach und Heinrich Sieber vom IMT für die fruchtbaren wissenschaftlichen Diskussionen rund um das Thema Wellenleiter und die Möglichkeit zur Nutzung der Messaufbauten im optischen Labor des IMT.
- Für die tatkräftige Zusammenarbeit danke ich meinen Diplomanden Siegfried Kettlitz, Wiebke Sittel und Christian Hönes, meinen Studienarbeitern Mohan Ögüen, Fatih Sabuncuoglu, Mirco Nintz und Panagiotis Stefanou, meinen Praktikanten Matthias Bauer, Pradhyumna Ravikirithi und Philipp Brenner und meinen Hiwis Sven Laubersheimer und Domenico D'Agostino.

- Die fruchtbare Zusammenarbeit mit Siegfried Kettlitz war in meinen Jahren am LTI eine besondere Freude. Mit Carsten Eschenbaum blicke ich auf eine erfolgreiche und angenehme Zusammenarbeit besonders im Themenfeld der Mikrooptik und Mikrofluidik zurück. Ebenfalls danken möchte ich meinen Bürokollegen Nico Christ, Carola Moosmann, Siegfried Kettlitz und Jan Mescher für viele angeregte Diskussionen und unser hervorragendes Büroklima auch dank farblich abgestimmter Beleuchtung, inspirierender Musik und Urwaldfeeling. Auch den anderen Kollegen am LTI möchte ich für das sehr positive und inspirierende Zusammenarbeiten danken. Dieser positive Umgang miteinander machte die zahlreichen gemeinsamen Freizeitaktivitäten zu erholsamen Erlebnissen, auf die ich gern zurückblicke.
- Dem Werkstattteam Mario Sütsch, Hans Vögele und Klaus Ochs danke ich für die schnelle und ideenreiche Umsetzung der mechanischen Komponenten. Besonders Herrn Sütsch hat mir bei der Verwirklichung meiner Ideen mit vielen Anregungen zur Seite gestanden. Das LTI-Sekretariatsteam Astrid Henne und Claudia Holeisen hat mich bei den vielen großen und kleinen Verwaltungsaufgaben des Promotionsalltags immer tatkräftig unterstützt.
- Beim Karlsruhe House of Young Scientists (KHYS) bedanke ich mich für die finanzielle Unterstützung für meinen Auslandsaufenthalt. Außerdem profitierte ich von der Finanzierung zahlreicher Weiterbildungsmaßnahmen durch das KHYS.
- Dem Center for Functional Nanostructures (CFN) danke ich für die Finanzierung durch das Projekt A4.2.
- Für das Korrekturlesen des Manuskripts danke ich Siegfried Kettlitz, Carsten Eschenbaum, Margret Börgerding und ganz besonders Wiebke Sittel.
- Mein besonderer Dank gilt meiner Familie und meinen Freunden für Ihre unermüdliche Ermunterung und Rückhalt.