

# Einfluss metallischer Nanostrukturen auf die optoelektronischen Eigenschaften organischer Halbleiter

Dissertation zur Erlangung  
des naturwissenschaftlichen Doktorgrades  
der Julius-Maximilians-Universität Würzburg



vorgelegt von

**Verena Kolb**  
aus Neuendettelsau

Würzburg, 2018

Eingereicht am: 12.03.2018  
bei der Fakultät für Physik und Astronomie

1. Gutachter: Prof. Dr. Jens Pflaum
  2. Gutachter: Prof. Dr. Jean Geurts
  3. Gutachter: .....
- der Dissertation.

Vorsitzende(r): Prof. Dr. Giorgio Sangiovanni

1. Prüfer: Prof. Dr. Jens Pflaum
  2. Prüfer: Prof. Dr. Jean Geurts
  3. Prüfer: Prof. Dr. Bernd Engels
- im Promotionskolloquium.

Tag des Promotionskolloquiums: 06. Juli 2018

Doktorurkunde ausgehändigt am .....

# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1 Theoretische Grundlagen</b>	<b>5</b>
1.1 Organische Halbleiter . . . . .	5
1.1.1 Konjugierte $\pi$ -Elektronensysteme . . . . .	6
1.1.2 Polyaromatische Festkörper . . . . .	6
1.1.3 Elektronische Anregungen . . . . .	7
1.1.4 Exzitonen . . . . .	11
1.1.5 Grenzflächen . . . . .	15
1.2 Organische Solarzellen . . . . .	17
1.2.1 Funktionsweise . . . . .	18
1.2.2 Kenngrößen . . . . .	21
1.3 Organische Leuchtdioden . . . . .	23
1.3.1 Ladungsträgerinjektion und -transport . . . . .	23
1.3.2 Rekombination . . . . .	26
1.3.3 Lichtauskopplung . . . . .	27
1.4 Plasmonen . . . . .	28
1.4.1 Elektrodynamische Grundlagen . . . . .	29
1.4.2 Drude-Sommerfeld-Modell und Interbandübergänge . . . . .	30
1.4.3 Propagierende Oberflächenplasmonen . . . . .	32
1.4.4 Lokalisierte Oberflächenplasmonen . . . . .	34
1.4.5 Metallische Nanopartikel-Molekül-Wechselwirkungen . . . . .	37
1.5 Finite Difference Time Domain Simulation . . . . .	40
<b>2 Materialien</b>	<b>43</b>
2.1 Elektrische Transportmaterialien . . . . .	43

2.2	Aktive Absorber- und Emittermaterialien . . . . .	47
2.3	Silber (Ag) . . . . .	50
2.4	Alkanthiole . . . . .	50
<b>3</b>	<b>Experimentelle Methoden</b>	<b>53</b>
3.1	Morphologische Charakterisierungsmethoden . . . . .	53
3.1.1	Rasterkraftmikroskopie (AFM) . . . . .	53
3.1.2	Röntgendiffraktometrie (XRD) . . . . .	54
3.2	Optische Charakterisierungsmethoden . . . . .	55
3.2.1	UV/VIS-Spektroskopie . . . . .	55
3.2.2	Konfokalmikroskopische Photolumineszenzmessung . . . . .	56
3.2.3	Zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung . . . . .	57
3.3	Opto-Elektronische Messmethoden . . . . .	57
3.3.1	Messung der j(U)-Kennlinien und EQE der organischen Solarzellen	57
3.3.2	Messung der j(U)-Kennlinien der organischen Leuchtdioden . . . . .	58
<b>4</b>	<b>Funktionalisierte Silbernanopartikel in organischen Solarzellen</b>	<b>59</b>
4.1	Probenherstellung . . . . .	60
4.1.1	Synthese und Verkapselung der Silbernanopartikel . . . . .	60
4.1.2	Herstellung der Solarzellen . . . . .	61
4.2	Eigenschaften der Silbernanopartikel . . . . .	62
4.2.1	Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .	62
4.2.2	Absorption . . . . .	63
4.3	Solarzellen . . . . .	66
4.3.1	Absorption . . . . .	66
4.3.2	Optoelektronische Charakterisierung . . . . .	67
4.4	Kurzzusammenfassung . . . . .	72
<b>5</b>	<b>Photophysikalische Untersuchung hybrider Metall/Organik - Nanostrukturen</b>	<b>75</b>
5.1	Probenherstellung . . . . .	75
5.2	Morphologische Charakterisierung . . . . .	77
5.3	UV/VIS . . . . .	81
5.4	Untersuchung der Lichtauskopplung in Organik/ Metall-Strukturen . . . . .	84
5.4.1	Lichtauskopplung in ZnPc Strukturen . . . . .	84

5.4.2	Lichtauskopplung in Alq <sub>3</sub> : ZnPc Strukturen . . . . .	90
5.4.3	Morphologische und plasmonische Einflüsse . . . . .	96
5.5	Untersuchung der Exziton-Dynamik . . . . .	100
5.6	Kurzzusammenfassung . . . . .	102
<b>6</b>	<b>Organische Leuchtdioden basierend auf plasmonischen Nanostrukturen</b>	<b>105</b>
6.1	OLED-Herstellung . . . . .	105
6.2	Opto-elektronische Charakterisierung . . . . .	106
6.2.1	Strom-Spannungs-Kennlinien . . . . .	106
6.2.2	Elektrolumineszenz . . . . .	110
6.3	Kurzzusammenfassung . . . . .	119
	<b>Zusammenfassung</b>	<b>123</b>
	<b>Summary</b>	<b>131</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>137</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>138</b>



# Einleitung

Elektromagnetische Strahlung sorgt in metallischen Strukturen für eine kollektive Oszillation der Leitungsband-Elektronen (Plasmon-Polariton). In Nanostrukturen, deren Größe geringer ist als die Wellenlänge des einfallenden Lichts, führt dies zu lokalisierten Oberflächenplasmonen (LSP), die eine Resonanzfrequenz aufweisen, die von Größe und Form der Struktur abhängt. Im Bereich dieser Resonanz (LSPR) sind sowohl der Streu- und Absorptionsquerschnitt der Struktur erhöht, als auch das elektrische Feld in deren unmittelbarer Umgebung. Diese Eigenschaften können dazu verwendet werden, die Absorption und Emission organischer Moleküle im Bereich des spektralen Überlapps mit der LSPR zu erhöhen [1, 2]. Somit bieten sich metallische Nanostrukturen zur Verbesserung der Effizienzen von organischen opto-elektronischen Bauteilen, wie Solarzellen [3] und Leuchtdioden [4] an, deren großes technologische Potential sich in den letzten Jahren gezeigt hat.

Der Vorteil gegenüber Bauteilen aus anorganischen Halbleitern besteht in den einfachen Prozessierungsverfahren, wie Aufdampf- und Drucktechniken, und den dadurch ermöglichten niedrigen Herstellungstemperaturen, die eine kostengünstige Produktion sowie den Einsatz flexibler Substrate, wie etwa PET-Folien, erlauben. Der Nachteil besteht in geringeren Ladungsträgerbeweglichkeiten und Exzitonendiffusionslängen, die geringere Schichtdicken erfordern, z.B. für organische Solarzellen im Bereich von nur einigen 10 nm. Trotz der sehr hohen Absorptionskoeffizienten organischer Halbleiter von etwa  $10^5 \text{cm}^{-1}$  [5] geht damit eine reduzierte Absorption des Lichts einher, so dass durch die Einbringung plasmonischer Nanopartikel diese innerhalb der Solarzelle und damit ihre Effizienz erhöht werden könnte.

Ebenso können metallische Nanostrukturen die Photolumineszenz und Elektrolumineszenz organischer Moleküle erhöhen, wenn die LSPR mit dem Emissionsspektrum überlappt. Somit können auch organische Leuchtdioden, die bereits fester Bestandteil bei der Herstellung hochauflösender, auch flexibler und transparenter, Bildschirme sowie von Leuchtelementen in der Automobilindustrie sind, [6, 7], von der Kopplung zwischen or-

ganischen Molekülen und lokalisierten Oberflächenplasmonen profitieren und eine verbesserte externe Quanteneffizienz erzielen. Beide Ansätze werden in der vorliegenden Arbeit genauer verfolgt, indem verschiedene Silbernanostrukturen in organische Solarzellen und Leuchtdioden integriert werden und deren Auswirkung auf die opto-elektronischen Eigenschaften der Bauteile untersucht wird.

Nach Beschreibung der für diese Arbeit notwendigen theoretischen Grundlagen in Kapitel 1, der Eigenschaften der verwendeten organischen und metallischen Materialien (Kapitel 2) und experimentellen Methoden (Kapitel 3), wird in Kapitel 4 die Wirkung synthetisierter Silbernanopartikel auf die optischen und opto-elektronischen Eigenschaften organischer Bilagen-Solarzellen analysiert. Dies stellt die Fortführung einer früheren Arbeit dar [8], in welcher, trotz einer Absorptionserhöhung der Solarzellen aufgrund elektronischer und exzitonischer Verluste an den Nanopartikeloberflächen, keine größeren Kurzschlussstromdichten und Effizienzen realisiert werden konnten. Daher wird in dieser Arbeit eine Ummantelung der Nanopartikel mit einer sich selbst-anordnenden Monolage aus Alkanthiol-Molekülen eingesetzt, durch die eine elektronische Isolierung realisiert und eine Abnahme der Verlustprozesse und somit eine Effizienzsteigerung der Solarzellen ermöglicht werden soll.

Im darauffolgenden Kapitel 5 wird der Einfluss metallischer Nanostrukturen auf den komplementären Prozess zur Absorption, die Fluoreszenz, untersucht. Hierfür wurden mit Schattenmasken aus einer Monolage hexagonal angeordneter Polystyren-Nanokugeln dreiecksförmige Silbernanostrukturen auf Glassubstraten präpariert. Auf diese wurden organische Schichten in verschiedenen geometrischen Anordnungen und Zusammensetzungen aufgebracht. Durch die Silbernanostrukturen ist nicht nur die Möglichkeit einer erhöhten Photolumineszenz aufgrund einer Kopplung zwischen LSPR und der Emission der Moleküle gegeben, sondern auch morphologischer Veränderungen, wie ein verändertes Kristallwachstum der organischen Schicht auf dem Silber, die eine veränderte PL verursachen können. Daher wird in diesem Kapitel ein besonderer Fokus auf die Unterscheidung beider Beiträge zur resultierenden Photolumineszenz der metall-organischen Hybridstrukturen gelegt. Dazu werden konfokalmikroskopische PL Messungen durchgeführt, um die nötige räumliche Auflösung zu erreichen. Zusätzliche zeitaufgelöste Messungen mittels Einzelphotonenzählung sowie komplementäre *Finite Difference Time Domain* (FDTD)-Simulationen der spektralen LSPR Charakteristik der Silbernanostrukturen untermauern die aus den stationären PL Messungen resultierenden Annahmen.

Im letzten Teil dieser Arbeit werden, basierend auf den Strukturen des vorherigen Ka-

pitels, OLEDs hergestellt, um die Auswirkung der metallischen Nanostrukturen auf die Elektrolumineszenz zu analysieren. Anders als in Kapitel 5 erfolgt hier die Exzitonenbildung nicht photoinduziert, sondern durch das gegenseitige Einfangen und die strahlende Rekombination von injizierten Elektronen und Löcher. Ein weiterer Vorteil dieser Strukturen besteht darin, dass die Metallnanostrukturen später selbst als injizierender Kontakt fungieren können. Zuerst wird anhand aufgenommener Strom-Spannungs-Kennlinien der Einfluss der Silbernanostrukturen auf die Ladungsträgerinjektion betrachtet. Anschließend wird anhand des Vergleichs der Stromdichte-abhängigen Elektrolumineszenzspektren von OLEDs mit und ohne plasmonische Nanostrukturen die Veränderung im spektralen Emissionsverhalten untersucht. Es werden, auch unter Berücksichtigung komplementärer FDTD-Simulationen der LSPR der Silbernanoprismen in den OLED Strukturen, mögliche Mechanismen, die zur erhöhten EL-Emission beitragen, diskutiert. Somit betrachtet diese Arbeit sowohl anwendungsrelevante, als auch grundlagenwissenschaftliche Aspekte der vorgestellten Modellsysteme.



# Kapitel 1

## Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die wichtigsten theoretischen Grundlagen zum Verständnis dieser Arbeit betrachtet. Dazu werden zunächst die grundlegenden Eigenschaften organischer Festkörper behandelt, bevor speziellere Betrachtungen, wie z.B. deren Verhalten an Metall/Organik Grenzflächen, folgen. Anschließend werden die physikalischen Prozesse in organischen Dünnschichtsolarzellen und in organischen Leuchtdioden (OLED) näher betrachtet.

Der zweite Abschnitt in diesem Kapitel beschreibt die Physik von Oberflächenplasmonen, die später mit den molekularen Halbleitern kombiniert werden. Zunächst werden kurz die Grundlagen der Elektrodynamik behandelt, um die mathematischen Ausdrücke zur Beschreibung von sowohl propagierenden als auch lokalisierten Oberflächenplasmonen herzuleiten. Die Wechselwirkungen zwischen metallischen Nanopartikeln und organischen Emittlern werden daran anschließend kurz beschrieben.

Am Ende dieses Kapitels werden die wichtigsten Grundlagen der verwendeten Simulationsmethode für die Bestimmung der Plasmonenresonanzen aufgezeigt.

### 1.1 Organische Halbleiter

Organische Festkörper unterscheiden sich in vielerlei Hinsicht von anorganischen Festkörpern, z. B. in der Wechselwirkung zwischen den einzelnen Molekülen oder in den Eigenschaften der Exzitonen. In diesem Abschnitt werden daher zuerst die grundlegenden Eigenschaften organischer Halbleiter kurz dargestellt. Anschließend werden die Konzepte organischer Dünnschichtsolarzellen sowie organischer Leuchtdioden behandelt.

### 1.1.1 Konjugierte $\pi$ -Elektronensysteme

Der Ursprung des halbleitenden Verhaltens organischer Materialien liegt in der Hybridisierung des 2s-Orbitals mit den 2p-Orbitalen des Kohlenstoffs. Die in dieser Arbeit betrachteten Moleküle weisen eine  $sp^2$ -Hybridisierung auf, bei der sich aus dem 2s-Orbital und den 2p<sub>x</sub>- und 2p<sub>y</sub>-Orbitalen drei äquivalente 2sp<sup>2</sup>-Orbitale bilden, die untereinander einen Winkel von 120° in der xy-Ebene einschließen. Das 2p<sub>z</sub>-Orbital bleibt hingegen unverändert und steht senkrecht zu dieser. Ein Überlapp zweier hybridisierter  $sp^2$ -Orbitale führt zu einer lokalisierten  $\sigma$ -Bindung zwischen benachbarten Kohlenstoffatomen, während die p<sub>z</sub>-Orbitale zu einer schwächeren  $\pi$ -Bindung überlappen. In konjugierten organischen Molekülsystemen alternieren nun Einzel- (nur  $\sigma$ ) und Mehrfachbindungen ( $\sigma$  und  $\pi$ ), wodurch es zu einer Delokalisierung des  $\pi$ -Elektronensystems kommt. Als Konsequenz besitzen organische Materialien mit solch konjugierten Elektronensystemen hohe intra-molekulare Ladungsbeweglichkeiten, wodurch diese organischen Moleküle oder Polymere interessante Materialien für opto-elektronische Anwendungen darstellen.

Abb. 1.1(a) zeigt die Delokalisierung des  $\pi$ -Elektronensystems über- und unterhalb der Molekülebene in Benzen. Zudem ist in Abb. 1.1(b) gezeigt, dass die energetische Differenz des anti-bindenden und bindenden Molekülorbitals der  $\sigma$ -Bindung sehr groß ist im Gegensatz zu der Differenz der  $\pi$ -Bindungen, deren Energie im oder nahe des sichtbaren Spektralbereichs liegt. Das bindende  $\pi$ -Orbital entspricht daher dem höchsten besetzten Molekülorbital, auch als HOMO (engl.: *highest occupied molecular orbital*) bezeichnet, während das anti-bindende  $\pi^*$ -Orbital dem höchsten unbesetzten Molekülorbital, auch LUMO (engl.: *lowest unoccupied molecular orbital*) genannt, entspricht. Neben Kohlenstoff können auch andere Atomsorten wie Stickstoff und Sauerstoff zur Ausbildung von  $\pi$ -Elektronensystemen beitragen.

### 1.1.2 Polyaromatische Festkörper

Durch ihre zwischenmolekulare Wechselwirkung bilden Polymere und kleine Moleküle amorphe, polykristalline oder einkristalline Festkörper. Während bei anorganischen Stoffen die Bindungsursache in der vergleichsweise starken kovalenten Bindung liegt, sind bei organischen Materialien van-der-Waals Kräfte für die Bindung verantwortlich. Diese entstehen durch fluktuierende Dipole auf den einzelnen Molekülen, deren elektrisches Feld wiederum Dipole auf den benachbarten Molekülen induziert und so zu einer Dipol-Dipol-

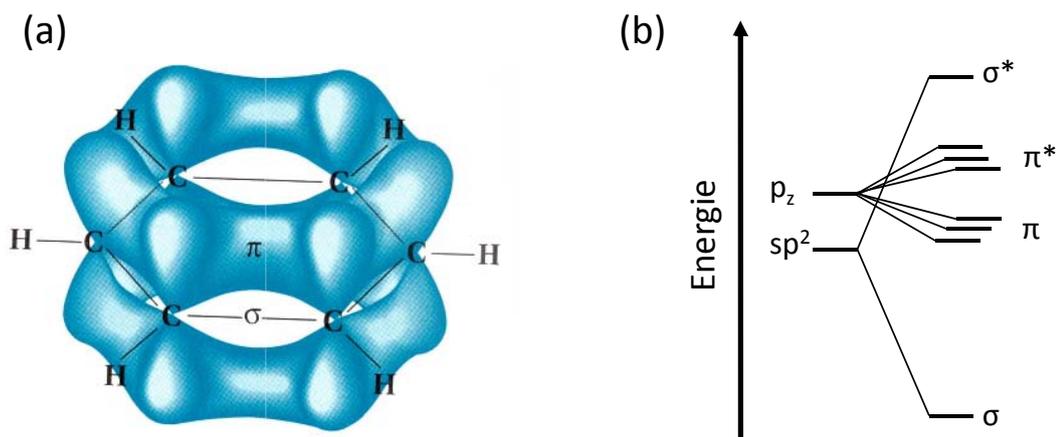


Abbildung 1.1: (a) Delokalisiertes  $\pi$ -Elektronensystem von Benzen [9]. (b) Energiediagramm der bindenden  $\sigma$ - und  $\pi$ -Orbitale und anti-bindenden  $\sigma^*$ - und  $\pi^*$ -Orbitale.

Wechselwirkung führt. Die eher schwach ausgeprägten, kurzreichweitigen Kräfte führen dazu, dass in organischen Festkörpern bestimmte Eigenschaften der Einzelmoleküle, wie etwa die Schwingungsfrequenzen und -symmetrien, stärker erhalten bleiben als bei kovalent gebundenen atomaren Festkörpern [10].

In Abb. 1.2 sind die Energieniveaus eines Einzelmoleküls denen eines Kristalls gegenübergestellt. Die Polarisierbarkeit der umgebenden Moleküle führt im Kristall zu einer Erhöhung der Elektronenaffinität  $EA$  und einer Verringerung der Ionisierungsenergie  $IE$ .  $P_e$  und  $P_h$  beschreiben die Polarisationsenergien für Radikalanion und -kation im Kristall und damit die Änderung in  $EA$  und  $IE$  im Vergleich zum isolierten Einzelmolekül [11]. Die Differenz der Ionisierungsenergie und der Elektronenaffinität ergibt die elektronische Bandlücke  $E_G$  des Kristall.

### 1.1.3 Elektronische Anregungen

Die sich durch die energetischen Verhältnisse ergebenden, möglichen Übergänge zwischen den Niveaus sind im Jablonski-Diagramm (s. Abb. 1.3) dargestellt. Neben den rein elektronischen und vibronischen Anregungen sind auch die möglichen strahlenden (durchgezogene Pfeile) und nicht-strahlenden (gestrichelte Pfeile) Übergänge zwischen dem Singulett (Spin=0) Grundzustand  $S_0$  und den angeregten Singulett-Zuständen  $S_1$  und  $S_2$ , sowie dem Triplett-Zustand (Spin=1)  $T_1$  abgebildet. Durch Absorption von Photonen kann eine An-

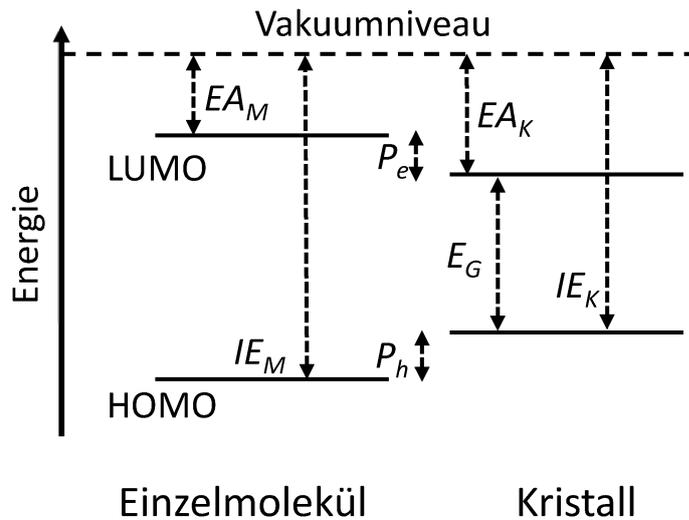


Abbildung 1.2: Termschema eines Einzelmoleküls und eines Molekülkristalls. Die Ionisationsenergie des Kristalls  $IE_K$  verringert sich im Vergleich zu der des Einzelmoleküls  $IE_M$  um die Polarisationsenergie  $P_h$ ; die Elektronenaffinität  $EA_K$  vergrößert sich dagegen um die Polarisationsenergie  $P_e$ . Die Differenz zwischen niedrigstem unbesetzten und höchstem besetzten Orbital bezeichnet die elektronische Bandlücke  $E_G$ .

regung in die höheren Singulett-Zustände erfolgen, wohingegen eine direkte Anregung in den Triplett-Zustand spinverboten ist. Höhere angeregte Singulett-Zustände zerfallen auf sub-Pikosekunden Zeitskala in den ersten angeregten Zustand  $S_1$ , indem sie ihre Energie strahlungslos an das umgebende Gitter abgeben. Diese interne Umwandlung (engl.: *internal conversion*) hat zur Folge, dass im allgemeinen alle strahlenden Übergänge aus dem niedrigsten  $S_1$  Zustand in den Grundzustand bzw. dessen Schwingungsmoden stattfinden (Kasha-Regel) [12]. Der strahlende Zerfall des  $S_1$ -Zustands erfolgt innerhalb von Piko- und Nanosekunden und wird Fluoreszenz genannt.

Die Spin-Bahn-Kopplung kann den Übergang zwischen Singulett- und Triplettzuständen ermöglichen. Bei typischen Atomen in organischen Molekülen, wie Kohlenstoff und Wasserstoff, ist diese zwar nur gering ausgeprägt, führt aber zu einer, wenn auch kleinen, Übergangsrate zwischen Triplett und Singulett [10]. Der strahlungslose Übergang vom  $S_1$  zum  $T_1$ -Zustand wird Interkombination oder auch englisch *Intersystem crossing* genannt. Der strahlende Zerfall des  $T_1$ -Zustands in den  $S_0$ -Grundzustand erfolgt innerhalb mehrerer Mikrosekunden bis Sekunden (Phosphoreszenz). Die Stärke der Spin-Bahn-Kopplung nimmt mit höheren Kernladungszahlen zu ( $\propto Z^4$ ) und damit auch die Interkombinationsrate zwischen Singulett- und Triplett-Zuständen.

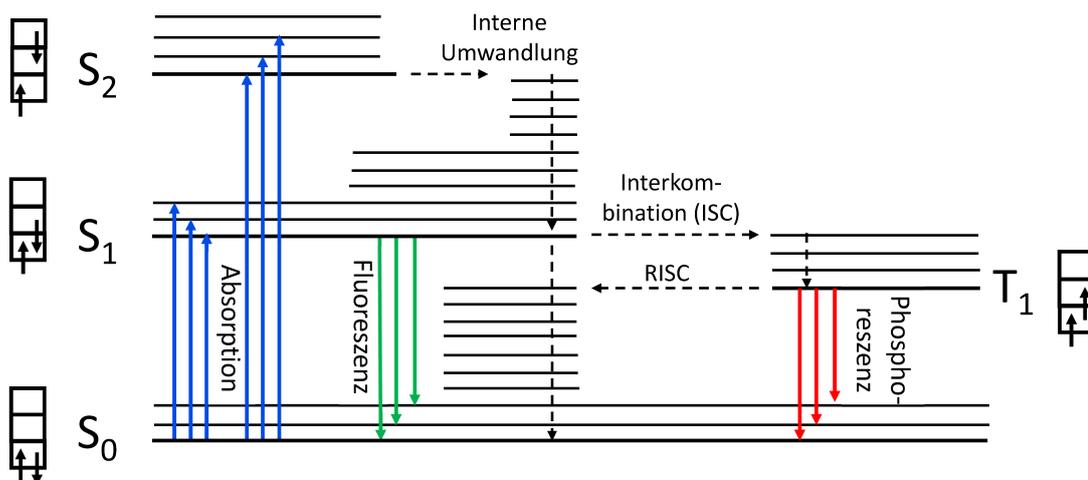


Abbildung 1.3: Jablonski Diagramm nach [10] mit verschiedenen Singulett und Triplett-Zuständen, inklusive vibronischer Moden, sowie Übergängen zwischen diesen.

Die Anregung energetisch höhergelegener Zustände erfolgt durch die Wechselwirkung einfallender elektromagnetischer Strahlung  $\mathbf{E}$  mit dem Übergangsdipolmoment  $\mathbf{p}$  der Moleküle. Die zugehörige Übergangswahrscheinlichkeit  $W_{eg}$  wird beschrieben durch

$$W_{eg} \propto |\mathbf{E} \cdot \mathbf{M}_{eg}|^2 \quad (1.1)$$

mit dem Übergangsmatrixelement

$$\mathbf{M}_{eg} = \int \psi_g^* \mathbf{p} \psi_e d\tau_{el} d\tau_N, \quad (1.2)$$

wobei  $d\tau_{el}$  bzw.  $d\tau_N$  die Integration über Elektronen- und Kernkoordinaten der Wellenfunktionen der beiden Zustände  $\psi_g$  und  $\psi_e$  darstellen. Aus Gl. 1.1 und 1.2 geht hervor, dass die Absorption und Emission elektromagnetischer Strahlung vom elektrischen Feld  $\mathbf{E}$ , dem Dipolmoment  $\mathbf{p}$  sowie deren Orientierung zueinander bestimmt werden.

Die Übergangswahrscheinlichkeiten werden auch durch das Franck-Condon Prinzip (Abb. 1.4) veranschaulicht. Dabei wird die Born-Oppenheimer-Näherung verwendet, die besagt, dass der Übergang zwischen den elektronischen Zuständen sehr viel schneller stattfindet als sich der Abstand zwischen den Kernen ändert. Daher erfolgen elektronische Übergänge im Franck-Condon-Diagramm stets senkrecht. In Abb. 1.4 sind die Potentialkurven des Grundzustands und der angeregten Zustände sowie deren Wellenfunktionen dargestellt. Die Übergangswahrscheinlichkeit ist, wie auch in Gl. 1.2 ersichtlich, abhängig vom Überlapp der Wellenfunktionen. Die Absorption und Emission wiederum sind proportional zur Übergangswahrscheinlichkeit und sind ebenfalls in der Abbildung dargestellt.

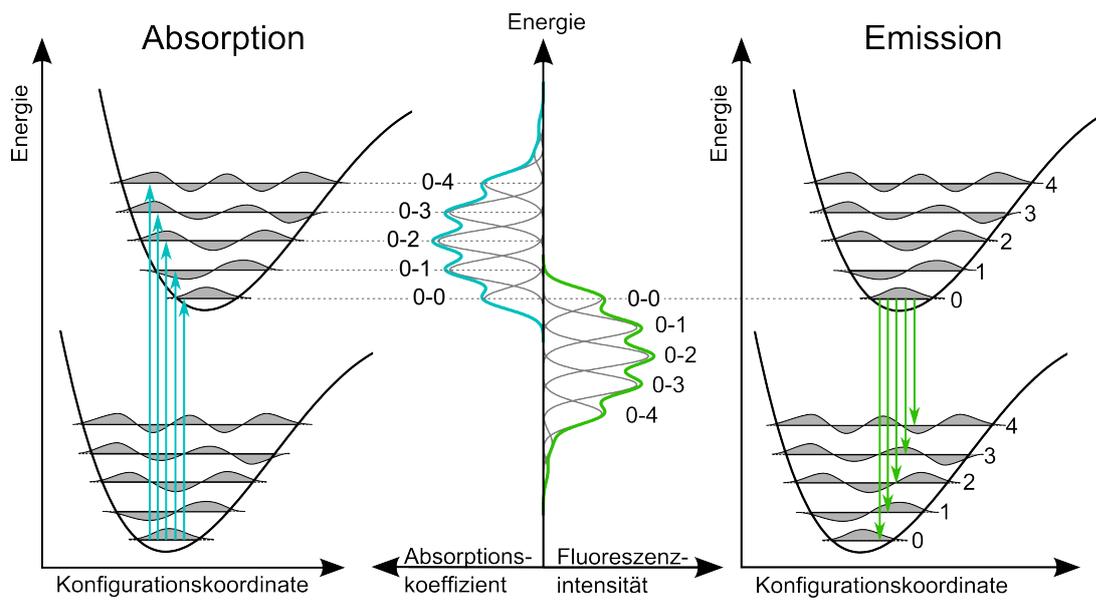


Abbildung 1.4: Veranschaulichung des Franck-Condon-Prinzips für Absorption und Emission (nach [13] und [14]). Die Intensitäten der jeweiligen Übergänge im resultierenden Spektrum können dem Überlapp der entsprechenden Wellenfunktionen zugeordnet werden.

### 1.1.4 Exzitonen

Exzitonen sind Coulomb-gebundene Elektron-Loch-Paare, die durch Lichtabsorption oder das wechselseitige Einfangen entgegengesetzter Ladungen entstehen. Sie sind bosonische Quasi-Partikel, die, da sie elektrisch neutral sind, durch Diffusion zwar keine Ladung transportieren, jedoch Energie. Um Exzitonen mittels Photonen anzuregen, muss deren Energie die optische Bandlücke  $E_{opt}$  überwinden. Die Bindungsenergie der Exzitonen  $E_B$  lässt sich dann mit der elektronischen Bandlücke  $E_G$  aus Abb. 1.2 schreiben als:

$$E_B = E_G - E_{opt}. \quad (1.3)$$

#### Exzitonenarten

Exzitonen lassen sich in verschiedene Arten unterteilen, die sich im Elektron-Loch-Abstand und ihrer Bindungsenergie unterscheiden (Abb. 1.5). In anorganischen Halbleitern kommen überwiegend sogenannte Wannier-Mott-Exzitonen vor [15]. Hierbei sind Elektron und Loch über mehrere Atomabstände voneinander getrennt und nur schwach gebunden. Ihre Anregungszustände  $E_{WM}$  lassen sich durch eine wasserstoffähnliche Rydberg-Serie nähern [10]:

$$E_{WM}(n) = \frac{e^4 m_0}{32\pi\epsilon^2 \epsilon_0^2 \hbar^2} \frac{1}{n^2} \quad (1.4)$$

mit dem Planck'schen Wirkungsquantum  $\hbar$ , der Elementarladung  $e$ , der Elektronenmasse  $m_0$  und der elektrischen Feldkonstante  $\epsilon_0$ . Daran wird auch deutlich, dass die relativ hohen Dielektrizitätskonstanten anorganischer Kristalle ( $\epsilon \approx 10$ ) zu niedrigen Bindungsenergien führen ( $E_B \approx 10$  meV) [11].

Im Gegensatz dazu sind die in organischen Festkörpern vorkommenden Frenkel-Exzitonen wegen der niedrigeren Dielektrizitätskonstanten ( $\epsilon \approx 3 - 4$ ) stärker gebunden ( $E_B \approx 0,2 - 1,4$  eV) [16]. Dadurch ist die Ausdehnung bei dieser Exzitonenart auf ein Molekül beschränkt. Anders als bei Wannier-Mott-Exzitonen, die bei Raumtemperatur ( $E_{RT} \approx 25$  meV) thermisch aktiviert dissoziiert werden können, benötigt man wegen der hohen Bindungsenergien spezielle Organik/Organik-Grenzflächen, um Elektronen und Löcher zu trennen. Die Energie der Frenkel-Exzitonen beträgt [17]:

$$E_F(\mathbf{k}) = E_{Mol}^* + D^* + 2I_{11} \cos(\mathbf{k}\mathbf{a}), \quad (1.5)$$

$E_{Mol}^*$  ist hierbei die molekulare Anregungsenergie und  $D^*$  die Polarisierung durch die Umgebung, die meist negative Werte annimmt [10].  $\mathbf{k}$  bezeichnet den Wellenvektor und  $\mathbf{a}$  die

Gitterkonstante des Kristalls.  $I_{11}$  beschreibt die Resonanzwechselwirkung mit den umliegenden Molekülen. Im Kristall spalten die Exzitonenergien also zu Exzitonbändern auf, deren Breite etwa  $4 I_{11}$  beträgt.

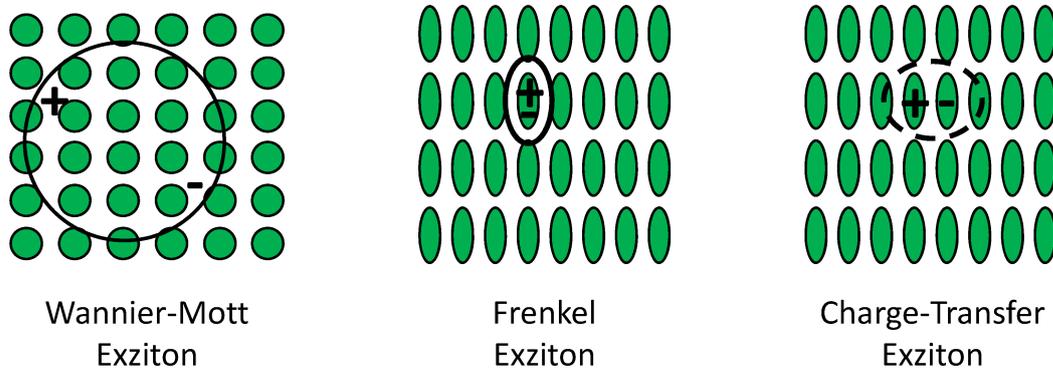


Abbildung 1.5: Die verschiedenen Exzitonentypen: Wannier-Mott-Exzitonen kommen in anorganischen Halbleitern vor, während Frenkel-Exzitonen in organischen Halbleitern vorkommen. Charge-Transfer (CT) Exzitonen sind über zwei benachbarte Moleküle ausgebreitet und typisch für organische Halbleiter.

Als dritte Exzitonentyp, die vor allem in organischen Solarzellen von großer Bedeutung ist, ist in Abb. 1.5 das CT-Exziton (engl.: *charge transfer exciton*) skizziert. Hier gibt ein Donatormolekül ein Elektron an ein benachbartes Akzeptormolekül ab und bildet damit ein Ionenpaar, das ebenfalls neutral aber polar ist. Die Bindungsenergie des CT-Exzitons ist zwischen denen von Wannier-Mott- und Frenkel-Exziton angesiedelt und gegeben durch [18]:

$$E_{CT} = IE_D - EA_A - P_{eh}(r) - C(r) \quad (1.6)$$

mit dem Ionisationspotential des Donators  $IE_D$ , der Elektronenaffinität des Akzeptors  $EA_A$ , der Polarisationsenergie des Gitters  $P_{eh}(r)$  am Ort  $r$  und der Coulomb-Anziehung  $C(r)$ . Die Oszillatorstärke der CT-Exzitonen liegt aufgrund der räumlichen Separation nur bei  $f = 10^{-4}$  bis  $10^{-2}$  im Vergleich zu der von Frenkel-Exzitonen von  $f \approx 2$ , und daher sind diese spektroskopisch nur schwer zugänglich [19].

## Exzitonentransport

Exzitonen bewegen sich in Festkörpern durch Diffusion aufgrund unterschiedlicher lokaler Exzitonenkonzentrationen, hervorgerufen beispielsweise durch das exponentielle Absorp-

tions- bzw. Anregungsprofil in Dünnschichten oder durch Exzitonentrennung und -rekombination. Die eindimensionale Diffusionsgleichung beschreibt dieses Transportverhalten:

$$\frac{\partial n_{Ex}(z, t)}{\partial t} = G_{Ex}(z, t) - \frac{\partial j_{Ex}(z, t)}{\partial z} - \frac{n_{Ex}(z, t)}{\tau_{Ex}}. \quad (1.7)$$

Die Änderung der lokalen Exzitonendichte  $n_{Ex}(z, t)$  mit der Zeit wird also bestimmt durch die räumliche Änderung des Exzitonенflusses  $j_{Ex}$ , den Zerfall der Exzitonen nach ihrer effektiven Lebensdauer  $\tau_{Ex}$  und die Exzitonengeneration  $G_{Ex}(z, t)$ , die nach Lambert-Beer dem exponentiellen Intensitätsabfall der einfallenden Strahlung folgt:

$$G_{Ex}(z) = I_0 \cdot \alpha \cdot e^{-\kappa z}. \quad (1.8)$$

Hier beschreibt  $\kappa$  den Absorptionskoeffizienten. Zusammen mit dem 1. Fick'schen Gesetz

$$j_{Ex}(z, t) = -D_{Ex} \frac{\partial n_{Ex}(z, t)}{\partial z} \quad (1.9)$$

und der Exzitonendiffusionskonstante

$$D_{Ex} = \frac{L_D^2}{\tau_{Ex}} \quad (1.10)$$

ergibt sich die Kontinuitätsgleichung [20]

$$\frac{\partial n_{Ex}(z, t)}{\partial t} = D_{Ex} \frac{\partial^2 n_{Ex}(z, t)}{\partial z^2} - \frac{n_{Ex}(z, t)}{\tau_{Ex}} + G_{Ex}(z, t). \quad (1.11)$$

Aus der Diffusionskonstanten und der Lebensdauer der Exzitonen kann die mittlere Weglänge  $L_D$  bestimmt werden, die ein Exziton zurücklegen kann bis es strahlend zerfällt:

$$L_D = \sqrt{D_{Ex} \tau_{Ex}}. \quad (1.12)$$

Der Exzitonentransport in organischen Halbleitern kann in zwei Extreme unterteilt werden: Hüpftransport und Bandtransport. Hüpftransport (engl.: *Hopping Transport*) basiert auf der Marcus-Theorie des Elektronentransfers [21] und ist insbesondere in Polymeren aufgrund der geringen freien Weglängen der Haupttransportmechanismus. Hierbei hüpfte das auf einem Molekül lokalisierte Exziton mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit auf einen benachbarten Zustand. Die Exzitonen relaxieren hierbei in tiefere Zustände, können aber aufgrund ihrer thermischen Energie auch in energetisch höher gelegene Zustände springen. Dieser Vorgang ist daher stark temperaturabhängig, da mit höherer thermischer Energie auch höherenergetische Zustände erreicht werden können [22]. Bei geringer thermischer

Energie hingegen relaxiert das Exziton in niederenergetische Zustände und ist dort aufgrund einer geringen Zustandsdichte lokalisiert.

In Materialien mit größeren freien Weglängen, wie z.B. Einkristallen, kann der Transport der Exzitononen durch kohärenten Bandtransport erfolgen [23]. Die Bandbreiten organischer Materialien liegen im Bereich von einigen 10 bis 100 meV und sind damit im Vergleich zu anorganischen Materialien eher schmal [24]. Üblicherweise erfolgt der Transport in organischen Halbleitern jedoch nicht durch reinen inkohärenten (Hüpftransport) oder kohärenten Transport, sondern durch eine Mischung der beiden Mechanismen.

Der Energietransfer zwischen zwei Molekülen kann durch drei verschiedene Mechanismen erfolgen: Reabsorption (auch engl.: *cascade energy transfer*), Förster-Resonanzenergietransfer, Dexter-Transfer (Abb. 1.6).

Bei der Reabsorption rekombiniert ein angeregtes Molekül unter Aussendung eines Photons, welches daraufhin von einem zweiten Molekül reabsorbiert wird. Wichtige Voraussetzung ist hierbei, dass die Photolumineszenz des ersten und die Absorption des zweiten Moleküls einen spektralen Überlapp aufweisen. Die Reichweite des Energieübertrags ist gegeben durch die Photoneneindringtiefe [25]. Die Effizienz des Übertrags hängt neben der Stärke des Überlapps auch von der Orientierung der Übergangsdipolmomente der beteiligten Moleküle zueinander ab.

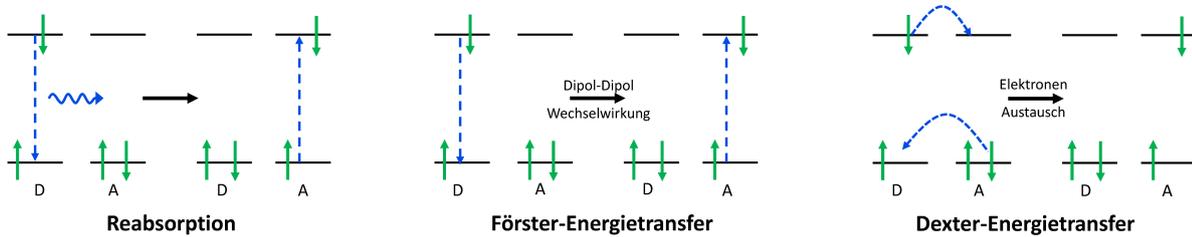


Abbildung 1.6: Energietransfermechanismen: Strahlender Übertrag von Donator D auf Akzeptor A bei Reabsorption, strahlungsloser Förster-Energietransfer durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung und Elektronenübertrag beim Dexter-Energietransfer.

Im Gegensatz dazu handelt es sich beim Förster-Resonanzenergietransfer (FRET) um eine strahlungslose Art des Energietransports. Hierbei wird die Energie durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung von einem angeregten Donator-Molekül auf ein Akzeptor-Molekül übertragen. Die Rate des Übertrags ist gegeben durch [25]:

$$k_F = \frac{1}{\tau_0} \left( \frac{R_0}{r} \right)^6 \quad (1.13)$$

mit der Exzitonenlebensdauer  $\tau_0$ , dem intermolekularen Abstand zwischen Donator und Akzeptor  $r$  und dem Försterradius  $R_0$ , der, wie die Reabsorption, vom Überlapp des normierten Fluoreszenzspektrums  $F_D$  mit dem Absorptionsquerschnitt des Akzeptors  $\sigma_A$  abhängt [26]:

$$R_0^6 = \frac{9 \cdot \eta_{PL} \cdot \kappa^2}{128 \cdot \pi^5 \cdot n^4} \int \lambda^4 \cdot F_D(\lambda) \cdot \sigma_A(\lambda) d\lambda, \quad (1.14)$$

mit der Photolumineszenzeffizienz  $\eta_{PL}$ , dem Dipol-Orientierungsfaktor  $\kappa$  und dem Brechungsindex  $n$  bei der Wellenlänge  $\lambda$ , bei der der spektrale Überlapp maximal ist. Die Reichweite des Förster-Energietransfers beträgt etwa 2-5 nm [27], kann also bei typischen Molekülabständen von 1 nm über mehrere Moleküle hinweg wirken.

Der Dexter-Energieübertrag benötigt im Gegensatz zu den vorherigen Mechanismen keinen dipol-erlaubten Übergang zwischen den beiden beteiligten Molekülen. Er basiert stattdessen auf dem Übertrag der einzelnen Ladungen aufgrund von sich überlappenden Molekülorbitalen und hat daher eine kürzere Reichweite als FRET und Reabsorption. Die Übergangsrate wird bestimmt durch [25]:

$$k_D(d) = KJ \exp\left(-\frac{2d}{L}\right), \quad (1.15)$$

wobei  $K$  die spezifische Orbital-Wechselwirkung bezeichnet und  $J$  das spektrale Überlappintegral, normiert auf den Extinktionskoeffizienten des Moleküls im Grundzustand, ist.  $L$  ist der van-der-Waals Radius und  $d$  der Abstand der Moleküle. Der erforderliche Überlapp der Elektronendichten beschränkt die Reichweite des Dexter-Energietransfers auf 0,1 - 1 nm. Anders als FRET und Reabsorption, die Triplets nur bei vorhandenem Triplett-Grundzustand transportieren können, entfällt diese Einschränkung beim Dexter-Energietransfer [28].

### 1.1.5 Grenzflächen

Für die Funktionsweise und das mikroskopische Verständnis der opto-elektronischen Prozesse in organischen Solarzellen und organischen Leuchtdioden sind die Grenzflächen zwischen den organischen Materialien und zwischen den organischen und metallischen Materialien von besonderer Bedeutung. Da der Fokus dieser Arbeit jedoch auf dem Einbringen metallischer Nanopartikel in organische Halbleiterstrukturen liegt, beschränkt sich die Beschreibung an dieser Stelle auf Metall/Organik-Grenzflächen. Im Folgenden werden auch die Orbitale im Kristall mit HOMO bzw. LUMO bezeichnet, obwohl diese eigentlich nur

die Bezeichnungen der Molekülorbitale sind. Da es aber in der Literatur größtenteils ebenso üblich ist, wird, um Konfusion zu vermeiden, auf die Einführung einer eigenen Notation für Kristallorbitale verzichtet. Trotzdem sei nochmals darauf hingewiesen, dass ein energetischer Unterschied zwischen Kristall- und Molekülorbitalen besteht.

## Energieniveauanpassung

In Abb. 1.7 ist die energetische Situation an einer Metall/Organik-Grenzfläche dargestellt. Teilabbildung (a) zeigt die HOMO und LUMO Niveaus des organischen Halbleiters, das Vakuumniveau  $E_{Vak}$  sowie die Austrittsarbeit des Metalls  $\Phi_M$  vor dem Kontakt der beiden Materialien. In Teilabbildung (b) ist die Grenzfläche bei Kontakt dargestellt. Das Vakuumniveau ist nun nicht mehr notwendigerweise konstant, sondern kann einen Sprung an der Grenzfläche aufweisen. Dieser wird durch einen effektiven Grenzflächendipol  $\Delta$  verursacht, der durch Ladungstransfer, Zurückdrängen der Elektronenwolke infolge der polarisierbaren Umgebung (*push back*-Effekt) oder chemische Reaktionen zwischen den Materialien entsteht [29]. Zu einer Bandverbiegung des HOMO und LUMO Niveaus kommt es an Organik/Metall-Grenzflächen nur in einem sehr dünnen Bereich an der Grenzfläche.

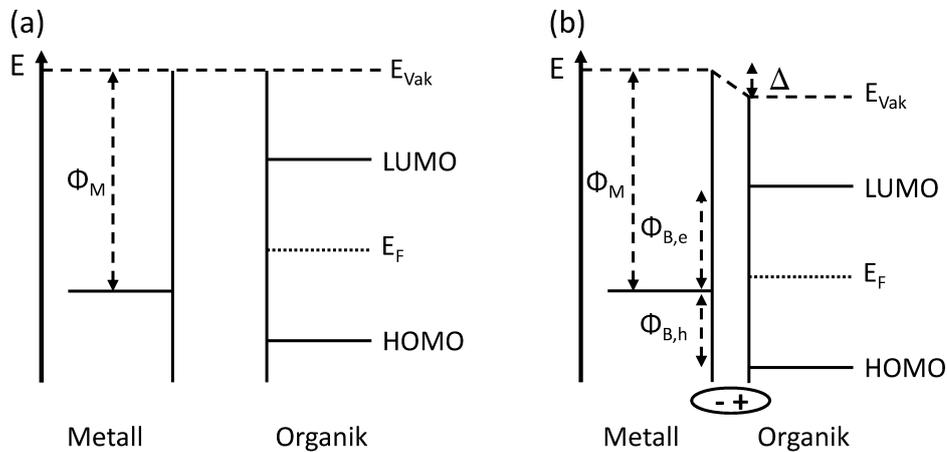


Abbildung 1.7: Metall/Organik-Grenzfläche vor (a) und nach (b) Kontakt (nach [29]). Durch Ladungsträgerumverteilung kommt es zur Ausbildung eines Grenzflächendipols, der die Höhe der Potentialbarrieren für die Injektion von Löchern  $\Phi_{B,h}$  und Elektronen  $\Phi_{B,e}$  beeinflusst.

## Exzitonenauslöschung an Metall/Organik-Grenzflächen

Metall/Organik-Grenzflächen können erhebliche Auswirkungen auf die Lumineszenz organischer Moleküle haben. Treffen Exzitonen auf eine solche Grenzfläche, rekombinieren sie mit hoher Wahrscheinlichkeit strahlungslos, was auch als Quenching bezeichnet wird. Mehrere Mechanismen können zu diesem Prozess führen. Es besteht die Möglichkeit des direkten Ladungsübertrags vom Metall auf das Molekül, wodurch ein Radikalion entsteht, das als Dissoziationszentrum agieren kann [30]. Weiterhin kann der Dipol des Exzitons einen Spiegeldipol im Metall erzeugen und durch FRET seine Energie strahlungslos an diesen, d.h. an das freie Elektronengas des Metalls übertragen [31].

Die Emission der strahlend zerfallenden Exzitonen kann zudem propagierende Oberflächenplasmonen erzeugen, die an Metall/Dielektrikum-Grenzflächen auftreten können. Die Anregung von derartigen SPPs (engl.: *surface plasmon polariton*) wird näher in Abschnitt 1.4.3 behandelt.

## 1.2 Organische Solarzellen

Grundsätzlich besteht eine effiziente organische Solarzelle aus einer Kathode, zwei organischen Halbleitern und einer Anode. Die beiden organischen Schichten sind nötig, da die hohen Exzitonенbindungsenergien in organischen Festkörpern eine Donator/Akzeptor-Grenzfläche erfordern, um die Frenkel-Exzitonen bzw. CT-Exzitonen effizient zu trennen (s. Abschnitt 1.1.4). Das LUMO des Donators liegt hierbei über dem LUMO des Akzeptors, was einen effizienten Elektronenübertrag ermöglicht. Das HOMO des Akzeptors liegt für die Lochübertragung niedriger als das des Donators (s. Abb. 1.8). Um eine effiziente Trennung des Exzitons zu ermöglichen, muss die LUMO (HOMO) Differenz mindestens der Exzitonенbindungsenergie entsprechen. In planaren Bilagen Strukturen sind Donator und Akzeptor in übereinanderliegenden Schichten angeordnet und bilden eine gemeinsame Grenzfläche. Diese Geometrie wird oft in organischen Solarzellen aus kleinen Molekülen verwendet, da hier die Diffusionslängen der Exzitonen ausreichend sind, damit diese innerhalb ihrer Lebensdauer zur Grenzfläche gelangen können. In Polymer-Solarzellen werden hingegen meist Bulk-Hetero-Grenzflächen verwendet, bei denen Donator- und Akzeptorphasen gut durchmischt sind. Bei dieser Struktur ergibt sich eine insgesamt größere Grenzfläche, was die Wahrscheinlichkeit des Erreichens einer solchen Grenzfläche für die Exzitonen maximiert. Nachteilig an dieser Morphologie ist allerdings, dass sich Ladungsträger auf dem anschließenden Weg zu den Elektroden an weiteren Grenzflächen wieder

gegenseitig einfangen und rekombinieren können, sogenannte nicht-geminale Rekombination [32].

Die asymmetrischen Elektroden mit unterschiedlichen Austrittsarbeiten  $\Phi_A$  und  $\Phi_K$  zur jeweils optimierten, besseren Löcher- bzw. Elektronextraktion sorgen für ein intrinsisches elektrisches Feld durch das *built-in*-Potential  $\Phi_A - \Phi_K = eV_{bi}$ . In *bulk heterojunction* Solarzellen stellt dieses Potential die Obergrenze für die offene Klemmspannung  $V_{OC}$  dar. In den hier betrachteten planaren Bilagenzellen entfällt diese Beschränkung, und  $V_{OC}$  wird stattdessen durch die Differenz des LUMO Niveaus des Akzeptors zum HOMO Niveau des Donators bestimmt.

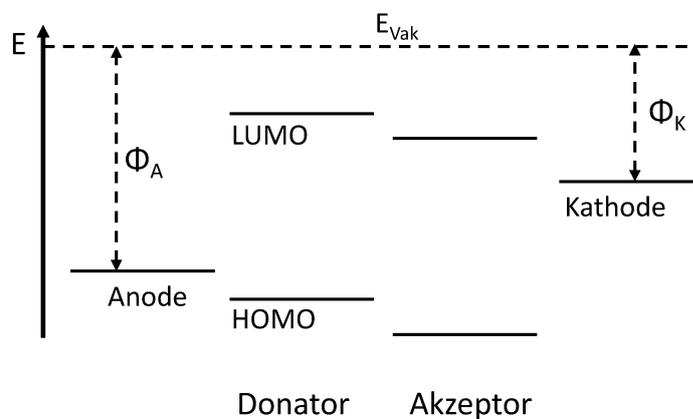


Abbildung 1.8: Energieschema einer organischen Solarzelle mit den Austrittsarbeiten der Anode und Kathode,  $\Phi_A$  und  $\Phi_K$ , den HOMO und LUMO Niveaus des Donators und Akzeptors und, einfachheitshalber, konstantem  $E_{Vak}$ .

### 1.2.1 Funktionsweise

Das Funktionsprinzip einer organischen Solarzelle unter Kurzschlussstrom Bedingungen ist in seinen einzelnen zugrundeliegenden Schritten in Abb. 1.9 dargestellt. Die folgenden Schritte werden teils im Einteilchenbild und teils im Exzitonbild beschrieben, die nicht kohärent ineinander überführbar sind, aber die beste Möglichkeit der Beschreibung darstellen.

Durch Absorption eines Photons wird das Molekül in einen höheren Singulett-Zustand angeregt (a) (s. Abschnitt 1.1.3). Die Absorptionseffizienz  $\eta_A$  der Solarzelle hängt hierbei nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz sowohl vom Absorptionskoeffizienten  $\alpha$ , als auch

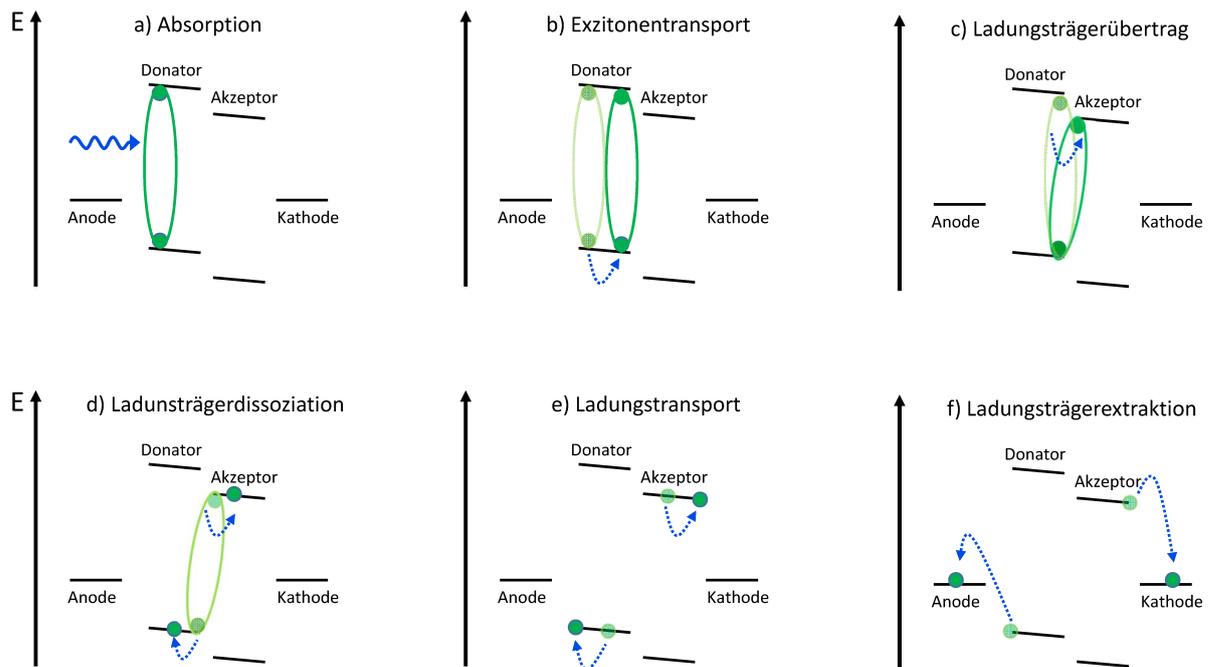


Abbildung 1.9: Funktionsweise einer organischen Solarzelle (der jeweils vorherige Schritt ist zusätzlich transparent eingezeichnet): Zuerst werden durch Photonenabsorption Exzitonen gebildet (a). Diese diffundieren anschließend zur Donator/Akzeptor-Grenzfläche (b), wo das Elektron (bzw. Loch) vom Donator (bzw. Akzeptor) auf den Akzeptor (bzw. Donator) übertragen wird und sich ein CT-Zustand bildet (c). Nach Dissoziation der Ladungsträger (d) werden diese zu den jeweiligen Elektroden transportiert (e), wo sie extrahiert werden (f).

von der Schichtdicke der organischen Halbleiter ab. In Abbildung 1.9 wird einfachheitshalber nur ein im Donator generiertes Exziton betrachtet; üblicherweise werden, passende Energieniveaus vorausgesetzt, auch im Akzeptor Exziton generiert und tragen zur Stromerzeugung bei.

Die entstandenen Exziton bewegen sich anschließend durch Diffusion zur Donator/Akzeptor-Grenzfläche (b). Die Effizienz dieses Vorgangs  $\eta_{Diff}$  hängt maßgeblich von der Exzitonendiffusionslänge  $L_D$  und der Dicke der jeweiligen Transportschicht ab, die bestimmen, ob das Exziton die Donator/Akzeptor-Grenzfläche erreicht, bevor es strahlend rekombiniert. Typische Exzitonendiffusionslängen betragen bis zu einigen zehn Nanometern [33] und limitieren daher die Schichtdicke der organischen Halbleiter im Bauteil auf diese Größenordnung.

An der Grenzfläche angekommen, bildet sich aus dem Frenkel-Exziton ein CT-Exziton (Abb. 1.9(c)). Dabei wird das Elektron (im Falle eines Exzitons aus dem Donator) vom Donator auf den Akzeptor übertragen. Dieser Vorgang findet auf (sub-)Pikosekunden Zeitskalen mit einer sehr hohen Effizienz statt, die in vielen Fällen nahezu 100 % beträgt [34, 35].

Die Separation der erzeugten CT-Exziton (d) muss auf einer schnelleren Zeitskala als die ihrer Lebensdauer  $\tau_{CT}$  erfolgen, da sonst die Ladungsträger entweder rekombinieren (geminale Rekombination) oder einen energetisch tieferliegenden *back-transfer* Zustand bilden. Der Ladungstransfer und die Trennung des CT-Exzitons werden gemeinsam mit der Effizienz  $\eta_{CT}$  beschrieben.

Die getrennten Ladungsträger werden anschließend zu den jeweiligen Elektroden transportiert (e). Dies geschieht hauptsächlich durch Diffusionsströme aufgrund des Ladungsträgergradienten von der D/A-Grenzfläche zu den jeweiligen Organik/Elektroden-Grenzflächen. Durch das interne elektrische Feld, verursacht durch die asymmetrischen Elektroden, tritt zusätzlich ein Driftstrombeitrag auf.

Als letzter Schritt werden die Ladungsträger an den Elektroden extrahiert (f). Hierbei ist es von Bedeutung, dass die Elektrodenmaterialien auf die organischen Halbleiter bzw. deren Transportniveaus abgestimmt sind, um durch kleine Potentialbarrieren ein Ohm'sches Verhalten an der Grenzfläche zu erzeugen. Der Transport der Ladungsträger zur Grenzfläche und deren Extraktion werden durch eine gemeinsame Effizienz  $\eta_{CC}$  beschrieben.

Die einzelnen Effizienzen der genannten Prozesse ergeben zusammen die Effizienz der Solarzelle

$$\eta_{SZ} = \eta_A \cdot \eta_{Diff} \cdot \eta_{CT} \cdot \eta_{CC}. \quad (1.16)$$

## 1.2.2 Kenngrößen

Um das elektrische Verhalten von Solarzellen zu untersuchen, wird eine  $j(U)$ -Kennlinie aufgenommen, indem an die Solarzelle eine externe Spannung  $U$  angelegt wird und die resultierende Stromdichte  $j$  gemessen wird. In Abb. 1.10 ist sowohl eine solche Kennlinie einer beleuchteten (rot) als auch eine Dunkelkennlinie einer unbeleuchteten (schwarz) Solarzelle gezeigt. Ohne Beleuchtung zeigt die Solarzelle typisches Diodenverhalten. Wird die Solarzelle beleuchtet, tragen die photogenerierten Ladungsträger mit der Stromdichte  $j_{ph}$  zusätzlich zur Gesamtstromdichte bei, die durch die Shockley-Gleichung beschrieben wird [36]:

$$j(U) = j_s \cdot \exp\left[\left(\frac{eU}{nk_B T}\right) - 1\right] - j_{ph} \quad (1.17)$$

mit der Sättigungsstromdichte  $j_s$ , der Boltzmann-Konstante  $k_B$  und dem Idealitätsfaktor  $n$ , der Werte zwischen 1 und 2 annimmt und Aufschluss über den Rekombinationsmechanismus gibt [37]. In einer realen Solarzelle wird die  $j(U)$ -Kennlinie von weiteren Parametern, wie parallelen und seriellen Widerständen  $R_p$  und  $R_s$ , beeinflusst. Die obige Gleichung wird dann zu

$$j(U) = j_s \cdot \exp\left[\left(\frac{e(U - j(U)R_s A)}{nk_B T}\right) - 1\right] - j_{ph} + \frac{U - j(U)R_s A}{R_p}. \quad (1.18)$$

$A$  ist hierbei die aktive, stromtragende Fläche der Solarzelle. Niedrige parallele Widerstände können zum Beispiel durch partielle Kurzschlüsse entstehen. Der serielle Widerstand wird durch die Leitfähigkeiten der Elektroden und organischen Materialien, sowie Kontaktbarrieren zwischen den einzelnen Schichten bestimmt.

In Abb. 1.10 sind außerdem charakteristische Punkte einer Solarzelle eingezeichnet: Neben der Kurzschlussstromdichte  $j_{SC}$  (engl.: *short circuit current*) auch die offene Klemmspannung  $U_{OC}$  (engl.: *open circuit voltage*), bei der kein Netto-Strom fließt. Der Arbeitspunkt maximaler Leistung (MPP, engl.: *Maximum Power Point*)  $P_{max}$  wird durch die Spannung  $U_{MPP}$  und die Stromdichte  $j_{MPP}$  bestimmt. Der Füllfaktor  $FF$  bestimmt das Verhältnis aus tatsächlich erreichter, maximaler Leistung und der aus dem Produkt  $j_{SC} \cdot U_{OC}$  errechneten Leistung:

$$FF = \frac{U_{MPP} \cdot j_{MPP}}{U_{OC} \cdot j_{SC}}. \quad (1.19)$$

Die Effizienz der Solarzelle ergibt sich aus dem Verhältnis der extrahierten elektrischen Leistungsdichte und der eingestrahelten Lichtleistungsdichte  $P_L$  und kann auch anhand des

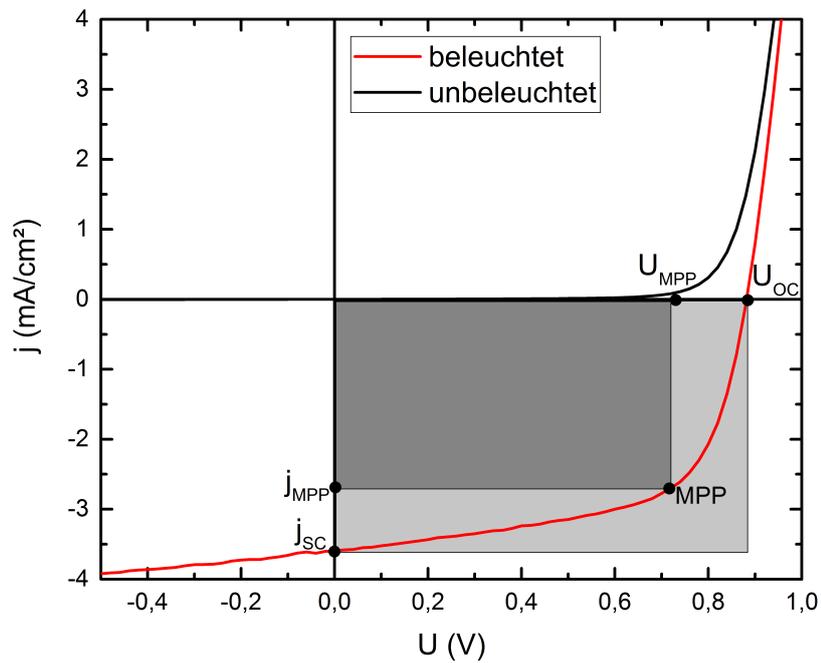


Abbildung 1.10:  $j(U)$ -Kennlinie einer Solarzelle ohne Beleuchtung (schwarze Linie) und unter Beleuchtung (rote Linie). Gekennzeichnet sind die Kurzschlussstromdichte  $j_{SC}$ , die offene Klemmspannung  $U_{OC}$  und der Punkt maximaler elektrischer Leistung MPP mit zugehöriger Stromdichte  $j_{MPP}$  und Spannung  $U_{MPP}$ .

Füllfaktor berechnet werden:

$$\eta = \frac{V_{MPP} \cdot j_{MPP}}{P_L} = FF \cdot \frac{V_{OC} \cdot j_{SC}}{P_L}. \quad (1.20)$$

## 1.3 Organische Leuchtdioden

Kehrt man die Reihenfolge der Funktionsweise einer Solarzelle um, erhält man die Funktionsweise einer lichtemittierenden Diode (LED), bei der aus freien Ladungsträgern zunächst Exzitonen und durch deren strahlenden Zerfall Licht erzeugt wird.

Eine organische Leuchtdiode (OLED) besteht im einfachsten Fall aus zwei Elektroden und einer optisch aktiven organischen Schicht, die entweder aus kleinen Molekülen oder Polymeren bestehen kann. Oftmals werden OLEDs als Gast-Matrix System betrieben, bei dem die Matrix die Ladungsträger transportiert und die Exzitonen auf dem Gastmolekül strahlend rekombinieren. Ein solches System wurde auch in dieser Arbeit untersucht.

In Abb. 1.11 sind die grundlegenden Prozesse in einer OLED dargestellt. Zuerst werden Ladungsträger injiziert (1), die anschließend in der organischen Schicht transportiert werden (2). Positive und negative Ladungsträger können sich zu Exzitonen binden (3) und strahlend rekombinieren (4). Im Folgenden werden die einzelnen Schritte im Detail betrachtet.

### 1.3.1 Ladungsträgerinjektion und -transport

Die Ladungsträgerinjektion erfolgt aus den asymmetrischen Elektroden. Für die Lochinjektion werden Anodenmaterialien mit großen Austrittsarbeiten benötigt, wie z.B. ITO (Indium Zinnoxid) oder Gold. Für die Injektion der Elektronen dagegen Kathodenmaterialien mit geringen Austrittsarbeiten wie Calcium oder Barium. An der Grenzfläche zur Organik bilden sich durch die Differenz der Austrittsarbeiten der Elektrodenmaterialien und der HOMO/LUMO Niveaus der organischen Materialien Injektionsbarrieren  $\Phi_{B,e/h}$  die durch thermionische Injektion und Tunnelinjektion überwunden werden können, sich dabei aber nicht mehr ohmsch verhalten.

Bei der thermionischen Emission (auch Richardson-Schottky Emission) wird davon ausgegangen, dass ein Ladungsträger die Potentialbarriere überwinden kann, sobald er eine genügend hohe thermische Energie erreicht hat. Die Stromdichte wird dabei beschrieben

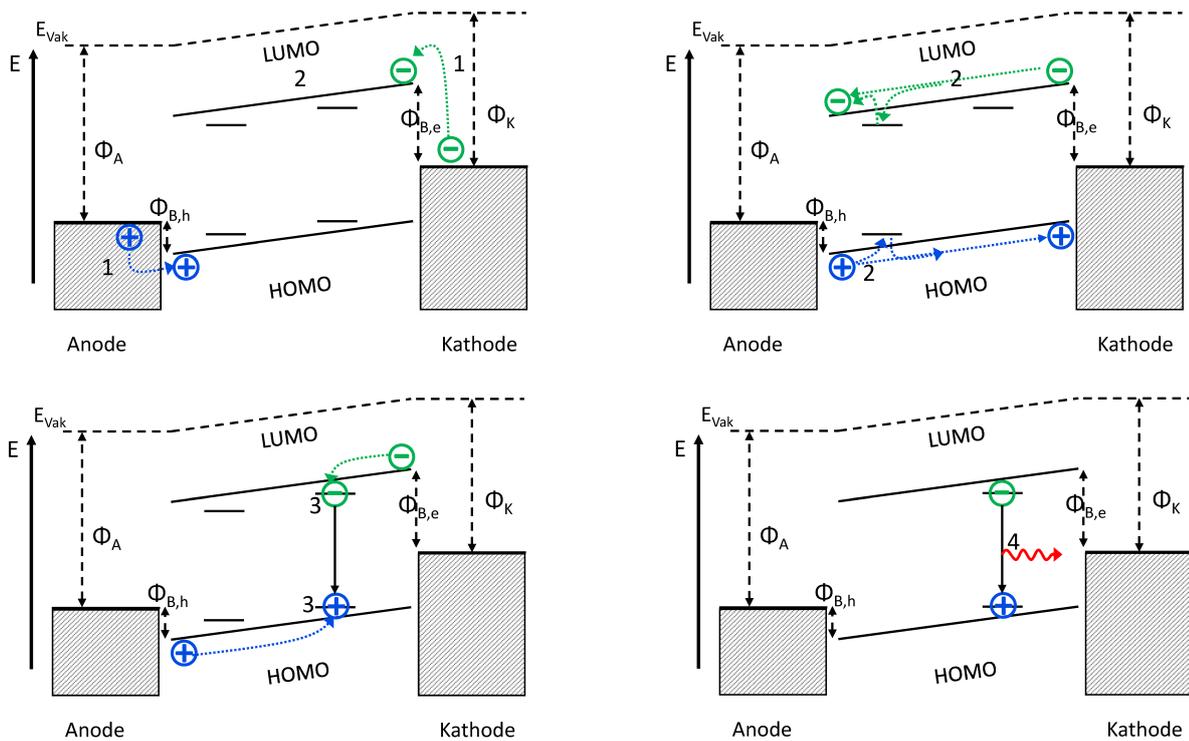


Abbildung 1.11: Funktionsweise einer organischen Leuchtdiode: Zuerst werden über die Elektroden Ladungsträger injiziert, welche die Injektionsbarriere  $\Phi_B$  überwinden müssen (1). Die Ladungsträger werden durch die organische Schicht transportiert (2), bis sie von einem entgegengesetzt geladenen Ladungsträger eingefangen werden (3) und einen gebundenen exzitonischen Zustand bilden. Wird dabei ein Singulett-Zustand gebildet, kann dieser schließlich direkt strahlend rekombinieren (4) (im Fall von Triplett-Emittern dementsprechend auch Triplett-Zustände).

durch [38]

$$j_{RS}(E) = A_R \cdot T^2 \cdot \exp \left[ - \frac{\Phi_B - \sqrt{\frac{e^3 E}{4\pi\epsilon\epsilon_0}}}{k_B T} \right], \quad (1.21)$$

mit der Temperatur  $T$ , der Boltzmann-Konstante  $k_B$ , der Elektronenladung  $e$  und der Richardson Konstante

$$A_R = \frac{4\pi e m_e k_B^2}{h^3}, \quad (1.22)$$

mit der Planck-Konstante  $h$  und der effektiven Masse  $m_e$ .

Die Tunnelinjektion wird mit dem Fowler-Nordheim-Modell beschrieben, bei dem die Ladungsträger durch eine dreiecksförmige Barriere der Energiedifferenz  $b$  tunneln können. Im Gegensatz zur thermionischen Emission ist hier die Stromdichte temperaturunabhängig:

$$j_{FN}(E) = B E^2 \exp \left[ - \frac{b}{E} \right] = \frac{e^3}{8\pi h \Phi_B} E^2 \exp \left[ - \frac{8\pi(2m_e)^{\frac{1}{2}} \Phi_B^{\frac{3}{2}}}{3heE} \right]. \quad (1.23)$$

Das Modell zur Beschreibung der Ladungsträgerinjektion durch eine kombinierte thermionische Emission und Fowler-Nordheim-Tunneln wurde für anorganische Halbleiter entwickelt und kann für organische Moleküle und Polymere wegen der kleineren mittleren freien Weglänge der Ladungsträger nicht ohne Weiteres angewendet werden. Die Unordnung insbesondere in amorphen organischen Halbleitern und der damit einhergehende Hüpftransport können für einen erhöhten Ladungsträgerrückfluss in die Elektroden sorgen und damit die Ladungsträgerinjektion begrenzen [39].

Ist der Stromfluss im Bauteil somit nicht injektionsbegrenzt, also kann ein Kontakt mehr Ladungsträger injizieren als intrinsisch vorhanden sind, können die Ströme raumladungsbegrenzt sein (SCLC, engl.: *space charge limited current*). Mit der feldunabhängigen Beweglichkeit  $\mu$  und ohne Fallenzustände wird die SCLS-Stromdichte durch die Mott-Gurney-Gleichung beschrieben [40]:

$$j_{SCLC} = \frac{9}{8} \epsilon \epsilon_0 \mu \frac{U^2}{d^3}, \quad (1.24)$$

mit dem Abstand der Elektroden  $d$ . Dieser auch als Child'sches Gesetz bezeichneter Ausdruck gibt für unipolaren Transport die maximal erreichbare Stromdichte  $j_{SCLC}$  bei gegebener Spannung  $U$  an. Fallenzustände im Halbleiter reduzieren diese maximal mögliche Stromdichte, was in obiger Gleichung durch Einführung eines Faktors  $\Theta = n/(n+n_t)$ , der das Dichteverhältnis freier Ladungsträger zu freien und getrappten Ladungsträgern beschreibt, berücksichtigt wird [39]. Bei diskret oder gaussverteilten Fallenzuständen ergibt

sich dann [41]:

$$j_{SCLC} = \frac{9}{8} \varepsilon \varepsilon_0 \Theta \mu \frac{U^2}{d^3}. \quad (1.25)$$

Die Abhängigkeit der Beweglichkeit von der elektrischen Feldstärke wird durch die Absenkung der Hopping-Transport-Barriere bei steigenden elektrischen Feldstärken verursacht und wird mit dem Poole-Frenkel-Gesetz ausgedrückt [42]:

$$\mu(E) = \mu_0 e^{\gamma \sqrt{E}}, \quad (1.26)$$

mit der Beweglichkeit  $\mu_0$  ohne äußeres elektrisches Feld und der Konstanten  $\gamma$ . Mit Hilfe von Gl. 1.25 ergibt sich dann die Stromdichte zu

$$j = \frac{9}{8} \varepsilon \varepsilon_0 \Theta \mu_0 e^{0,89\gamma \sqrt{E}} \frac{U^2}{d^3}. \quad (1.27)$$

Sind die Fallenzustände exponentiell verteilt, wird der Strom durch folgende Abhängigkeit beschrieben:

$$j_{TCLC} \propto \frac{U^{l+1}}{d^{2l+1}}. \quad (1.28)$$

Hier wird die Stromdichte durch Fallenzustände begrenzt (TCLC, engl.: *trap charge limited current*).  $l$  beschreibt das Verhältnis der Temperatur  $T$  zur charakteristischen Temperatur der Fallenzustände  $T_t$ .

### 1.3.2 Rekombination

Als nächster Schritt zur Lichtemission müssen die injizierten Ladungsträger gebundene Elektron-Loch-Paare bilden, die anschließend strahlend rekombinieren können. Dieser Vorgang wird in organischen Halbleitern durch das bimolekulare Langevin- und Thompson-Rekombinationsmodell beschrieben. Um ein gebundenes Elektron-Loch-Paar zu bilden, muss die Coulomb-Anziehung zwischen den Ladungsträgern größer sein als die thermische Energie [43]:

$$\frac{q^2}{4\pi \varepsilon_0 \varepsilon r_C} \geq k_B T, \quad (1.29)$$

mit dem Coulomb-Einfangradius  $r_C$ , der in organischen Materialien ( $\varepsilon \approx 3-4$ ) etwa 14 - 19 nm entspricht. Ist die mittlere freie Weglänge der einzelnen Ladungsträger  $l_{mfw}$  kleiner als der Einfangradius, d.h.  $l_{mfw} < r_C$ , so ist die Anwendung des Diffusions-limitierten Langevin-Modells gerechtfertigt. Ist  $r_C \ll l_{mfw}$ , erfolgt die Rekombination nach dem Thompson-Modell, das durch die zur Verfügung stehenden Phononenzustände beschränkt wird.

Aufgrund der Spin-Multiplizität entstehen zu 25% Singulett-Exzitonen und 75% Triplett-Exzitonen. Da die Triplett-Zustände nicht ohne Weiteres strahlend rekombinieren können, wird bei Singulett-Emitter basierten OLEDs die Effizienz  $\eta$  ohne Berücksichtigung von Triplett-Triplett-Annihilation (TTA) bereits auf 25% limitiert. Aus TTA Prozessen entstehen zu einem Viertel Singulett-Zustände und zu 75 % erneut Triplett-Zustände, wodurch die Limitierung der Effizienz auf bis zu 40 % angehoben werden kann [44]. Durch die Anwendung phosphoreszenter organischer Moleküle, bei denen auch Triplett-Zustände strahlend rekombinieren können, kann diese Einschränkung aufgehoben werden. Meistens beinhalten solche Moleküle Metallatome mit hoher Ordnungszahl  $Z$ , da die resultierende Spin-Bahn-Kopplung Übergänge zwischen Singulett- und Triplett-Zuständen ermöglicht (s. Abschnitt 1.1.3) [45] und ihre Stärke mit  $Z^4$  skaliert.

Eine weitere Möglichkeit die 25% Besetzungsbeschränkung der Singulett-Zustände zu umgehen, bilden sogenannte TADF Materialien (engl.: *thermally activated delayed fluorescence*, thermisch aktivierte verzögerte Fluoreszenz). Hierbei beträgt der Energieunterschied des ersten angeregten Singulett-Zustands und des ersten angeregten Triplett-Zustandes weniger als 100 meV, liegt also in etwa im Bereich der thermischen Energie bei Raumtemperatur [46]. So können Triplett-Zustände durch reverses *Intersystem-Crossing* (RISC) in den Singulett-Zustand wechseln und strahlend rekombinieren (s. Abb.1.3). In diesen Materialien werden also zunächst die unmittelbar gebildeten Singuletts rekombinieren (sofortige Fluoreszenz auf ns-Zeitskala). Das RISC sowie die darauf folgende strahlende Rekombination finden verzögert, auf entsprechend längeren Zeitskalen (verzögerte Fluoreszenz auf  $\mu$ s-Zeitskala) statt.

### 1.3.3 Lichtauskopplung

Auch wenn mit oben genannten Methoden die interne Quanteneffizienz  $\eta_{int}$  idealerweise auf 100% gesteigert werden kann, bleibt der Anteil der tatsächlich das Bauteil verlassenden Photonen gering. Die externe Quanteneffizienz setzt sich wie folgt zusammen [47]:

$$\eta_{ext} = \gamma \cdot \eta_{exz} \cdot \Phi_{PL} \cdot \eta_C, \quad (1.30)$$

hierbei bezeichnet  $\gamma$  den Ladungsträger-Balance Faktor, der den Anteil der Exzitonenformenden Ladungsträger angibt.  $\eta_{exz}$  ist der Anteil der Exzitonen, die strahlend rekombinieren können (25% für Singulett- und 100% für Triplett-Emitter) und  $\Phi_{PL}$  die intrinsische Quanteneffizienz für den strahlenden Zerfall des Emitters.  $\eta_C$  gibt schließlich die Effizienz der Lichtauskopplung aus dem Bauteil an. Im Modell der geometrischen Optik

beträgt die integrale Auskopplungseffizienz [48]:

$$\eta_C = \frac{1}{n^2}. \quad (1.31)$$

Mit dem Brechungsindex der organischen Schichten von  $n \approx 1,6 - 1,8$  ergibt sich, dass nur etwa 15-20% der emittierten Photonen ausgekoppelt werden können.

In Abb. 1.12 sind verschiedene auftretende Verlustmechanismen bei der Lichtauskopplung dargestellt. Photonen koppeln in Wellenleiter- oder Substratmoden und werden reabsorbiert oder an den Rändern des Bauteils ausgekoppelt [49]. Zudem können die emittierten Photonen Oberflächenplasmonen (s. Abschnitt 1.4.3) an der Kathoden/Organik- und an der Kathoden/Luft-Grenzfläche anregen [50], wobei die Kopplung an erste um etwa zwei Größenordnungen stärker ist [51]. Um eine strahlende Emission dieser SPP-Moden (engl.: *surface plasmon polariton*) zu erreichen, muss deren Energie durch die Metallschicht transportiert werden, was durch Mikrostrukturierung der Kathode erfolgen kann [52].

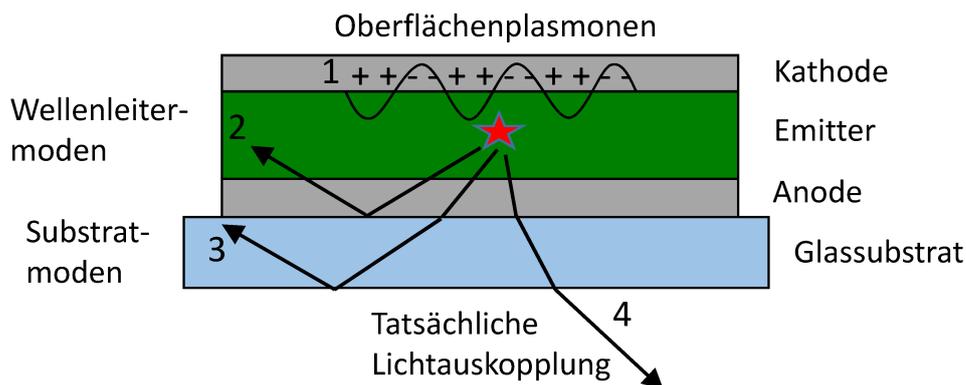


Abbildung 1.12: Verlustprozesse einer organischen Leuchtdiode (nach [11]): 1) Kopplung an Oberflächenplasmonen; 2) Wellenleitermoden; 3) Emission in Substratmoden; 4) tatsächliche Lichtauskopplung.

## 1.4 Plasmonen

Im folgenden werden nun die physikalischen Grundlagen von Oberflächenplasmonen beschrieben. Begonnen wird zunächst mit elektrodynamischen Grundlagen: den Maxwell-Gleichungen und dem Drude-Modell, sowie dessen Grenzen im Fall von Interbandübergängen. Anschließend werden unter Verwendung der Wellengleichung propagierende Oberflächenplasmonen sowie lokalisierte Oberflächenplasmonen beschrieben.

### 1.4.1 Elektrodynamische Grundlagen

Die Grundlage zum Verständnis von Plasmonen allgemein und lokalisierten Oberflächenplasmonen im Speziellen bilden die makroskopischen Maxwell-Gleichungen, welche die dielektrische Verschiebung  $\mathbf{D}$ , das elektrische Feld  $\mathbf{E}$ , die magnetische Flussdichte  $\mathbf{B}$  und die magnetische Feldstärke  $\mathbf{H}$  mit der externen Ladung  $\rho_{ext}$  und der externen Stromdichte  $\mathbf{j}_{ext}$  verknüpfen [53]:

$$\text{Gaußsches Gesetz: } \nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_{ext} \quad (1.32a)$$

$$\text{Gaußsches Gesetz für Magnetfelder: } \nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (1.32b)$$

$$\text{Induktionsgesetz: } \nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (1.32c)$$

$$\text{Durchflutungsgesetz: } \nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{j}_{ext} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}. \quad (1.32d)$$

In linearen, isotropen, nicht-magnetischen Medien gelten weiterhin folgende Beziehungen:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \mathbf{E} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (1.33a)$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mu \mathbf{H}, \quad (1.33b)$$

mit der elektrischen Feldkonstante  $\varepsilon_0$ , der elektrischen Permittivität  $\varepsilon$ , der magnetischen Feldkonstante  $\mu_0$  und der magnetischen Permeabilität  $\mu = 1$ . Die Polarisation  $\mathbf{P}$  und die elektrische Feldstärke  $\mathbf{E}$  sind verknüpft durch

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E} \quad (1.34)$$

mit der dielektrischen Suszeptibilität  $\chi = \varepsilon - 1$ . Im Allgemeinen ist die elektrische Permittivität  $\varepsilon = \varepsilon(\omega)$ , auch dielektrische Funktion genannt, frequenzabhängig und komplex:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega). \quad (1.35)$$

Mit dem komplexen Brechungsindex  $\tilde{n} = n + i\kappa$  ist sie verknüpft über folgende Relationen:

$$\tilde{n}(\omega) = \sqrt{\varepsilon(\omega)} \quad (1.36a)$$

$$\varepsilon_1(\omega) = n(\omega)^2 - \kappa(\omega)^2 \quad (1.36b)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2n(\omega)\kappa(\omega). \quad (1.36c)$$

Hierbei ist  $\kappa(\omega)$ , der frequenzabhängige Extinktionskoeffizient, ein Maß für die Absorption elektromagnetischer Strahlung in einem Medium.

## 1.4.2 Drude-Sommerfeld-Modell und Interbandübergänge

Im folgenden werden nun mit Hilfe der angesprochenen elektrodynamischen Grundlagen die Eigenschaften von propagierenden Oberflächenplasmonen hergeleitet. In einem freien Elektronengas kann die Bewegung der Elektronen mit der effektiven Masse  $m_e$ , verursacht durch ein äußeres elektrisches Feld  $\mathbf{E}$ , beschrieben werden durch

$$m_e\ddot{\mathbf{x}} + m\gamma\dot{\mathbf{x}} = -e\mathbf{E}. \quad (1.37)$$

$\gamma$  ist hierbei die effektive Dämpfung z.B. infolge von Elektronenstößen. Unter der Annahme einer harmonischen Zeitabhängigkeit des elektrischen Feldes ergibt sich die makroskopische Polarisation

$$\mathbf{P} = -ne\mathbf{x} = -\frac{ne^2}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)}\mathbf{E} \quad (1.38)$$

und daraus unter Berücksichtigung von Gleichung 1.33a die frequenzabhängige, komplexe dielektrische Funktion [54]

$$\varepsilon_{Drude}(\omega) = \varepsilon(\infty) - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (1.39)$$

mit der Volumenplasmafrequenz  $\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\varepsilon_0 m}}$ .

Obiger Ausdruck ist für Metalle zwar über einen großen Frequenzbereich gültig, für höhere Energien, die Interbandübergänge ermöglichen, weicht das Drude-Modell jedoch stark von den experimentell beobachteten Werten ab. Bei Edelmetallen wie Gold und Silber ist dies bereits im Bereich des sichtbaren Lichts der Fall (Abb. 1.13).

Um dies in der dielektrischen Funktion zu berücksichtigen, können Interbandübergänge durch ein klassisches Lorentzmodell mit oszillierenden, gebundenen Elektronen der effektiven Masse  $m$ , die sich von der Masse der oben behandelten freien Elektronen unterscheidet, und der Resonanzfrequenz  $\omega_0$  beschrieben werden:

$$m\ddot{\mathbf{x}} + m\gamma\dot{\mathbf{x}} + m\omega_0^2\mathbf{x} = -e\mathbf{E}. \quad (1.40)$$

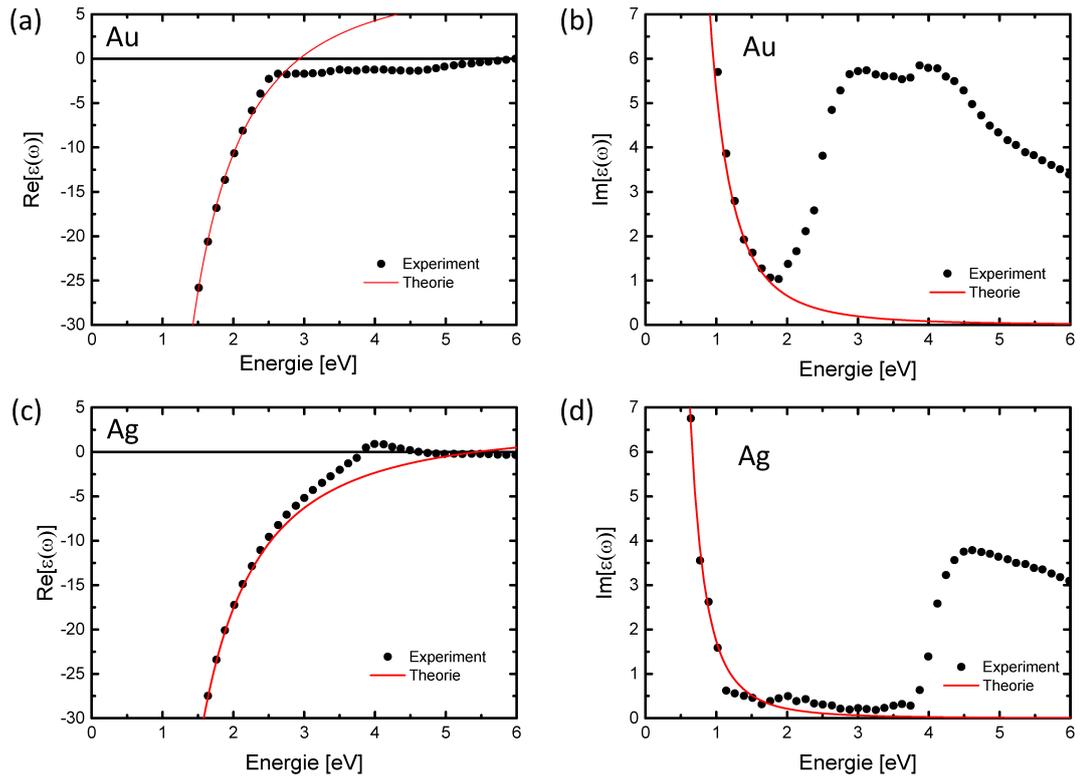


Abbildung 1.13: Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktionen von Gold (a,b) und Silber (c,d). Experimentelle Daten (schwarz) nach Johnson und Christy [55] und Fit der dielektrischen Funktion mit dem Modell des freien Elektronengases nach Gl. 1.39 (rot) mit  $\omega_p$  und  $\gamma$  für Gold und Silber aus [56, 57].

Mit dem gleichen Ansatz wie zuvor kann die dielektrische Funktion nun bestimmt werden zu

$$\varepsilon_{IB}(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{\tilde{\omega}_p^2}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega}. \quad (1.41)$$

Hier ist  $\tilde{\omega}_p = \sqrt{\frac{\tilde{n}e^2}{\varepsilon_0 m}}$  die entsprechende Plasmafrequenz mit der Dichte der gebundenen Elektronen  $\tilde{n}$ .

### 1.4.3 Propagierende Oberflächenplasmonen

Durch Kombination der Maxwellgleichungen 1.32c und 1.32d ergibt sich

$$\nabla \times \nabla \mathbf{E} = -\mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{D}}{\partial t^2}. \quad (1.42)$$

Ohne externe Ladung  $\rho$  und mit einem räumlich konstanten  $\varepsilon(r) = \varepsilon$ , sowie mit der harmonischen Zeitabhängigkeit  $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{r})e^{i\omega t}$  ergibt sich die Helmholtz Gleichung:

$$\nabla^2 \mathbf{E} + k_0^2 \varepsilon \mathbf{E} = 0 \quad (1.43)$$

mit dem Wellenvektor  $k_0 = \frac{\omega}{c}$  der propagierenden Oberflächenplasmonen (SPP). Für deren analytische Beschreibung reicht es aus, eine sich in x-Richtung ausbreitende Welle mit konstantem Feldbeitrag in y-Richtung zu betrachten, also  $\mathbf{E}(x, y, z) = \mathbf{E}(z)e^{ik_x x}$ . Somit wird obige Gleichung zu

$$\frac{\partial^2 \mathbf{E}(z)}{\partial z^2} + (k_0^2 \varepsilon - k_x^2) \mathbf{E} = 0. \quad (1.44)$$

Aus den Gleichungen 1.32c und 1.32d können die einzelnen Feldkomponenten für eine solche Welle bestimmt werden zu [54]:

$$\frac{\partial E_y}{\partial z} = -i\omega\mu_0 H_x \quad (1.45a)$$

$$\frac{\partial E_x}{\partial z} - ik_x E_z = i\omega\mu_0 H_y \quad (1.45b)$$

$$ik_x E_y = i\omega\mu_0 H_z \quad (1.45c)$$

$$\frac{\partial H_y}{\partial z} = i\omega\varepsilon_0 \varepsilon E_x \quad (1.45d)$$

$$\frac{\partial H_x}{\partial z} - ik_x H_z = -i\omega\varepsilon_0 \varepsilon E_y \quad (1.45e)$$

$$ik_x H_y = -i\omega\varepsilon_0\varepsilon E_z. \quad (1.45f)$$

SPPs breiten sich an der Grenzfläche zwischen einem Metall mit dielektrischer Funktion  $\varepsilon_1(\omega)$  und  $Re[\varepsilon_1] < 0$  (für  $z < 0$ ) und dem dielektrischen Medium (organischer Halbleiter), hier zuerst als nicht absorbierend, mit dielektrischer Konstante  $\varepsilon_2$  ( $z > 0$ ) angenommen, aus. Senkrecht zu dieser Grenzfläche fällt das elektrische Feld exponentiell ab, d.h. entlang der Oberflächennormalen bildet sich eine evaneszente Welle aus.

Unterschieden werden muss nun zwischen transversal elektrischen (TE oder s-Moden) und transversal magnetischen Moden (TM oder p-Moden), die zu unterschiedlichen Lösungen der vorherigen Gleichungen führen.

Für TE-Moden kann direkt gezeigt werden, dass keine Oberflächenmoden vorhanden sind [54]. Daher wird sich im folgenden den TM-Moden zugewandt. Im Bereich des Dielektrikums führt dies zu

$$H_y(z) = A_2 e^{ik_x x} e^{-k_2 z} \quad (1.46a)$$

$$E_x(z) = iA_2 \frac{1}{\omega\varepsilon_0\varepsilon_2} k_2 e^{ik_x x} e^{-k_2 z} \quad (1.46b)$$

$$E_z(z) = -A_1 \frac{k_x}{\omega\varepsilon_0\varepsilon_2} e^{ik_x x} e^{-k_2 z} \quad (1.46c)$$

und im Bereich des metallischen Mediums zu

$$H_y(z) = A_1 e^{ik_x x} e^{k_1 z} \quad (1.47a)$$

$$E_x(z) = -iA_1 \frac{1}{\omega\varepsilon_0\varepsilon_1} k_1 e^{ik_x x} e^{k_1 z} \quad (1.47b)$$

$$E_z(z) = -A_1 \frac{k_x}{\omega\varepsilon_0\varepsilon_1} e^{ik_x x} e^{k_1 z}. \quad (1.47c)$$

$k_{1,2}$  bezeichnen hier die  $k_z$  Wellenvektoren im jeweiligen Medium, der Kehrwert  $1/|k_{1,2}|$  beschreibt die Abklinglänge des elektrischen Feldes in diese Richtung. Aus der Stetigkeit von  $H_y$  und  $E_z$  an der Grenzfläche sowie der Wellengleichung folgt die Dispersionsrelation der SPPs:

$$k_x = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}}. \quad (1.48)$$

Wie in Abb. 1.14(a) ersichtlich wird, nähert sich die Kurve zu großen Wellenvektoren der Oberflächenplasmonenfrequenz

$$\omega_{sp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \varepsilon_2}}. \quad (1.49)$$

Es ist ebenso zu erkennen, dass die Dispersionskurve der Oberflächenplasmonen stets unterhalb der Lichtdispersionslinie in Luft verläuft. Daher ist eine direkte Anregung von Oberflächenplasmonen an einer solchen Grenzfläche nicht möglich. Die geläufigste Methode, um diese dennoch anzuregen, stellt die Verwendung eines Prismas dar. In der sogenannten Kretschmann Konfiguration wird eine Metallschicht auf ein Prisma aufgebracht (Abb. 1.14(b)). Die Anregung erfolgt durch einen Lichtstrahl, der an der Prisma/Metall-Grenzfläche totalreflektiert wird, und dem daraus entstehenden evaneszenten Feld auf der Metallseite. Das Oberflächenplasmon wird durch das evaneszente Feld jedoch an der Metall/Luft-Grenzfläche angeregt. Wie in Abb. 1.14 zu sehen ist, existiert nun ein Schnittpunkt zwischen der Dispersionsrelation des Oberflächenplasmons der Metall/Luft-Grenzfläche und der Dispersionslinie des Lichts im Prisma bei  $k_{x,res}$ . Somit ist eine Anregung des Oberflächenplasmons für Wellen dieses Wellenvektors möglich.

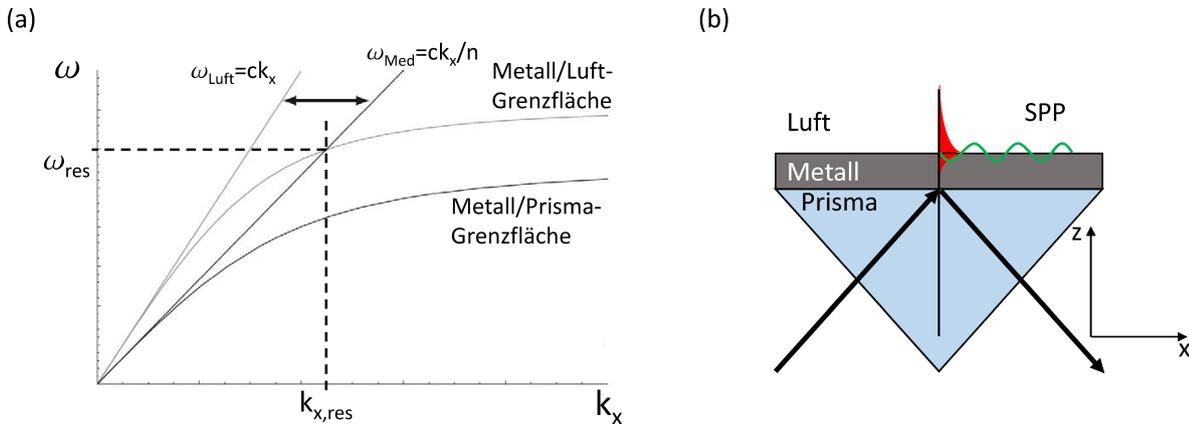


Abbildung 1.14: (a) Lichtdispersion in Luft und in einem Prisma, sowie SPP an Luft/Metall- und Metall/Prisma-Grenzfläche, modifiziert aus [54]. (b) Kretschmann Konfiguration zur Anregung von SPPs an einer Luft/Metall-Grenzfläche.

#### 1.4.4 Lokalisierte Oberflächenplasmonen

Im Gegensatz zu den propagierenden SPPs, die an planaren, quasi unendlich ausgedehnten Grenzflächen entstehen, existieren in nanostrukturierten Metallen auch lokalisierte

Oberflächenplasmonen (LSPs; engl.: *localized surface plasmons*). Um deren Beschreibung einfach zu gestalten, beschränkt sich die folgende Beschreibung auf eine quasi-statische Näherung. Das heißt, es wird vorausgesetzt, dass die Partikelgröße  $d$  kleiner als die Wellenlänge  $\lambda$  der einfallenden elektromagnetischen Strahlung ist. Zudem wird zunächst ein sphärisches Partikel mit dem Radius  $a$  in einer dielektrischen, nicht absorbierenden, isotropen Umgebung mit der Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon_m$  betrachtet. Das E-Feld soll in z-Richtung zeigen.

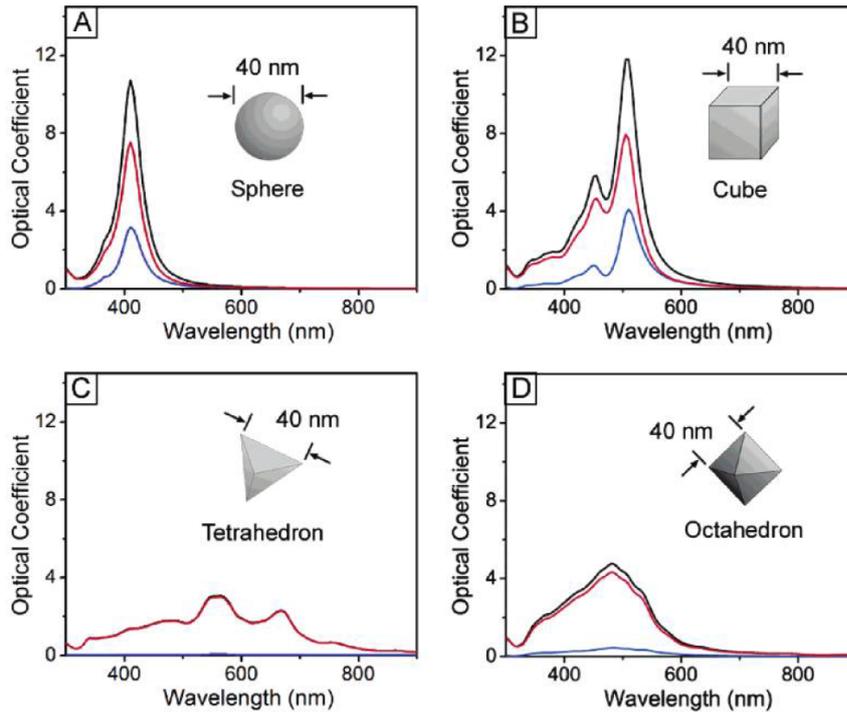


Abbildung 1.15: Extinktions- (schwarz), Absorptions- (rot) und Streukoeffizienten (blau) verschieden geformter Silbernanopartikel aus [58].

Die Lösung der Laplace-Gleichung des Potentials

$$\nabla^2\Phi = 0 \quad (1.50)$$

hat die allgemeine Form

$$\Phi(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} [A_l r^l + B_l r^{-(l+1)}] P_l(\cos \theta) \quad (1.51)$$

mit den Legendre-Polynomen  $l$ -ter Ordnung  $P_l(\cos \theta)$  und dem Winkel  $\theta$  zwischen der z-Achse und dem Positionsvektor  $\mathbf{r}$ . Unter der Berücksichtigung der Randbedingungen bei

$r = a$ , (Gleichheit der tangentialen E-Feld- und der normalen D-Feld-Komponente) ergibt sich für das innere und äußere Potential [59]

$$\Phi_{in} = -\frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} E_0 r \cos \theta \quad (1.52a)$$

$$\Phi_{out} = -E_0 r \cos \theta + \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} E_0 a^3 \frac{\cos \theta}{r^2}. \quad (1.52b)$$

$\Phi_{out}$  beschreibt hier die Überlagerung des eingestrahlenen Feldes  $\mathbf{E}_0$  mit dem eines Dipols  $\mathbf{p}$ , lokalisiert in der Mitte des Partikels:

$$\mathbf{p} = \varepsilon_0 \varepsilon_m \alpha \mathbf{E}_0 \quad (1.53)$$

mit der mikroskopischen Polarisierbarkeit  $\alpha$

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m}. \quad (1.54)$$

Diese wird maximal, wenn die Resonanzbedingung, auch Fröhlich-Bedingung genannt,

$$Re[\varepsilon(\omega)] = -2\varepsilon_m \quad (1.55)$$

erfüllt ist. Daraus wird ersichtlich, dass die Lage der LSP-Resonanz von der dielektrischen Funktion des Metalls  $\varepsilon(\omega)$  und der dielektrischen Konstante der Umgebung  $\varepsilon_m$  abhängig ist. Je größer  $\varepsilon_m$ , desto weiter verschiebt sich die Resonanz zu kleineren Energien [60]. Die Position der LSPR wird zudem von der Größe und Form des Nanopartikels beeinflusst [61, 62]. Dies ist nicht sofort aus Gl. 1.54 ersichtlich, jedoch wurde zu Beginn des Abschnittes darauf hingewiesen, dass diese analytische Lösung nur für sehr kleine, sphärische Partikel gilt. Je größer und je weniger sphärisch die Teilchen, desto mehr weicht die Lösung von obiger Gleichung ab. In Abb. 1.15 sind die LSPR verschieden geformter Silbernanopartikel dargestellt.

Das elektrische Feld innerhalb und außerhalb des Partikels kann schließlich mit  $\mathbf{E} = -\nabla\Phi$  aus Gl. 1.52 bestimmt werden:

$$\mathbf{E}_{in} = \frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \mathbf{E}_0 \quad (1.56a)$$

$$\mathbf{E}_{out} = \mathbf{E}_0 + \frac{3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{p}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m} \frac{1}{r^3}. \quad (1.56b)$$

$\alpha$  ist durch  $\mathbf{p}$  im Ausdruck für das elektrische Feld außerhalb des Partikels enthalten. Die Resonanz der Polarisierbarkeit führt also auch zu einer Erhöhung des elektrischen Feldes

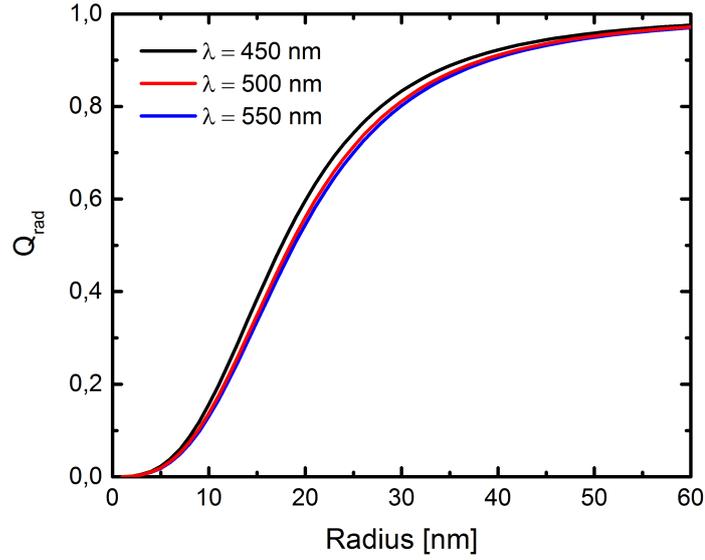


Abbildung 1.16: Streueffizienz  $Q_{rad}$  von Silbrenanosphären in Abhängigkeit von der Partikelgröße und der eingestrahlten Wellenlänge  $\lambda$ .

außerhalb des Partikels.

Das Resonanzverhalten beeinflusst zudem, wie sehr ein Partikel einfallendes Licht streut und absorbiert. Die Wirkungsquerschnitte der Streuung  $C_{Scat}$  und der Absorption  $C_{Abs}$  können aus dem Poynting-Vektor

$$\mathbf{S} = \mathbf{E} \times \mathbf{H} \quad (1.57)$$

hergeleitet werden zu [63]

$$C_{Scat} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2 = \frac{8\pi}{3} k^4 a^6 \left| \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right|^2 \quad (1.58a)$$

$$C_{Abs} = k \text{Im}[\alpha] = 4\pi k a^3 \text{Im} \left[ \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right]. \quad (1.58b)$$

In Abb. 1.16 ist der relative Anteil des Streuquerschnitts  $C_{Scat}$  am Extinktionsquerschnitt  $C_{Ext} = C_{Scat} + C_{Abs}$  dargestellt, also die Streueffizienz  $Q_{rad} = C_{scat}/C_{ext}$ . Dieser verdeutlicht, dass bei sehr kleinen Partikeln der Absorptionsanteil überwiegt, während mit steigender Partikelgröße der Streuanteil steigt.

### 1.4.5 Metallische Nanopartikel-Molekül-Wechselwirkungen

In diesem Abschnitt wird nun der Einfluss einer Antenne, wie sie z. B. durch ein metallisches Nanopartikel repräsentiert wird, auf die Übergangsraten eines Dipols, näherungsweise

se für z. B. ein organisches Molekül, betrachtet. Die Übergangsrates  $\Gamma$  eines zwei-Niveau-Emitters wird, wie in Abschnitt 1.1.3 bereits kurz angeführt, durch Fermis Goldene Regel beschrieben [59]:

$$\Gamma = \frac{\pi\omega}{3\hbar\varepsilon_0} |\langle g|\hat{\mathbf{p}}|e\rangle|^2 \rho(\mathbf{r}_0, \omega), \quad (1.59)$$

mit der Übergangsfrequenz  $\omega$ , dem Übergangsdipolmoment  $M_{eg} = |\langle g|\hat{\mathbf{p}}|e\rangle|$  zwischen angeregtem Zustand  $e$  und Grundzustand  $g$  sowie der lokalen Zustandsdichte der Photonen  $\rho$  (LDOS, engl.: *local density of states*). Letztere ist definiert als [64]:

$$\rho(\mathbf{r}_0, \omega) = \frac{2\omega}{\pi c^2} \text{Im}\{Tr[\overset{\leftrightarrow}{G}(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_0, \omega)]\}, \quad (1.60)$$

mit der Spur  $Tr$  der dyadischen Greenschen Funktion  $\overset{\leftrightarrow}{G}$ , die indirekt durch das elektrische Feld  $\mathbf{E}$  bestimmt ist [65]. Im Vakuum wird diese zu

$$\rho_0 = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \quad (1.61)$$

und ändert sich durch Anwesenheit einer Antenne.

Somit ist die Übergangswahrscheinlichkeit eines zwei-Niveau-Systems maßgeblich von der An- oder Abwesenheit der Antenne abhängig und skaliert proportional mit der Dichte der durch sie zur Verfügung gestellten Zustände (Purcell-Effekt) [66].

Ohne Antenne ist die intrinsische Strahlungseffizienz  $\eta_i$  eines Emitters:

$$\eta_i = \frac{P_{rad}^0}{P_{rad}^0 + P_{loss}^0} \quad (1.62)$$

mit der intrinsischen Verlustleistung  $P_{loss}^0$  und der abgestrahlten Leistung  $P_{rad}^0$ . In Anwesenheit einer Antenne führt obige Gleichung zu einer Strahlungseffizienz  $\varepsilon_{rad}$ :

$$\varepsilon_{rad} = \frac{P_{rad}}{P_{rad} + P_{loss}} = \frac{P_{rad}/P_{rad}^0}{P_{rad}/P_{rad}^0 + P_{A,loss}/P_{rad}^0 + [1 - \eta_i]/\eta_i}. \quad (1.63)$$

Hieran erkennt man, dass sich metallische Nanopartikel besonders positiv auf die Abstrahlungseffizienz auswirken, wenn die interne Quanteneffizienz des Emitters  $\eta_i$  klein ist. Bei bereits sehr effizienten Emitttern ( $\eta_i \approx 1$ ) führt die Anwesenheit einer Antenne hingegen eher zu einer Verschlechterung der Effizienz.

In Abb. 1.17 sind die wesentlichen Interaktionen zwischen metallischen Nanopartikeln und molekularen, dipoltragenden Anregungen (Exzitonen) dargestellt. In Teilabbildung (a) ist die Streuung der einfallender Strahlung am Partikel gezeigt. Diese erfolgt mit dem Streuquerschnitt  $C_{Scat}$  (Gl. 1.58a), ist also am effizientesten, wenn die Wellenlänge

des einfallenden Lichts der lokalisierten Plasmonenresonanz des Partikels entspricht. Die Streuung bewirkt in organischen Dünnschichtsolarzellen einen verlängerten optischen Weg der Photonen, was die Absorptionswahrscheinlichkeit und damit die Anzahl photogenerierter Exzitonen bzw. Ladungsträger erhöht.

In Teilabbildung (b) ist die Erhöhung des elektrischen Feldes in der direkten Umgebung des Partikels dargestellt. Die Felderhöhung kann einige Größenordnungen betragen und fällt innerhalb weniger Nanometer stark ab. Diese Erhöhung des elektromagnetischen Feldes kann auf zwei unterschiedliche Weisen genutzt werden. Wie oben beschrieben, führt die Anwesenheit eines Nanopartikels, und damit die Anwesenheit eines erhöhten elektromagnetischen Feldes, zur Erhöhung der Übergangsraten zwischen zwei Zuständen aufgrund der zusätzlichen Feldmoden. Die Felderhöhung ist in dem Spektralbereich am ausgeprägtesten, in dem sich auch die LSPR befindet. Stimmt diese spektral mit dem Übergang der Absorption überein, kann die Absorptionseffizienz erhöht werden, während die Emissionseffizienz bei Überlapp mit der Fluoreszenzwellenlänge erhöht wird. Erstes wird im Abschnitt zu den Solarzellen des Ergebnisteils dieser Arbeit (Kapitel 4) näher betrachtet, der zweite Effekt ist Grundlage der Ergebniskapitel zu den Nanokavitäten (Kapitel 5) und OLEDs (Kapitel 6).

In Abbildung 1.17(c) ist die direkte Ladungsträgerinjektion aus dem Metall in den Halbleiter infolge des Photoeffekts dargestellt und in Teilabbildung (d) schließlich das Quenching von Exzitonen an Metall/Halbleiter Grenzflächen (s. Abschnitt 1.1.5).

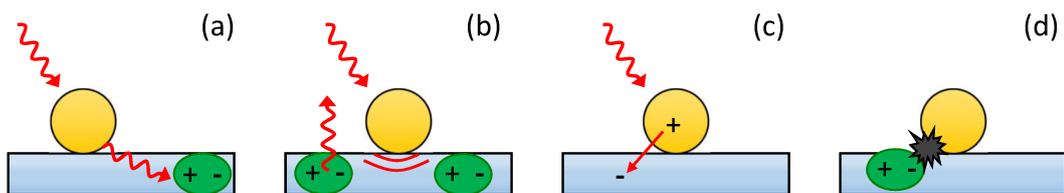


Abbildung 1.17: Zentrale Wechselwirkungen zwischen metallischen Nanopartikeln (gelbe Kugeln) und den exzitonischen Anregungen organischer Moleküle (grün) nach [65]: (a) Streuung der einfallenden Strahlung, (b) Erhöhung des elektromagnetischen Nahfelds, (c) direkte Ladungsträgerinjektion, (d) strahlunglose Rekombination (Quenching).

## 1.5 Finite Difference Time Domain Simulation

Zur Interpretation und Erklärung der experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit wurden komplementäre Simulationen der zu erwartenden Positionen der lokalisierten Oberflächenplasmonenresonanzen durchgeführt. Da die Simulationen nur eine qualitative Ergänzung zu den experimentellen Ergebnissen darstellen, werden an dieser Stelle nur die wichtigsten Grundlagen der verwendeten *Finite Difference Time Domain* (FDTD) Methode vorgestellt.

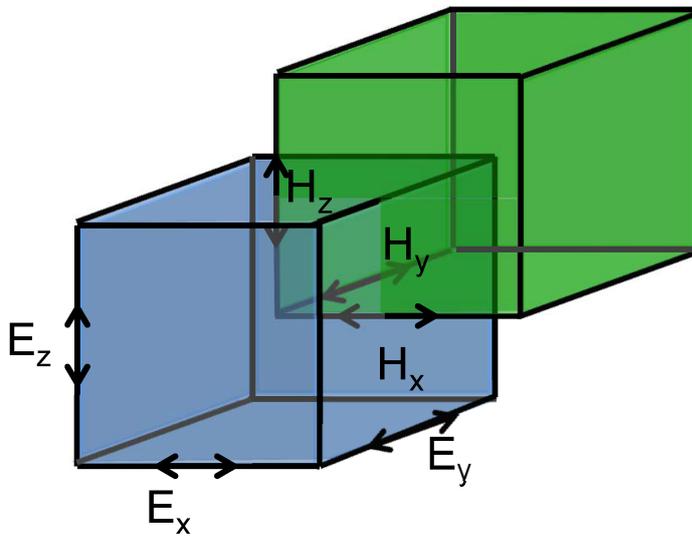


Abbildung 1.18: Schema der Yee-Zellen zur Bestimmung der  $\mathbf{E}$ - und  $\mathbf{H}$ -Feld Vektorkomponenten.

Das Prinzip des FDTD Algorithmus besteht in der schrittweisen räumlichen und zeitlichen Bestimmung der  $\mathbf{E}$ - und  $\mathbf{H}$ -Feldkomponenten aus den Maxwell-Gleichungen unter Verwendung eines *Leapfrog*-Verfahrens. Die Verwendung einer *time domain* Methode statt eines oftmals schnelleren *frequency domain* Ansatzes bietet den Vorteil, Breitbandsimulationen über einen großen Frequenzbereich in einer einzigen Simulation durchführen zu können [67]. Dies ist vor allem zur Bestimmung von Resonanzfrequenzen von Vorteil, deren Lage im Vorfeld noch nicht bekannt ist. Die räumliche Diskretisierung erfolgt unter Verwendung sogenannter Yee-Zellen (Abb. 1.18). Die jeweiligen Komponenten der  $\mathbf{E}$ -Felder (bzw.  $\mathbf{H}$ -Felder) werden aus den Werten des  $\mathbf{E}$ -Feldes (bzw.  $\mathbf{H}$ -Feldes) im vorherigen Zeitintervall und der Rotation des damit verknüpften  $\mathbf{H}$ -Feldes (bzw.  $\mathbf{E}$ -Feldes) bestimmt

[68]:

$$\mathbf{H}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \mathbf{H}\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) - \frac{\Delta t}{\mu} \nabla \times \mathbf{E}(t) \quad (1.64a)$$

$$\mathbf{E}(t + \Delta t) = \mathbf{E}(t) + \frac{\Delta t}{\varepsilon} \nabla \times \mathbf{H}\left(t + \frac{\delta t}{2}\right). \quad (1.64b)$$

Jeder Yee-Zelle kann eine dielektrische Funktion zugeordnet werden, so dass durch Aneinanderreihung ausreichend kleiner Yee-Zellen jede beliebige Struktur nachgebildet werden kann. Eine Ausnahme bilden hierbei runde Oberflächen, die durch die kubische Form der Zellen nicht perfekt nachgebildet werden können. Daher ist es notwendig die Qualität der Ergebnisse durch Simulation mit kleineren Simulationsmaschen zu überprüfen.

Die Simulationen in dieser Arbeit wurden mit der kommerziellen Software FDTD Solutions von Lumerical durchgeführt.



# Kapitel 2

## Materialien

In diesem Kapitel werden die wichtigsten Eigenschaften der verwendeten Materialien zusammengestellt. Besonderes Augenmerk ist auf die Energieniveaus sowie die Wachstumseigenschaften der organischen Halbleiter gelegt. Eine Zusammenstellung der Energieniveaus bietet Abb. 2.1, die Strukturen der einzelnen Moleküle sind in Abb. 2.2 dargestellt.

### 2.1 Elektrische Transportmaterialien

#### Indiumzinnoxid (ITO)

Als transparente Anode in den hergestellten organischen Solarzellen und Leuchtdioden wurde Indiumzinnoxid (ITO) verwendet. Es besteht aus einer Mischung aus Indiumoxid ( $\text{In}_2\text{O}_3$ , ca 90%) und Zinnoxid ( $\text{SnO}_2$ , ca 10%) und wurde mit einer Dicke von 100 nm auf ein Glassubstrat gesputtert. Je nach Zusammensetzung beträgt die optische Bandlücke zwischen 3,8 eV und 4,2 eV bei einer Transmission von etwa 90% im sichtbaren Bereich [69]. Die Austrittsarbeit beträgt etwa 4,7 eV, variiert aber je nach stöchiometrischer Zusammensetzung an der Oberfläche [70].

Die für die Solarzellenherstellung verwendeten Substrate wurden von Dr. S. Höhla am Institut für Bildschirmtechnik in Stuttgart hergestellt und weisen einen Flächenwiderstand von  $14,2 \Omega/\square$  auf [13]. Die ITO Substrate für die OLED Herstellung wurden von *Structures Probe, Inc* bezogen und weisen einen Flächenwiderstand von 70-100  $\Omega/\square$  auf.

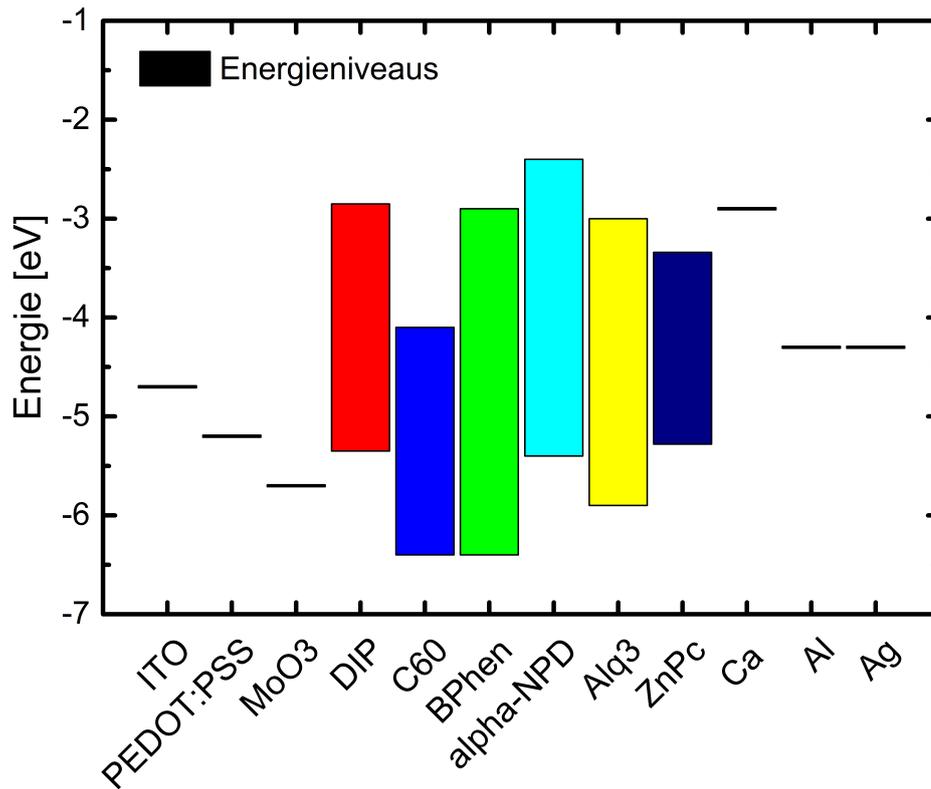


Abbildung 2.1: Energie-Niveaus der verwendeten organischen Halbleiter, Metalle und Oxide. Dargestellt sind die Austrittsarbeiten der Metalle und Oxide und die elektronischen Bandlücken der organischen Halbleiter.

## **PEDOT:PSS**

Die Polymermischung PEDOT:PSS (Poly(3,4-Ethylendioxythiophen):Poly-Styrensulfo-nat) ist das gebräuchlichste Material zur Lochleitung in organischen opto-elektronischen Bauteilen. Es kann aus wässriger Lösung mittels Spin-Coating auf das ITO-Substrat aufgebracht werden und glättet dadurch eine etwaige Rauigkeit des ITO. Der Nachteil dieses Materials liegt zum einen im wässrigen Lösungsmittel, das vor Aufbringen der weiteren Schichten durch Ausheizen entfernt werden muss. Zum anderen ist dies die einzige Schicht, die nicht im Vakuum verdampft wird, sondern flüssig prozessiert wird. Die PEDOT:PSS-Schicht dient auch der Blockierung des Elektronen- und Exzitonentransports zur Anode. Die Austrittsarbeit des hier verwendeten PEDOT:PSS der Marke CLEVIOS P VP AL 4083 von Heraeus beträgt 5,2 eV. Damit gleicht es die durch stöchiometrische Variation lokal unterschiedliche Austrittsarbeit des ITO aus und sorgt für gleichmäßigere und reproduzierbare Austrittsarbeiten.

## **N,N'-bis(1-Naphtyl)-1,1'Biphenyl-4,4''Diamin ( $\alpha$ -NPD)**

Zusätzlich zu PEDOT:PSS wurde in den organischen Leuchtdioden N,N'-bis(1-Naphtyl)-1,1'Biphenyl-4,4''Diamin ( $\alpha$ -NPD) als Lochleitermaterial verwendet. Die Strukturformel ist in Abb. 2.2(e) abgebildet. Die HOMO und LUMO Niveaus liegen bei 5,4 eV bzw. 2,4 eV [71]. Durch die energetische Lage wird so die Löcherinjektion in das HOMO des Alq<sub>3</sub> unterstützt. Auch die hohe Null-Feld-Lochbeweglichkeit von  $\mu_h = 5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  spricht für  $\alpha$ -NPD als Lochleiter [72]. Die Sublimationstemperatur beträgt unter Hochvakuum Bedingungen etwa 250°C, und die Dichte der Dünnschichten beträgt 1,22 g/cm<sup>3</sup>.  $\alpha$ -NPD wurde von Stephan Hirschmann (Universität Stuttgart) durch zweimalige Gradientensublimation aufgereinigt.

## **Bathophenanthrolin (BPhen)**

Zwischen die Absorberschicht und die Kathode organischer Solarzellen kann eine Exziton blockierende Schicht aus Bathophenanthrolin (BPhen) eingesetzt werden (Abb. 2.2(b)). Diese verhindert durch ihre hohe Bandlücke von 3,5 eV und HOMO bzw. LUMO Niveaus bei 6,4 eV bzw. 2,9 eV [73] ein Quenching der Exziton in der C<sub>60</sub> Schicht an der Metall/Organik-Grenzfläche. Zudem beugt es dem Eindringen von Silberatomen bei der thermischen Aufbringung der Kathode vor [74]. BPhen Schichten weisen eine Dichte von 1,24 g/cm<sup>3</sup> auf. Die Sublimationstemperatur unter Hochvakuum Bedingungen liegt

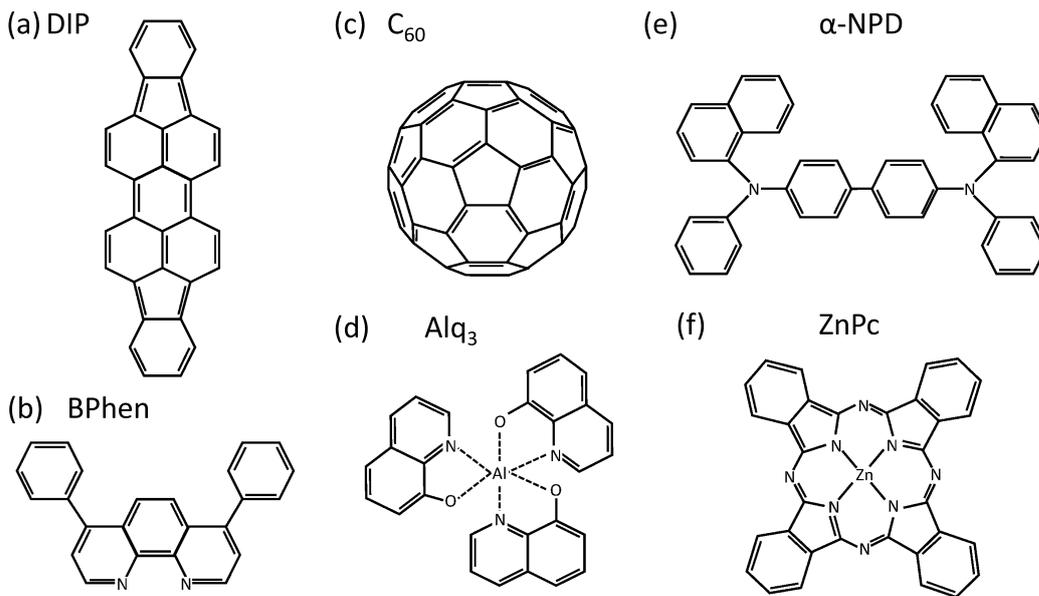


Abbildung 2.2: Strukturformeln der verwendeten kleinen Moleküle: (a) Diindenoperylen (DIP), (b) Bathophenanthrolin (BPhen), (c) Buckminsterfulleren C<sub>60</sub>, (d) Aluminiumtris(8-Hydroxychinolin) (Alq<sub>3</sub>), (e) N,N'-bis(1-Naphtyl)-1,1'-Biphenyl-4,4''-Diamin (α-NPD), (f) Zink Phthalocyanin (ZnPc).

bei etwa 220°C. Das hier verwendete BPhen wurde von Sigma-Aldrich bestellt und nicht weiter aufgereinigt.

## Silber

Als Kathodenmaterial der organischen Solarzellen wurde Silber verwendet. Wegen seiner hohen Leitfähigkeit von  $\sigma_{Ag} = 6 \cdot 10^5 \text{ S/cm}$  bei Raumtemperatur [75] wird Silber als Elektrode bevorzugt verwendet. Zudem bewirkt das hohe Reflexionsvermögen einen verlängerten optischen Weg der einfallenden Strahlung, was zu einer erhöhten Extinktion in den organischen Schichten der Solarzelle führt. Die Austrittsarbeit von Silber beträgt für hier vorliegende polykristalline Schichten 4,3 eV [76].

## Calcium (Ca), Aluminium (Al)

Für die hergestellten organischen Leuchtdioden wurden Calcium und Aluminium als Kathodenmaterialien verwendet. Da die Austrittsarbeit von 4,2 eV für die (111)-Ebene bzw. 4,4 eV für die (100)-Ebene [77] von Aluminium zu einer zu großen Energiebarriere zwischen der verwendeten Organik und der Kathode führen würde, wird eine dünne Calcium

Schicht eingefügt. Die Austrittsarbeit von Calcium ist mit 2,9 eV [78] deutlich geringer als die von Aluminium und führt zu einer verbesserten Elektroneninjektion in das LUMO des Alq<sub>3</sub>.

## 2.2 Aktive Absorber- und Emittermaterialien

### Diindenoperylen (DIP)

Als Donatormaterial in den organischen Dünnschichtsolarzellen wurde Diindenoperylen (DIP) verwendet. Die Moleküle dieses organischen Halbleiters bestehen aus einem Perylen-Gerüst, an dessen Naphthalin-Seiten jeweils eine Indenogruppe konjugiert ist (Abb. 2.2(a)). Die Abmessungen betragen 1,8 nm bzw. 0,7 nm für die lange bzw. kurze Molekülachse [79]. Beiden Achsen ist ein Dipolübergang zugeordnet (Abb. 2.3(c)): S(1;0-0) bei etwa 2,25 eV entlang der langen und S(2;0-0) bei etwa 3,4 eV entlang der kurzen Molekülachse [80].

Die elektronische Bandlücke von DIP beträgt etwa 2,5 eV, was zusammen mit dem Ionisierungspotential  $E_{HOMO}=5,35$  eV zu einer Elektronenaffinität von  $E_{LUMO}=2,85$  eV führt [81]. Die Elektronen- und Löcherbeweglichkeiten von DIP Dünnschichten wurden in organischen Feldeffekttransistoren bei Raumtemperatur zu  $\mu_e=0,1$  cm<sup>2</sup>/Vs und  $\mu_h=0,02$  cm<sup>2</sup>/Vs bestimmt [82].

Die Sublimationstemperatur von DIP beträgt im Hochvakuum etwa 300°C, und die Dichte der hergestellten Dünnschichten beträgt 1,35 g/cm<sup>3</sup> [83, 84]. Beim Aufwachsen von DIP mittels thermischer Verdampfung ist die Phase der resultierenden Schicht stark abhängig vom jeweiligen Substrat. So stehen die Moleküle auf schwach-wechselwirkenden Substraten wie Glas mit ihrer langen Achse entlang der Substratnormalen ( $\sigma$ -Phase, Abb. 2.3(a)), während die ersten ein bis zwei Monolagen liegend aufwachsen ( $\lambda$ -Phase, Abb. 2.3(b)), wenn die Wechselwirkung zwischen Substrat und Molekül größer wird als die intermolekulare Wechselwirkung [85]. Dies ist zum Beispiel auf Metalloberflächen der Fall und gilt auch für weitere organische Moleküle, wie z. B. das ebenfalls in dieser Arbeit verwendete Zink Phthalocyanin (ZnPc).

Der für Solarzellenanwendungen favorisierte S(1;0-0) Übergang steht damit auf schwach-wechselwirkenden Substraten fast senkrecht zum  $\mathbf{E}$ -Feldvektor des senkrecht zum Substrat einfallenden Lichts. DIP zeigt daher tendenziell ein großes Potenzial für eine Verbesserung der Absorptionseffizienz durch Streuung des einfallenden Lichtes an metallischen Nanopartikeln.

Für diese Arbeit wurde durch zweifache Gradientensublimation aufgereinigtes DIP von Stephan Hirschmann (Universität Stuttgart) verwendet.

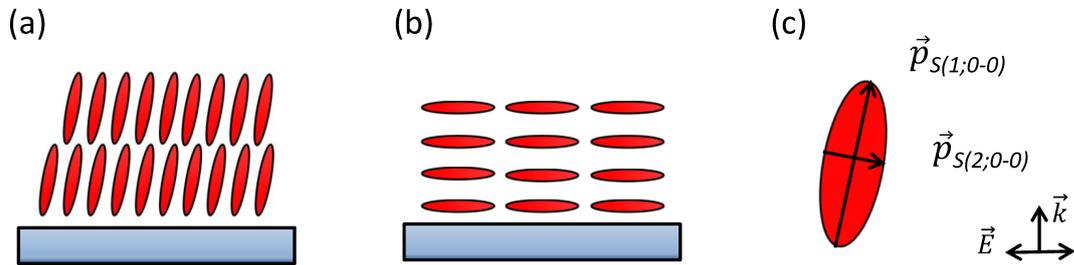


Abbildung 2.3: Lagenwachstum von DIP: (a) aufgerichtete Moleküle in der  $\sigma$ -Phase. (b) liegende Moleküle in der  $\lambda$ -Phase. (c) Orientierung der Dipolübergangsmomente des S1 und S2 Übergangs und Polarisation der einfallenden Strahlung in der  $\sigma$ -Phase.

### Buckminster-Fulleren ( $C_{60}$ )

In den in dieser Arbeit hergestellten Dünnschichtsolarzellen wurde als Akzeptormaterial das als Buckminster-Fulleren bekannte  $C_{60}$  verwendet (Abb. 2.2(c)). Es handelt sich hierbei um ein kugel- und käfigförmiges Molekül, bestehend aus 12 Kohlenstoffatom Fünfecken und 20 Sechsecken mit einem Durchmesser von 0,71 nm [86].  $C_{60}$  zeigt durch seine isotrope Molekülform anders als DIP keinen präferenziert orientierten Dipolübergang. Die Sublimationstemperatur von  $C_{60}$  liegt bei über  $400^\circ\text{C}$ , und die Dichte der aufgedampften Dünnschichten beträgt  $1,65 \text{ g/cm}^3$ . Die Lage seines HOMO- bzw. LUMO-Niveaus von 6,4 eV bzw. 4,1 eV führt zu einer Bandlücke von 2,3 eV. Es absorbiert wie DIP im sichtbaren Spektralbereich und kann so zur Generation von Exzitonen beitragen [87]. Als Elektronenakzeptormaterial bildet  $C_{60}$  mit diesem eine optimale Grenzfläche zur Trennung der erzeugten Exzitonen aus. Die Exzitonendiffusionslänge beträgt etwa 7,7 nm [88].

Die Elektronenbeweglichkeit in  $C_{60}$  bei Raumtemperatur ist mit  $\mu_e = 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  sehr hoch für einen organischen n-Halbleiter [89].

$C_{60}$  wurde von CreaPhys bezogen und ebenfalls durch zweifache Gradientensublimation von Stephan Hirschmann (Universität Stuttgart) aufgereinigt.

### Zinc Phthalocyanin (ZnPc)

Phthalocyanine sind makrozyklische Verbindungen, die vielfältige Anwendung als Farbstoffe finden. Das Zentrum des Moleküls, das im unsubstituierten Fall aus zwei Wasser-

stoffatomen besteht, kann durch verschiedene (Übergangs-)Metalle (Zn, Cu, Mg, Fe, etc.) besetzt werden, wodurch sich die energetischen und spektralen Eigenschaften ändern, die Grundstruktur aber annähernd erhalten bleibt [90]. Zudem können die Wasserstoffatome der Liganden durch Halogenatome ersetzt werden, was zu einer kontrollierten Verschiebung der HOMO und LUMO-Niveaus führt, während die Bandlücke und damit die spektralen Eigenschaften unverändert bleiben [91].

In dieser Arbeit findet speziell Zink Phthalocyanin (ZnPc, Abb. 2.2(f)) Anwendung in den untersuchten Nanokavitäten und als Emitter in Gast-Matrix-OLEDs. ZnPc wächst auf ITO mit einer triklinen Einheitszelle auf, der  $\alpha$ -Phase [92]. Die Sublimationstemperatur von ZnPc liegt im Vakuum bei über 400°C, und die Dichte der Dünnschichten beträgt 1,5 g/cm<sup>3</sup>. Die HOMO und LUMO Niveaus wurden auf Gold zu 5,28 eV bzw. 3,34 eV bestimmt [93], was zu einer Absorption im roten Spektralbereich bei etwa 600 nm führt. Die Exzitonendiffusionslänge beträgt 15 nm [94]. Die Löcherbeweglichkeit beträgt bei Raumtemperatur 0,02 cm<sup>2</sup>/Vs [95].

Auch die verwendeten Phthalocyanine wurden von Stephan Hirschmann (Universität Stuttgart) durch Gradientensublimation aufgereinigt.

### **Aluminium-tris(8-hydroxychinolin) (Alq<sub>3</sub>)**

Aluminium-tris(8-hydroxychinolin) (Alq<sub>3</sub>) ist ein weit verbreitetes Material für organische Leuchtdioden [39] und wurde auch hier als Matrixmaterial der OLEDs und der Nanokavitäten verwendet.

Alq<sub>3</sub> besteht aus drei 8-Hydroxyquinolinato Liganden, die an ein zentrales Al<sup>3+</sup> Ion gebunden sind (Abb. 2.2 (d)) und ist etwa 0,8 nm groß [96]. Es tritt in zwei verschiedenen Isomeren auf (meridional und facial), deren Verhältnis auch die resultierende Kristallstruktur bestimmt [97]. Das häufig für die Vakuumsublimation von Alq<sub>3</sub>-Dünnschichten verwendete gelbgrünliche Pulver besteht hauptsächlich aus  $\alpha$ -Alq<sub>3</sub> [97]. Die Morphologie der Dünnschichten hängt zudem von der Aufdampfprate ab. Bei einer Rate von 1,5 Å/s werden sehr glatte Schichten mit Oberflächenrauigkeiten von 1,1 nm erzielt [98]. Die Sublimationstemperatur von Alq<sub>3</sub> liegt bei etwa 280°C, und die Dichte der Dünnschichten beträgt 1,3 g/cm<sup>3</sup> [99].

Das HOMO bzw. LUMO Niveau von Alq<sub>3</sub> liegt bei etwa 5,8 eV bzw. 3,1 eV [100, 101]. Die Elektronenbeweglichkeit bei Raumtemperatur  $\mu_e$  wurde durch verschiedene Messmethoden auf  $2 \cdot 10^{-6}$  bis  $2 \cdot 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/Vs bestimmt [102]. Die entsprechende Löcherbeweglichkeit ist mit  $\mu_h \approx 10^{-8}$  bis  $10^{-9}$  cm<sup>2</sup>/Vs dagegen relativ klein [103].

Das verwendete Alq<sub>3</sub> wurde von Sigma-Aldrich bezogen und von Stephan Hirschmann (Universität Stuttgart) durch zweifache Gradientensublimation aufgereinigt.

## 2.3 Silber (Ag)

Neben der Anwendung als Kathodenmaterial in den organischen Dünnschichtsolarzellen wurde Silber auch als Material für die plasmonischen Nanopartikel gewählt. Wie in Abschnitt 1.4.4 erläutert, hängt die Position der lokalisierten Oberflächenplasmonenresonanz metallischer Nanopartikel unter anderem von der dielektrischen Funktion des verwendeten Materials ab. Gold und Silber zeigen beide LSPR im sichtbaren Bereich, wobei bei gleicher Form und Größe die LSPR von Gold gegenüber der von Silber rotverschoben auftritt. Durch die Polarisation der Umgebung bewirkt die Einbettung der Partikel in die organischen Schichten eine weitere Rotverschiebung, die im Fall von Gold so langwellig wird, dass kein Überlapp mit den Emissions- und Absorptionsspektren der jeweiligen verwendeten organischen Materialien mehr möglich ist. Da außerdem Silbernanopartikel weniger absorbieren als Goldnanopartikel, fiel, trotz besserer Stabilität von Gold gegenüber Oxidation, die Materialauswahl in allen drei Ergebniskapiteln dieser Arbeit auf Silber.

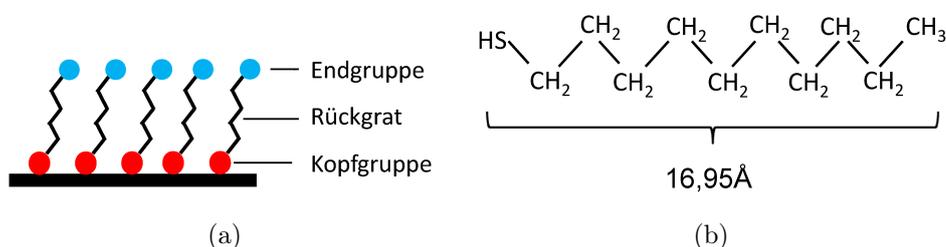


Abbildung 2.4: (a) SAM; (b) Decanthal.

## 2.4 Alkanthiole

Zur Verkapselung der Silbernanopartikel in den organischen Solarzellen wurden Alkanthiole verwendet. Diese bestehen aus einer HS-Kopfgruppe, einer Kette aus Alkylgruppen und einer funktionellen Endgruppe aus z.B. CH<sub>3</sub> (Abb. 2.4). Diese bilden auf Gold und Silber selbstorganisierte Monolagen (SAM; engl.: *self assembled monolayer*) aus, indem das

Schwefelatom der Thiol-Kopfgruppe via Chemisorption unter Abspaltung des Wasserstoffatoms an die Metalloberfläche bindet [104]. Da sowohl eine gute elektrische Isolierung der Nanopartikel gewährleistet werden soll, wegen des exponentiell abfallenden  $\mathbf{E}$ -Feldes im Umkreis des Partikels aber auch keine zu große Distanz zwischen diesem und dem aktiven organischen Material liegen soll, wurde in dieser Arbeit Decanthalol als monomolekulare Zwischenschicht mit einer Moleküllänge von 16,95 Å ausgewählt.



# Kapitel 3

## Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die verwendeten experimentellen Methoden und ihre zugrunde liegenden Prinzipien genauer vorgestellt. Zuerst wird auf die verschiedenen morphologischen Charakterisierungsmethoden eingegangen, wie Rasterkraftmikroskopie, Röntgenstrukturanalyse und elektronenmikroskopische Messmethoden. Anschließend werden die optischen Verfahren, neben der UV/VIS-Spektroskopie insbesondere der Aufbau zur konfokalen Photolumineszenzspektroskopie, näher erläutert.

### 3.1 Morphologische Charakterisierungsmethoden

#### 3.1.1 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Die Rasterkraftmikroskopie (engl.: *Atomic Force Microscopy*, AFM) ermöglicht die Untersuchung des zweidimensionalen Höhenprofils von Oberflächen. Zudem können Informationen über die Oberflächenrauigkeit und laterale Kristallitgrößen gewonnen werden.

Das Grundprinzip dieser Messmethode stellt eine Spitze mit möglichst kleinem Krümmungsradius am Ende eines Cantilevers dar, die über die Oberfläche einer Probe gerastert wird. Zwischen Probe und Spitze wirken sowohl die anziehende Van-der-Waals Kraft als auch abstoßende Kräfte beruhend auf dem Pauli-Prinzip und der Coulomb-Abstoßung der Atomkerne. Diese führen zu einer Auslenkung des Cantilevers in Abhängigkeit des Abstands zur Probe. Ein vom Cantilever auf eine Vierquadranten-Photodiode reflektierter, fokussierter Laserstrahl erzeugt auf dieser eine positionsabhängige Spannung, die mit dem Höhenprofil der Probe korreliert. Im Realfall wird allerdings eher durch Variation der z-Position der Probe der Abstand zwischen Probe und Spitze und damit die Spannung an

der Photodiode konstant gehalten (Abb. 3.1) [105].

In den in dieser Arbeit gezeigten Messungen wurde der sogenannte *tapping mode* verwendet, welcher vor allem bei weichen Materialien Anwendung findet. In diesem Modus wird die Spitze durch ein Piezoelement nahe ihrer Resonanzfrequenz betrieben. Während sie über die Probe rastert, ändert sich ihre Dämpfung, d.h. die Schwingungsamplitude und -frequenz mit dem Höhenprofil der Probe, die dann aber durch entsprechende Anpassung der z-Variablen konstant gehalten werden.

Für die Messungen in dieser Arbeit wurde ein Gerät der Firma Veeco und Cantilever (Veeco, Olympus) mit Federkonstanten von 26 N/m und Resonanzfrequenzen von etwa 300 kHz verwendet. Die Auswertung der Daten erfolgte mit der frei verfügbaren Software Gwyddion.

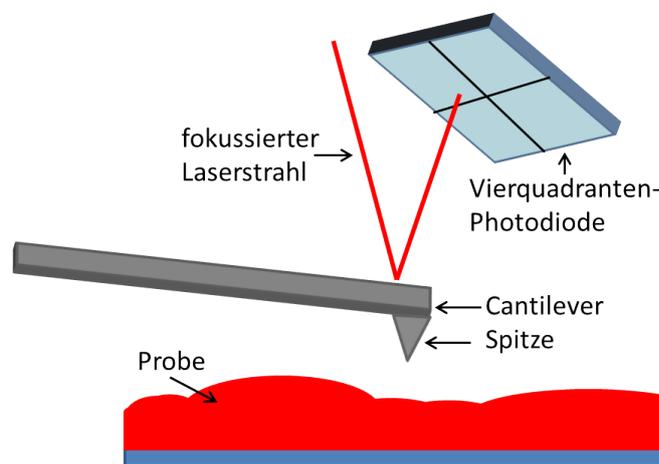


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau eines AFM Messplatzes mit Spitze, Cantilever, fokussiertem Laserstrahl und Vierquadrantendiode.

### 3.1.2 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Zur morphologischen Untersuchung der Kristallstruktur wurde in dieser Arbeit die Röntgendiffraktometrie (XRD) verwendet. Hierbei wird Röntgenstrahlung am Atomgitter der Probe gebeugt und winkelabhängig am Detektor erfasst. Dabei wird ausgenutzt, dass für jeden Gitterabstand  $d_{hkl}$  im Kristall ein Einfallswinkel  $\Theta$  existiert, bei dem der Wegunterschied von an verschiedenen Netzebenen gebeugten Röntgenstrahlen einem Vielfachen der Wellenlänge entspricht und somit konstruktive Interferenz auftritt, die durch einen sogenannten Bragg-Peak im Spektrum erkennbar ist. Dessen Position lässt sich mit Hilfe

der Bragg-Bedingung bestimmen:

$$2d_{hkl}\sin\Theta = n\lambda. \quad (3.1)$$

Durch Anpassung einer Gausskurve an den Peak kann aus dessen Position  $\Theta$  und Halbwertsbreite  $\Delta$  die Kristallithöhe  $h$  mittels der Scherrer-Formel bestimmt werden:

$$h = \frac{K\lambda}{\cos\Theta\sqrt{\Delta^2 - b^2}}. \quad (3.2)$$

Dabei ist  $\lambda$  die Wellenlänge der Röntgenquelle, die im Falle der  $K_{\alpha 1}$  Linie einer, wie in dieser Arbeit verwendeten Kupferanode 1,5406 Å beträgt;  $b$  bezeichnet die instrumentelle Verbreiterung, die für das verwendete Gerät 0,07° beträgt. Der Formfaktor  $K$  ist abhängig von der Kristallitform und der Verteilung der Kristallitgrößen [106].

Die Messungen in dieser Arbeit wurden mit einem XRD 3003 T/T der Firma GE Inspection Technologies in der Bragg-Brentano Anordnung ( $\Theta$ - $2\Theta$ -Scan) durchgeführt. Hierbei wird die Röntgenquelle um den Winkel  $\Theta$  zur Probenoberfläche gedreht, während der Detektor gleichzeitig um den Winkel  $2\Theta$  gedreht wird.

## 3.2 Optische Charakterisierungsmethoden

### 3.2.1 UV/VIS-Spektroskopie

Mit der UV/VIS-Spektroskopie können die Transmission und Reflexion und daraus die Absorption einer Probe bestimmt werden. Grundsätzlich kann die Messung auf zwei Arten erfolgen: Entweder man schickt weißes Licht auf die Probe, und das reflektierte bzw. transmittierte Licht wird danach durch ein Spektrometer wellenlängenabhängig erfasst, oder man sendet das Licht zuerst durch ein Spektrometer und somit monochromatisches Licht auf die Probe. In dieser Arbeit wurde hierzu ein Gerät der Firma Jasco (Spektralphotometer V-650) mit Ulbrichtkugel verwendet, das die zweite Methode verwendet. Bei der Messung wird abwechselnd das Signal des Messstrahls und eines Referenzstrahls detektiert und zueinander in Relation gesetzt. Durch die Messung der Transmission  $T$  und der Reflexion  $R$  kann die Absorption  $A$  bestimmt werden durch:

$$A = 1 - T - R. \quad (3.3)$$

### 3.2.2 Konfokalmikroskopische Photolumineszenzmessung

Die Photolumineszenzmessungen wurden größtenteils an einem Messplatz zur Konfokalmikroskopie durchgeführt (Abb. 3.2). Hierbei wird ein Laserstrahl der Wellenlänge 638 nm (Laserdiode, Thorlabs) durch mehrere Spiegel und einen 90/10 Strahlteiler in ein Ölimmersionsobjektiv (NA = 1,49, 100XOTIRF Olympus) gelenkt. Durch dieses kann die Spotgröße  $\Delta x$  des Laserstrahls auf der Probe zu minimal

$$\Delta x = 0,61 \frac{\lambda}{NA} \quad (3.4)$$

fokussiert werden [59]. Die Probe wird auf einem in x,y,z-Richtung beweglichen piezoelektrischen Tisch (nPoint) befestigt, der das Rastern über die Probenoberfläche und ein genaues Einstellen der Fokusebene erlaubt. Das emittierte Licht der Probe wird anschließend durch ein Pinhole (35  $\mu\text{m}$  bzw. 75  $\mu\text{m}$ ) geleitet. Dieses sorgt dafür, dass nur Licht aus der Fokusebene des Objektivs den Detektor erreicht. Somit wird diffuse Hintergrundstrahlung reduziert und das Signal/Rausch-Verhältnis verbessert. Als Detektor stand zum einen eine APD (engl.: *Avalanche Photodiode*) der Firma Laser Components GmbH (Count-100C-FC) zur Verfügung, mit der zweidimensionale Karten der Probenphotolumineszenz erstellt werden konnten. Zum anderen war es möglich, mit einer CCD Kamera (Pixis, Princeton Instruments) und einem Spektrometer (Acton SP2300, Princeton Instruments) die wellenlängenabhängige Photolumineszenz zu bestimmen.

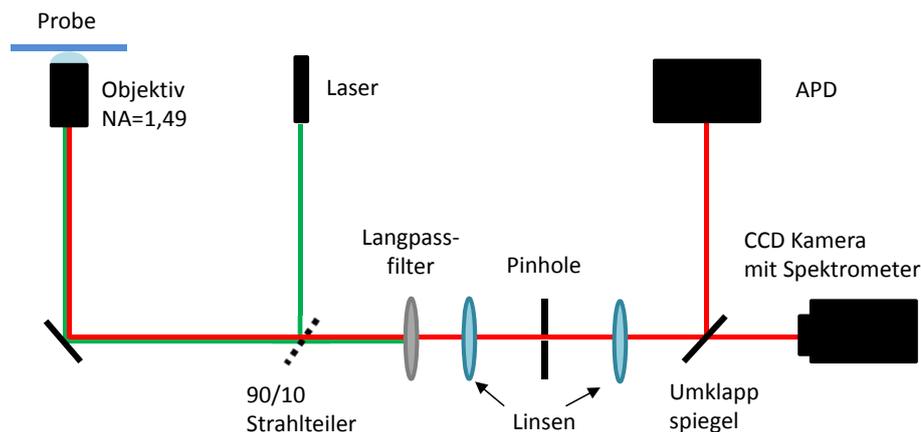


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau des Konfokal-Photolumineszenz Messplatzes.

### 3.2.3 Zeitkorrelierte Einzelphotonenzählung

Zur Bestimmung der Lebenszeit der optischen Anregungen wurde die Methode der zeitkorrelierten Photonenzählung (engl.: *time correlated single photon counting*, TCSPC) gewählt. Hierbei wird die optisch aktive Schicht mit einem Laserpuls bei schwacher Intensität so angeregt, dass nicht mehr als ein Photon pro Puls den Detektor erreicht. Da die APD stets nur das erste Photon nach jedem Puls registriert, würden weitere langlebigere Zustände nicht detektiert werden und die zeitliche Verteilung der Ereignisse künstlich zu kürzeren Lebensdauern hin verschieben. Durch zeitliche Korrelation des Laserpulses und der Ankunft des emittierten Photons am Detektor, sowie Aufaddieren mehrerer Pulse entsteht ein Histogramm. Dieses entspricht einer Faltung der Instrument Antwortfunktion (engl.: *Instrument Response Function*) mit einer oder mehreren Exponentialfunktionen der Form  $\exp(-\frac{t}{\tau})$ . In den Messungen dieser Arbeit wurden ein Weißlichtlaser SuperK Extreme der Firma NKT Photonics und das TCSPC-Modul PicoHarp 300 von PicoQuant verwendet.

## 3.3 Opto-Elektronische Messmethoden

### 3.3.1 Messung der $j(U)$ -Kennlinien und EQE der organischen Solarzellen

Die Messung der  $j(U)$ -Kennlinien sowie der externen Quanteneffizienz der organischen Solarzellen erfolgte *in-situ* nach der Probenherstellung in einem, aus mehreren durch Schleusen miteinander verbundenen Vakuumkammern.

#### $j(U)$ -Kennlinien

Zur Messung der Hell- und Dunkel-  $j(U)$ -Kennlinien wird die Probe ohne und mit Beleuchtung durch einen 300 W LOT Oriel LS0306 Sonnensimulator ( $100 \text{ mW/cm}^2$ , AM1,5 G) in einem Spannungsbereich zwischen  $-0,5 \text{ V}$  und  $1,5 \text{ V}$  betrieben und der resultierende Strom gemessen.

## Messung der externen Quanteneffizienz

Die externe Quanteneffizienz (EQE) spiegelt den wellenlängenabhängigen Beitrag zur Photostromdichte  $j_{ph}$  wider. Sie wird bestimmt durch das Verhältnis der extrahierten Ladung und der eingestrahnten Lichtleistung  $P_{Licht}$  bei einer gegebenen Wellenlänge  $\lambda$ :

$$EQE(\lambda) = \frac{j_{ph}(\lambda)/q}{P_{Licht}(\lambda)/h\nu}, \quad (3.5)$$

mit der Elementarladung  $q$ , der Planck-Konstanten  $h$  und der Frequenz der eingehenden Strahlung  $\nu$ . Hierzu wurde eine Xenon-Bogenlampe (Osram 150 W/4 Suprasil) verwendet, deren Licht durch einen Monochromator (260 Cornerstone, Newport) aufgespalten und auf die Probe gelenkt wird. Die Lichtleistung beträgt bei diesem Messverfahren nur etwa  $0,02 \text{ mW/cm}^2$ , ist also viel geringer als in den  $j(U)$ -Kennlinienmessungen. Mit Hilfe einer Siliziumreferenzzelle ist es möglich, die spektralen und lokalen Schwankungen der Strahlungsintensität zu bestimmen und in der Auswertung der experimentellen Daten zu berücksichtigen.

### 3.3.2 Messung der $j(U)$ -Kennlinien der organischen Leuchtdioden

Die Messung der  $j(U)$ -Kennlinien der OLEDs erfolgte mit einem Parameteranalysator der Firma Agilent Technologies (4155C). Es war zudem möglich, die CCD Kamera des Konfokalphotolumineszenzmesplatzes zu triggern und so kombinierte  $j(U)$ -Kennlinien und Elektrolumineszenzspektren aufzuzeichnen.

# Kapitel 4

## Funktionalisierte Silbernanopartikel in organischen Solarzellen

Im ersten Ergebnisteil dieser Arbeit wird der Einfluss von Silbernanopartikeln auf die optischen und opto-elektronischen Eigenschaften von organischen Dünnschichtsolarzellen untersucht. Aufgrund seiner großen Exzitonendiffusionslänge von etwa 60 nm [107] verspricht der organische Halbleiter Diindenoperylen (DIP) eine gute Wahl für molekulare Dünnschichtsolarzellen zu sein. Wie jedoch bereits in Abschnitt 2.2 dargestellt, steht das Übergangsdipolmoment des S1 Übergangs in molekularen Schichten ungünstig gegenüber dem einfallenden  $\mathbf{E}$ -Feldvektor. Daher ist die intrinsische hohe Absorptivität von DIP aufgrund des Wachstums in der  $\sigma$ -Phase signifikant verringert.

Der Einsatz von Silbernanopartikeln in DIP/C<sub>60</sub>-Bilagensolarzellen wurde bereits in einer vorangegangenen Arbeit untersucht [8]. Es wurde festgestellt, dass die Absorption zwar teilweise erhöht werden kann, die resultierende Stromdichte allerdings abnimmt. Als Ursache wurde unter anderem ein Quenching an der Metall/Organik-Grenzfläche vermutet. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Silbernanopartikel der gleichen Form und Größe mit einem SAM (*self assembled monolayer*) aus Decanthiol funktionalisiert mit dem Ziel, das Quenching zu reduzieren. Hierzu wurden zunächst die kubischen Silbernanopartikel synthetisiert, in einem Flüssigprozess mit SAMs beschichtet und schließlich in die Solarzellen implementiert. Der Effekt der Partikel auf die Absorption, sowie auf die externe Quanteneffizienz und die IV-Kennlinien wurde untersucht.

## 4.1 Probenherstellung

### 4.1.1 Synthese und Verkapselung der Silbernanopartikel

Zur Herstellung der verwendeten Silbernanopartikel wird eine Polyolsynthese angewendet [61]. Hierbei wirkt Ethylenglykol (EG) als Reduktions- und Lösungsmittel und Silbertrifluoroacetat ( $\text{CF}_3\text{COOAg}$ ) als Precursor. Zur Beschleunigung der Reduktion und Initiierung spontaner Übersättigung wird Natriumhydrogensulfid ( $\text{NaSH}$ ) verwendet, das zunächst  $\text{AgS}$  bildet, welches wiederum beschleunigend auf die Reduktion wirkt. Die Zahl eventuell entstehender Zwilling- oder Mehrlingskristalle wird durch Zugabe von Salzsäure ( $\text{HCl}$ ), die bevorzugt an Korngrenzen ätzt, verringert. Da die Kristallisationskeime grundsätzlich Oktaeder bilden würden, weil für diese Form die Oberflächenenergie am geringsten ist, wird zur Bildung der gewünschten kubischen Partikel Poly(vinylpyrrolidon) (PVP) hinzugefügt. Dieses wirkt als *capping agent*, indem es bevorzugt an die  $\{100\}$  Ebenen bindet und somit dafür sorgt, dass sich weitere Silberatome an den übrigen Flächen anlagern und zu einem kubischen Wachstum führen.

Zunächst werden 5 ml EG in einem Rundkolben mittels Ölbad und Temperaturcontroller (Eurotherm 91e) auf  $150\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach Erreichen thermischer Stabilität werden 0,06ml einer 3mM Lösung  $\text{NaSH}$  in EG dazu gegeben. Zwei Minuten später folgen 0,5 ml einer 3mM  $\text{HCl}$  in EG Lösung und 1,25 ml einer 20mg/ml PVP in EG Lösung. Weitere zwei Minuten später werden 0,4 ml einer 282mM  $\text{CF}_3\text{COOAg}$  Verbindung, in EG gelöst, hinzugefügt. Nach 30 Minuten wird die Reaktion durch Zufügen von Aceton in einem Eisbad gestoppt. Die entstandene Lösung wird zweimal bei 4000 rpm zentrifugiert und dabei mit Wasser gewaschen. Abschließend werden die entstandenen Partikel in reinem Ethanol aufbewahrt. In Abb. 4.2 sind TEM-Aufnahmen der so synthetisierten, unverkapselten Silbernanopartikel dargestellt.

Die Verkapselung der Silbernanopartikel erfolgte mit SAMs bestehend aus Decanthal ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{SH}$ ). Hierzu wurden jeweils 20  $\mu\text{l}$  der Verbindung zu 1,5 ml Partikel-Ethanol-Lösung hinzugefügt und über Nacht stehen gelassen, um den Decanthal-Molekülen genug Zeit zur Bildung einer Monolage zu geben. Anschließend wurden die Partikel mehrmals mittels Zentrifuge mit Ethanol gewaschen, um Thiolreste zu entfernen.

## 4.1.2 Herstellung der Solarzellen

Für die Präparation der organischen Dünnschicht solarzellen wurden zunächst ITO Glas-substrate je 20 Minuten in Aceton und Isopropanol im Ultraschallbad gereinigt. Anschließend wird das leitfähige PEDOT:PSS bei 3000 rpm mit einem *Spin Coater* aufgeschleudert. Bei Solarzellen mit Silbernanopartikeln wurden diese zuvor im PEDOT:PSS gelöst und befinden sich somit in dieser Schicht. Die Substrate werden 20 Minuten bei 130 °C auf einer Heizplatte ausgeheizt, um vorhandenes Wasser im PEDOT:PSS aus der Schicht zu entfernen. Die Aufbringung aller weiteren Schichten erfolgt *in situ* in einem Vakuumkam-mernsystem. Die aktiven Schichten DIP (30 nm) und C<sub>60</sub> (35 nm), sowie die Exzitonen blockierende Lage aus 5 nm BPhen werden bei einem Basisdruck von 10<sup>-9</sup> mbar mit Raten von etwa 2 nm/min aufgedampft. Nach dem Transfer in eine zweite Verdampferkammer werden als Kathode 60 nm Silber aufgebracht. Die Schichtdicken werden bei allen Lagen während des Wachstums mittels Schwingquarz überprüft.

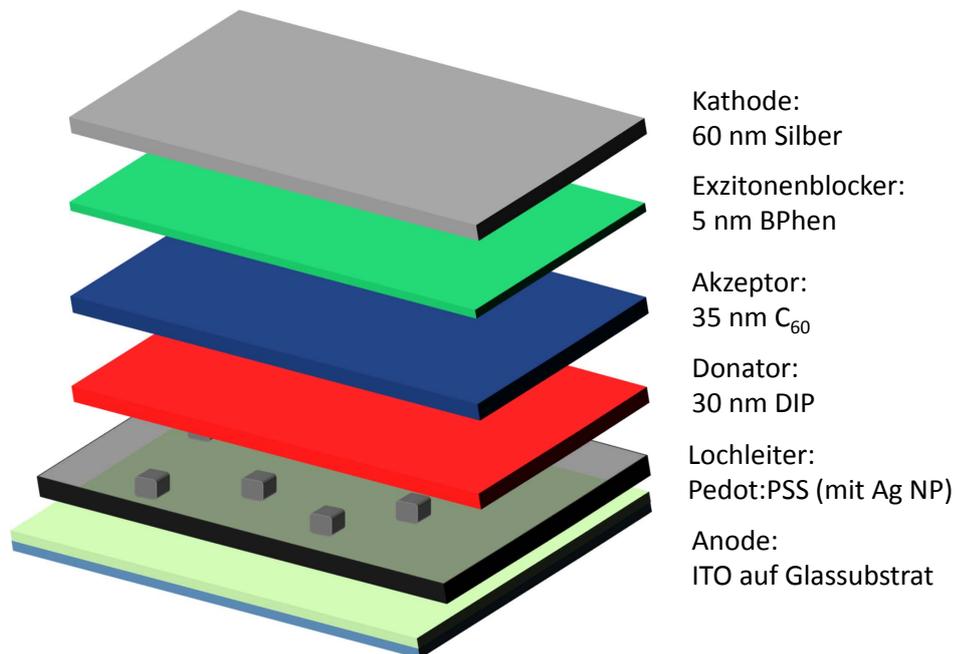


Abbildung 4.1: Probengeometrie der Solarzellen.

## 4.2 Eigenschaften der Silbernanopartikel

### 4.2.1 Transmissionselektronenmikroskopie

In Abb. 4.2 sind Transmissionselektronenmikroskop-(TEM-) Aufnahmen von den hergestellten Silbernanopartikeln zu sehen. Diese Aufnahmen zeigen Nanopartikel, die bereits während meiner Diplomarbeit hergestellt wurden [8]. Zur Illustration der Form und atomaren Struktur der Nanopartikel sind sie hier nochmals dargestellt. Die Rezeptur der Synthese wurde in dieser Arbeit nicht verändert, und da in der vorangegangenen Arbeit, die den Einfluss variierender Parameter auf Größe und Gestalt der Partikel untersuchte, nur eine geringe Varianz der entstehenden Partikelformen bei gleichbleibenden Bedingungen festgestellt wurde, ist davon auszugehen, dass die anschließend synthetisierten Nanopartikel große Ähnlichkeit zu den dargestellten haben.

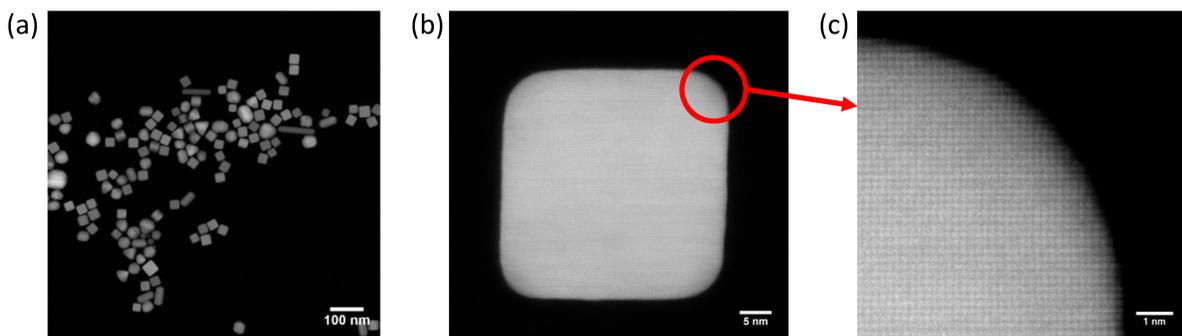


Abbildung 4.2: (a) Repräsentative Auswahl an synthetisierten Silbernanopartikeln. (b) Einzelner Silbernanowürfel und (c) dessen Vergrößerung zur Sichtbarmachung der atomaren Anordnung [8].

Teilabbildung 4.2(a) zeigt, dass eine große Variation an Nanopartikeln hergestellt wurden. Neben den gewünschten, kubischen Partikeln entstehen während der Synthese auch Stäbe, Kugeln und orthorombische Partikel. In Teilabbildungen (b) und (c) ist der Einkristallcharakter der Nanopartikel gut erkennbar. Der Eckradius der kubischen Partikel aus dieser Synthese liegt bei 5 nm, andere Synthesen ergaben kubische Partikel gleicher Größe mit Eckradien von 10 nm.

Die TEM Aufnahmen wurden in Zusammenarbeit mit Nadeshda Tarakina (Experimentelle Physik 3, Universität Würzburg) angefertigt.

## 4.2.2 Absorption

In Abbildung 4.3(a) ist die normierte Absorption der in Ethanol gelösten Nanopartikel aus Abb. 4.2, bestimmt aus einer UV/VIS Transmissions- und Reflexionsmessung, dargestellt (rote Linie). Die mittels FDTD simulierten Streuquerschnitte von sphärischen (durchgezogene schwarze Linie), abgerundet kubischen (Eckradius  $r = 10$  nm, gestrichelte Linie) und schärferen kubischen ( $r = 1$  nm, gepunktete Linie) Partikeln mit 30 nm Durchmesser bzw. Kantenlänge sind ebenfalls abgebildet. Es ist zu erkennen, dass die simulierte LSPR um so weiter ins Blaue verschoben wird, je runder das Partikel ist. Die Differenz der LSPR von Sphäre und eckigem Kubus beträgt etwa 100 nm bzw. 0,5 eV. In diesem Bereich zwischen 400 nm bis 500 nm liegt auch die gemessene Absorption der Partikel, was, in Übereinstimmung mit Abb. 4.2(a), auf größtenteils sphärische und kubische Partikel mit unterschiedlichen Eckradien hinweist. Die Absorption im langwelligeren Spektralbereich (500 nm bis 600 nm) kann durch die ebenfalls vorhandenen Stäbe hervorgerufen werden, die entlang und senkrecht zu ihrer langen Achse eine langwellige und eine kurzwellige LSPR aufweisen [108]. Weiterhin können sich die gelösten Partikel zu Agglomeraten zusammenschließen, wodurch ebenfalls eine ins Rote verschobene Plasmonenresonanz möglich ist.

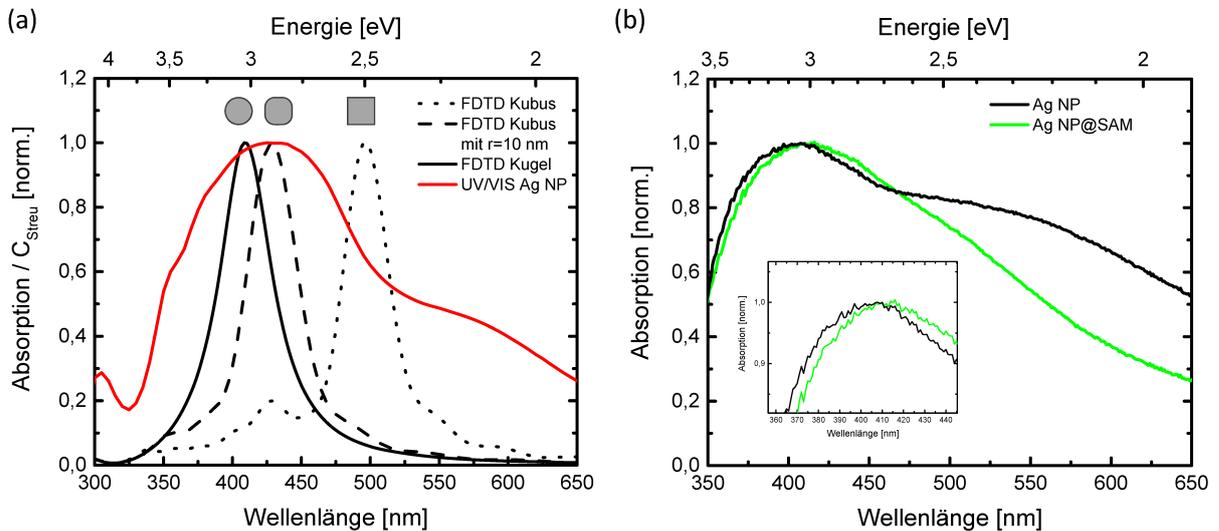


Abbildung 4.3: (a) Absorption der synthetisierten Nanopartikel (rot) und FDTD Simulation des Streuquerschnitts (schwarz) von sphärischen (durchgezogene Linie), kubischen (gepunktete Linie) und abgerundet ( $r = 10$  nm) kubischen Partikeln (gestrichelte Linie). (b) UV/VIS Absorptionsspektrum der verkapselten (grün) und unverkapselten (schwarz) Nanopartikel, mit einer Vergrößerung des kurzwelligen Spektrums im Inset.

In Teilabbildung 4.3(b) ist dieses deutlich zu sehen. Der sehr breite und ausgeprägte Peak ab 450 nm im Spektrum der unverkapselten Nanopartikel (schwarze Linie) kann auf erhöhte Agglomeratbildung hinweisen. Nach der Messung wurden die Partikel mit einer Monolage Decanthiol beschichtet, und die Absorption wurde erneut bestimmt (grüne Linie). Dabei fallen zwei Änderungen zum vorherigen Spektrum auf. Zum einen nimmt der breite und ausgeprägte Sekundärbeitrag oberhalb von 450 nm stark ab und zum anderen verschiebt sich das Maximum der LSPR um etwa 5 nm in den langwelligeren Spektralbereich (siehe Inset).

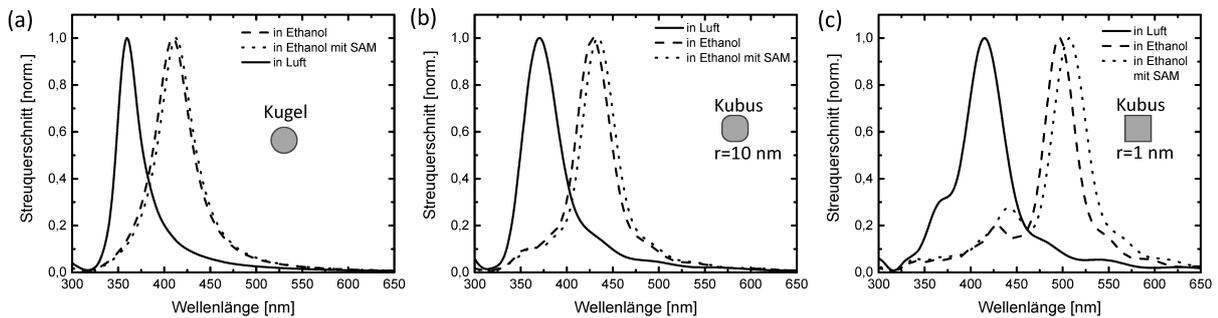


Abbildung 4.4: FDTD-Simulationen des normierten Streuquerschnitts für verschiedene Partikelformen in Luft (durchgezogene Linie), in Ethanol (gestrichelte Linie) und mit einer SAM-Beschichtung aus Decanthiol in Ethanol (gepunktete Linie). (a) Kugel, (b) Kubus mit Eckradius  $r = 10$  nm und (c) Kubus mit Eckradius  $r = 1$  nm.

Der erste Effekt bekräftigt die Vermutung, dass es sich bei dem breiten Beitrag im Absorptionsspektrum um agglomerierte Partikel handelt. Diese sind jedoch vermutlich nicht irreversibel miteinander verbunden. Bei Herstellung der SAM-Schicht werden die Partikel zunächst im Ultraschallbad gelöst, bevor die Decanthiole hinzugefügt werden. Die Anlagerung der Alkanthiole, die üblicherweise in mehreren Schritten mit unterschiedlichen Zeitskalen erfolgt [104], an die Silbernanopartikel verhindert offensichtlich deren Agglomeration. Nach wenigen Minuten ist beispielsweise beim Wachstum von Dodecanthiol auf Gold bereits 80 - 90 % der Oberfläche mit Thiol-Molekülen bedeckt [109]. Eine ähnliche Zeitskala für Decanthiol auf Silber annehmend, genügt diese erste Anlagerungsphase zur Verhinderung der Agglomeration.

Die Verschiebung der LSPR wird durch die geänderte dielektrische Umgebung verursacht. Ethanol besitzt einen Brechungsindex von  $n_{Eth} = 1,36$  [110]. Der Brechungsindex von Decanthiol beträgt  $n_{SAM} = 1,45$  [111]. Wie stark die Verschiebung ausfällt, lässt sich mit

Partikelform	$\Delta\lambda$ [nm]	$m$ [nm/BIE]	$\Delta\lambda$ [nm]	$l_d$ [nm]
	Luft $\rightarrow$ Ethanol		ohne SAM $\rightarrow$ mit SAM	
Sphäre	51	140	4	5,0
Kubus r=10 nm	57	156	6	9,5
Kubus r=1 nm	80	219	12	7,15
Experiment	–	-	5	–

Tabelle 4.1: Vergleich der Verschiebung der LSPR und des resultierenden Sensitivitätsfaktors  $m$  und der Abklinglänge  $l_d$  eines sphärischen Partikels, eines kubischen Partikels mit abgerundeten Ecken ( $r = 10$  nm) und eines kubischen Partikels mit schärferen Ecken ( $r = 1$  nm).

folgender Formel abschätzen [112]:

$$\Delta\lambda = m \cdot \Delta n \cdot (1 - e^{-2d/l_d}). \quad (4.1)$$

Die Dicke  $d$  entspricht hier der Länge eines Decanthiol-Moleküls von 1,7 nm.  $m$  beschreibt den Sensitivitätsfaktor, der das Maß für die Verschiebung beeinflusst und unter anderem auch von der Partikelform abhängt [112]. Je kürzer die Abklinglänge  $l_d$  (Debye-Länge) des Partikels, desto stärker wird es von einer dünnen Ummantelung beeinflusst.

Aus den FDTD-Simulationen der zu erwartenden LSPR Verschiebung  $\Delta\lambda$  eines Silbernanopartikels in Ethanol und in Luft (Abb. 4.4) kann der Sensitivitätsfaktor  $m$  in nm/BIE (Verschiebung in nm pro Brechungsindexeinheit) bestimmt werden. In diesem Fall sind  $d = \infty$  und  $\Delta n = 0,3638$ . Aus den FDTD-Simulationen eines funktionalisierten und eines unfunktionalisierten Partikels kann aus den jeweiligen Werten für  $m$  die Abklinglänge  $l_d$  bestimmt werden. In Tabelle 4.1 sind die so abgeschätzten Werte für verschiedene Partikelformen aufgelistet.

Die tatsächliche LSPR Verschiebung für Partikel mit und ohne Decanthiol SAM aus den UV/VIS-Messungen beträgt etwa 5 nm. Dies liegt zwischen den simulierten Werten für sphärische und abgerundete Partikel mit Eckradius  $r = 10$  nm und bestätigt die aus Abb. 4.3(a) abgeleitete Partikelform. Das Abklingen des elektromagnetischen Feldes wird auf einer ähnlichen Längenskala, wie der in Tab. 4.1 genannten, erfolgen. Da sich die Silberpartikel in der PEDOT:PSS Schicht befinden, ist ein Effekt auf die Absorption des C<sub>60</sub> durch eine Erhöhung des **E**-Felds aufgrund des Abstandes von mehr als 30 nm nicht zu erwarten.

## 4.3 Solarzellen

### 4.3.1 Absorption

In Abb. 4.5(a) ist die Absorption einer Solarzelle mit nanopartikelfunktionalisierter PE-DOT:PSS Schicht (grün) gegenüber einer Referenzsolarzelle ohne Partikel (schwarz) dargestellt. Die Absorption wird durch die Anwesenheit der Partikel in verschiedenen Spektralbereichen erhöht. Zur besseren Einordnung der unterschiedlichen Beiträge der organischen Schichten sind zusätzlich die Absorptionskoeffizienten von DIP (rot) und  $C_{60}$  (blau) eingezeichnet. Es ist zu erkennen, dass die Absorption in der Solarzelle mit Partikeln erhöht ist. Zur besseren Darstellung dieser Steigerung ist in Abb. 4.5(b) der Quotient der beiden Absorptionsspektren aus (a) aufgetragen. Hier wird deutlich, dass es zwei unterschiedliche spektrale Bereiche der Absorptionserhöhung gibt: Zwischen 450 und 550 nm und zwischen 550 und 650 nm. Im ersten Bereich tragen zugleich DIP und  $C_{60}$  zur Absorption bei, daher kann allein hieraus keine eindeutige Zuordnung erfolgen, in welches der beiden Materialien durch die Nanopartikel mehr Licht eingekoppelt wird. Zudem ist der simulierte Streuquerschnitt eines kubischen Partikels mit einem Eckradius von  $r = 10$  nm auf Glas in einer Umgebung mit Brechungsindex  $n = 1,8$  dargestellt. Der Überlapp der LSPR mit dem höchsten Verstärkungsfaktor in diesem Bereich bei etwa 500 nm weist auf eine durch die metallischen Nanopartikel verursachte Verstärkung hin.

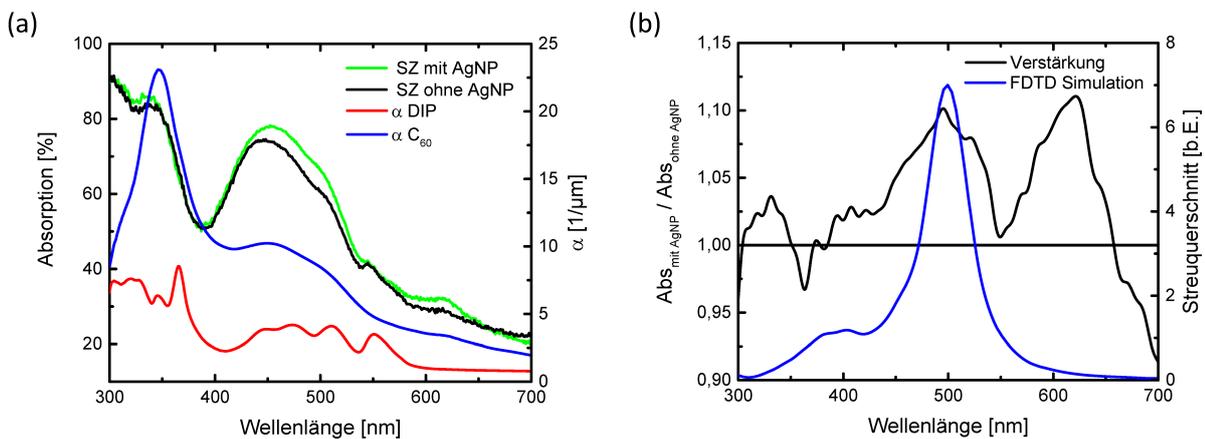


Abbildung 4.5: (a) Absorption der Solarzellen mit (grün) und ohne (schwarz) funktionalisierte Silbernanopartikel, sowie Absorptionskoeffizienten von DIP (rot) und  $C_{60}$  (blau). (b) Experimenteller Verstärkungsfaktor der Absorption (schwarz) und FDTD Simulation der LSPR eines kubischen Silbernanopartikels mit Eckradius  $r = 10$  nm, eingebettet in eine Umgebung mit Brechungsindex  $n = 1,8$  (blau).

Bei etwa 625 nm ist die Absorption ebenfalls um 10% vergrößert. Da DIP in diesem Spektralbereich nicht absorbiert, muss die Erhöhung durch eine gesteigerte, effektive Absorption des  $C_{60}$  verursacht werden. Im vorherigen Abschnitt 4.2.2 wurden die Abklinglängen des verstärkten elektrischen Feldes aufgrund der LSPR der Nanopartikel zu 4 - 10 nm bestimmt, wodurch die Möglichkeit einer Absorptionserhöhung im  $C_{60}$  entfällt. Jedoch haben Messungen an PEDOT:PSS Schichten mit unfunktionalisierten Silbernanopartikeln ergeben, dass Agglomerate weit aus der PEDOT:PSS-Schicht bis in den  $C_{60}$ -Film hineinragen können [8]. Es ist also durchaus denkbar, dass diese Agglomerate ebenfalls eine spektral passende LSPR aufweisen, um durch **E**-Feld Erhöhung die Absorption des  $C_{60}$  zu steigern. Dagegen spricht jedoch die Abnahme der Agglomerate durch die SAMs, sowie der definierte, spektral schmale Bereich der Erhöhung.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, dass die Nanopartikel durch Streuung des einfallenden Lichts dessen effektive Weglänge vergrößern, wodurch die Absorption ebenfalls erhöht wird. Wie in Abschnitt 1.4.4 erläutert, ist auch hier die größte Streueffizienz im Spektralbereich der LSPR zu erwarten. Wie in den TEM Aufnahmen zu erkennen war, wurden auch andere Partikelformen als die gewünschten kubischen Partikel hergestellt, so dass insbesondere die entstandene Nanorods für eine langwelligere LSPR verantwortlich sein können [62].

### 4.3.2 Optoelektronische Charakterisierung

Nachdem gezeigt wurde, dass die Absorption der Solarzellen durch die Silbernanopartikel erhöht wird, wird in diesem Abschnitt der Einfluss auf die optoelektronischen Eigenschaften der photovoltaischen Zellen untersucht.

#### Strom-Spannungs-Kennlinien

In Abb. 4.6(a) ist zunächst zu sehen, wie die Implementierung unfunktionalisierter Silbernanopartikel in der PEDOT:PSS-Schicht die Kurzschlussstromdichte in einer DIP/ $C_{60}$  Solarzelle, trotz erhöhter Absorption, verringert [8]. Dies wurde, wie erwähnt, auf Fallenzustände und ein erhöhtes Exzitonenquenching durch die Silbernanopartikel an der Metall/Organik-Grenzfläche zurückgeführt. Beide Effekte sollten sich durch die Ummanterung der Partikel verringern. Die zuerkennende *S-shape* beider Kennlinien wird vermutlich durch einen Grenzflächendipol an der PEDOT:PSS/DIP-Grenzfläche verursacht [113, 114].

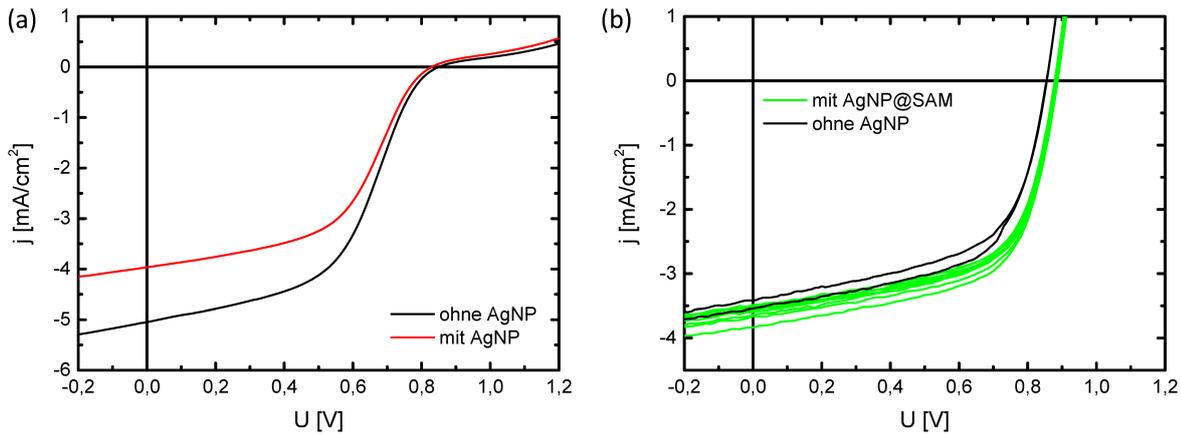


Abbildung 4.6: (a)  $j(U)$ -Kennlinie der Solarzellen mit (rot) und ohne (schwarz) unfunktionalisierte Silbernanopartikel [8]. (b)  $j(U)$ -Kennlinie der Solarzellen mit (grün) und ohne (schwarz) funktionalisierte Silbernanopartikel.

In Teilabbildung 4.6(b) sind die  $j(U)$ -Kennlinien von Solarzellen mit funktionalisierten Silbernanopartikeln und den entsprechenden Referenzzellen dargestellt. Beide zeigen eine Varianz in  $j_{SC}$  von  $0,5 \text{ mA/cm}^2$  (mit AgNP) bzw.  $0,1 \text{ mA/cm}^2$  (ohne AgNP). Zum Vergleich der plasmonischen Solarzellen mit den Referenzzellen wurden Mittelwerte ihrer Kenngrößen (Kurzschlussstromdichte, offene Klemmspannung, Füllfaktor und Effizienz) gebildet, die in Tab. 4.2 aufgeführt sind.

Die Kurzschlussstromdichte  $j_{SC}$  wird durch die funktionalisierten Silbernanopartikel im Mittel um 3 % erhöht. Der Vergleich der jeweils besten Kennlinien ergibt eine maximale Verbesserung um 8,5 %. Die Erhöhung der Absorption in den organischen Schichten führt also offensichtlich zu einer vermehrten Exzitonengeneration und dazu, dass diese auch an die Organik/Organik-Grenzfläche diffundieren, dort getrennt werden und die entstandenen Ladungsträger über die Elektroden extrahiert werden können. An dieser Stelle wird bereits deutlich, dass die Ummantelung der Silbernanopartikel mit Decanthyolen dazu führt, dass die positiven Effekte des gesteigerten Absorptionsvermögens die parasitären Nebeneffekte, wie zusätzliche Fallenzustände und Quenching, übertreffen.

Auch  $V_{OC}$  und der Füllfaktor sind um 3 % bzw. 5 % erhöht, was in der Folge zu einer im Mittel um 12 % gesteigerten Effizienz der funktionalisierten Solarzellen führt. Ein Vergleich der jeweils besten Kennlinien führt hierbei zu einer Verbesserung um maximal 17 %.

Solarzelle	$j_{SC}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$V_{OC}$ [V]	FF [%]	$\eta$ [%]
ohne Ag NP	3,47	0,855	58	1,74
mit Ag NP	3,61	0,88	61	1,95
Veränderung [%]	4	3	5	12

Tabelle 4.2: Gemittelte Kenngrößen der Solarzellen mit und ohne SAM-funktionalisierte Silbernanopartikel, sowie die prozentuale Veränderung zwischen diesen beiden Zellarchitekturen.

### Externe Quanteneffizienz

Abb. 4.7 zeigt die spektral aufgelöste externe Quanteneffizienz der Solarzellen mit und ohne funktionalisierte AgNP. Im Gegensatz zu den Referenzzellen, deren Streuung anhand der beiden gezeigten EQE Kurven repräsentiert wird, zeigen die Solarzellen mit Nanopartikeln erneut eine größere Varianz. Obwohl sowohl die Absorption als auch die Kurzschlussstromdichte im Mittel erhöht wurden, zeigt die EQE ausgewählter plasmonischer Solarzellen im Bereich bis 550 nm eine Reduktion im spektralen Photostrom. Im langwelligeren Bereich, oberhalb von 550 nm hingegen, der durch die Exzitonen aus dem  $C_{60}$  bestimmt wird, ist durchgehend eine Verbesserung der Stromdichte der funktionalisierten Nanopartikel Solarzellen gegenüber den Referenzsolarzellen zu erkennen.

Da der Einfluss der im DIP generierten Exzitonen nur im kurzwelligeren Abschnitt des Absorptionsspektrums eine Rolle spielt, liegt es nahe, dass die Varianz des Photostroms zwischen den verschiedenen Zellen durch inhärente Mechanismen innerhalb dieser Schichten verursacht wird. Eine Zunahme der Fallenzustandsdichte bzw. -energie würde sowohl die aus den Exzitonen resultierenden Löcher im DIP als auch im  $C_{60}$  betreffen und somit zu einer Verringerung des Photostroms über den gesamten Spektralbereich führen. Da dies nicht der Fall ist, erscheint es wahrscheinlicher, dass der Anteil der DIP Exzitonen, die an der Organik/Organik-Grenzfläche getrennt werden, abnimmt. Das kann zumindest in zwei verschiedenen Mechanismen begründet liegen: nicht-strahlende Rekombination durch Quenching an den Silbernanopartikeln und vermehrte strahlende Rekombination durch die Ankopplung an die LSPR der Silbernanopartikel. Trotz der Ummantelung der Nanopartikel ist ein Quenching an diesen prinzipiell möglich. Die Effizienz der nicht-strahlenden Dämpfung an Metallflächen weist eine Abstandsabhängigkeit von  $d^{-3}$  auf. In Kombination mit der geringen Dicke des SAMs von nur 1,7 nm werden Quenchingprozesse an den Nanopartikeln zwar weniger effizient, sind jedoch vermutlich noch nicht vernachlässigbar,

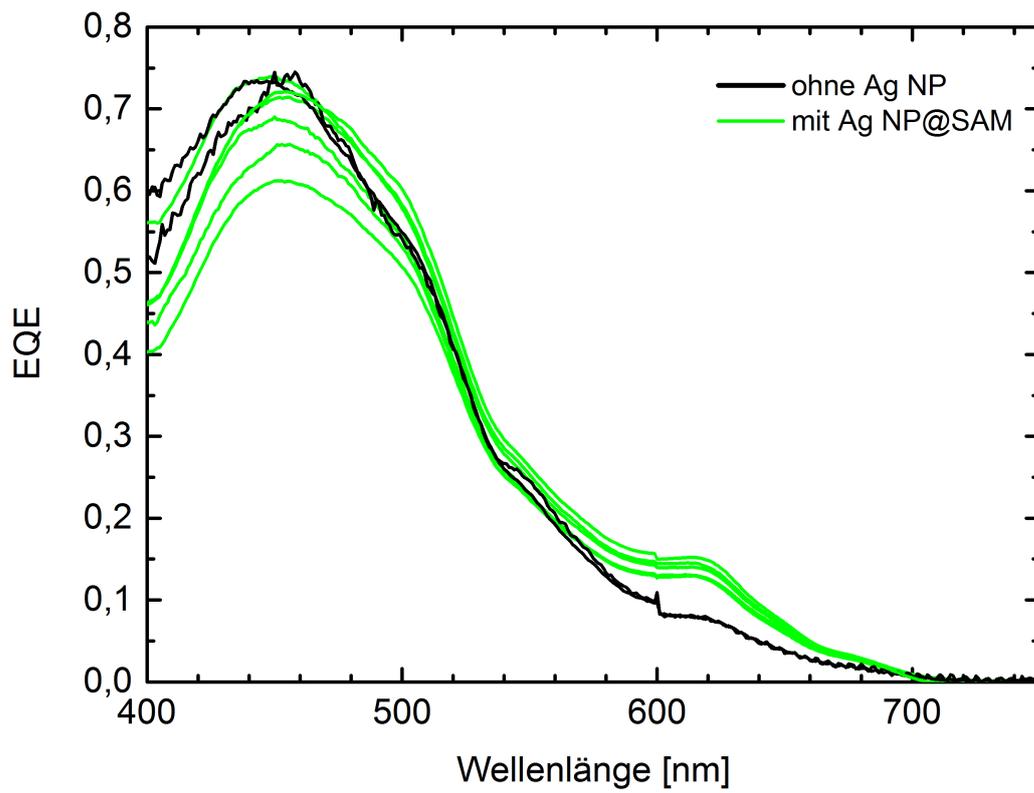


Abbildung 4.7: Spektral aufgelöste EQE der Solarzellen mit (grün) und ohne Decanthal-funktionalisierte (schwarz) Silbernanopartikel.

wie bereits anhand von  $C_{60}$  Dünnschichten auf mit Thiolen bedeckten Gold- und Silberoberflächen gezeigt wurde [115].

Für eine gesteigerte strahlende Rekombination in der Nähe der Silbernanopartikel muss ein spektraler Überlapp der LSPR mit der PL des DIP vorhanden sein. Aus den Absorptionsspektren der Solarzellen konnte ein Beitrag der Absorptionserhöhung zwischen 550 nm und 650 nm bestimmt werden, was für eine LSPR in diesem Wellenlängenbereich spricht. Die PL des DIP liegt ebenfalls in diesem Spektralbereich [116]. Daher ist es möglich, dass die stimulierte Emission der DIP Moleküle durch diese LSPR verstärkt wird. In der Folge erreichen weniger Exzitonen innerhalb ihrer Lebenszeit die Organik/Organik-Grenzfläche und der Photostrom nimmt ab.

Da die EQE-Verläufe der einzelnen Zellen sehr unterschiedlich ausfallen, ist anscheinend ein lokaler Effekt die Ursache. Möglicherweise werden durch den *Spin-Coating* Vorgang die einzelnen Partikel(formen) ungleichmäßig über das Substrat verteilt und führen somit zu unterschiedlich ausgeprägten EQE-Kurven. Da die Referenzzellen nur schwache Variationen zeigen, lässt sich ein Einfluss durch die organischen Schichten ausschließen. Auch strukturelle Effekte durch die Implementierung der Silbernanopartikel können durch morphologische Untersuchungen ausgeschlossen werden [8].

Es existiert keine erkennbare Relation zwischen der Größe von  $j_{SC}$  in den  $j(U)$ -Kennlinien und der Höhe der EQE der einzelnen Zellen im Bereich zwischen 400 nm und 500 nm. Die Zelle mit dem höchsten Kurzschlussstrom in Abb. 4.6(b) zeigt z.B. eine niedrigere EQE für Wellenlängen zwischen 400 - 500 nm als die Referenzzellen. Vermutlich hängt dies mit der Lichtleistungsdichte während der EQE Messung zusammen. Während bei der Aufnahme der  $j(U)$ -Kennlinien die Lichtleistungsdichte  $100 \text{ mW/cm}^2$  (eine Standardsonne unter AM1,5G) beträgt, ist sie bei der EQE Messung um einen Faktor 50000 geringer. In Übereinstimmung mit den zuvor diskutierten Ergebnissen spricht dies ebenfalls dafür, dass zusätzliche Fallenzustände und Quenching Hotspots durch die Silbernanopartikel in die Solarzellen eingebracht werden, die bei diesen Lichtleistungen noch nicht gesättigt sind.

Fallenzustände können mit steigender Lichtleistung gefüllt werden und somit an Einfluss verlieren. Jedoch spricht die spektral unterschiedliche Verstärkung/Abschwächung der EQE für das Überwiegen der exzitonischen Verlustkanäle. Diese existieren nur in geringer Distanz zu den Silbernanostrukturen und können dadurch verringert werden, dass die Exzitonen schneller von der Metall/Organik-Grenzfläche zur Organik/Organik-Grenzfläche diffundieren. Die Exzitonendiffusion in organischen Halbleitern wird durch den Förster-

Resonanz-Energietransfer beschrieben. Die Effizienz dieses Transportmechanismus hängt nach Gl. 1.14 maßgeblich vom Überlapp der Absorption bzw. Emission des Akzeptor- bzw. Donatormoleküls ab. Durch die Anwesenheit einer plasmonischen Nanostruktur können diese (oder nur die Absorption bzw. die Emission) beeinflusst werden. Dies kann durch einen, dem FRET-Formalismus ähnlichen, Plasmon-gekoppelten resonanten Energietransfer (PC-RET) beschrieben werden [117, 118]. Dieser enthält einen Kopplungsterm, der den Einfluss der metallischen Nanostruktur berücksichtigt. Dadurch können Verstärkungsfaktoren des Energietransfers von bis zu sechs Größenordnungen erreicht werden [119]. Dies könnte dafür sorgen, dass die generierten Exzitonen bei Anregung der Oberflächenplasmonen schneller von den Silbernanopartikeln weg transportiert werden, wodurch der Anteil gequenchter oder strahlend rekombinierender Exzitonen an den metallischen Strukturen abnimmt. Der gleiche Effekt kann auch durch ein erhöhtes Konzentrationsgefälle der Exzitonendichte von den Silbernanopartikeln zur Organik/Organik-Grenzfläche hin und damit durch eine beschleunigte Diffusion erzeugt werden.

Ob dieser Effekt jedoch mit steigender eingestrahelter Lichtleistung stärker wird bzw. Verlustprozesse überwiegt, kann mit den vorliegenden Ergebnissen nicht endgültig bestimmt werden.

## 4.4 Kurzzusammenfassung

In diesem Kapitel wurden organische Bilagen-Solarzellen basierend auf der Donator/Akzeptor Kombination DIP/C<sub>60</sub> mit integrierten Silbernanopartikeln untersucht. Im Gegensatz zu früheren Arbeiten wurden die hier verwendeten kubischen Silbernanopartikel mit einem SAM aus Decanthiol Molekülen beschichtet, um Verlustprozesse bei der exzitonischen Anregung durch die metallischen Partikel zu verringern. Die Absorption der Solarzellen wurde im Bereich der LSPR der synthetisierten Nanopartikel durch deren Implementierung um etwa 10% erhöht. Eine weitere, gegenüber der simulierten LSPR der kubusförmigen Partikel spektral ins Rote verschobene Erhöhung wurde mit anderweitig entstandene Partikelformen und Agglomeraten und deren spektral variierende LSPR erklärt. Die Betrachtung des spektral aufgelösten Photostroms ergab jedoch eine starke Variation im Bereich der DIP Absorption, die auf ein teilweise weiterhin existierendes, wenn auch verringertes Exzitonen-Quenching an der Metall/Organik Grenzfläche und eine erhöhte strahlende Rekombination aufgrund des spektralen Überlapps von PL und LSPR der bei der Synthese mitentstandenen Nanorods und Agglomerate zurückgeführt

wurde.

In Kontrast zu den teilweise verringerten Photoströmen in den EQE-Messung zeigten die  $j(U)$ -Kennlinien fast durchgehend verbesserte Kurzschlussstromdichten. Dies liegt vorrangig in den unterschiedlichen Lichtleistungsdichten während der jeweiligen Messungen begründet, die eine unterschiedliche Exzitonendichte verursachen, wodurch in Kombination mit einem Plasmon-gekoppeltem FRET-Mechanismus die exzitonischen Anregungen zu einem größeren Teil an die DIP/ $C_{60}$  diffundieren und getrennt werden können, bevor sie strahlend oder nicht-strahlend rekombinieren.

Letztendlich konnte durch die angewandte Verkapselung mit einem SAM aus Decanthiolen, anders als bei Solarzellen mit unverkapselten Silbernanopartikeln, eine Verbesserung der Kurzschlussstromdichte im Vergleich zu Solarzellen ohne Nanopartikel um im Mittel 4 % beobachtet werden. Zusammen mit der ebenfalls erhöhten offenen Klemmspannung und dem Füllfaktor wurde eine Effizienzsteigerung von durchschnittlich 12% erreicht.

Es wurde damit gezeigt, dass durch eine Ummantelung von metallischen Nanopartikeln negative Einflüsse der Metal/Organik-Grenzfläche in einem Maß verringert werden können, so dass die positiven Effekte der vermehrten Exzitonengeneration infolge der verbesserten Absorptionseigenschaften überwiegen und mit diesem universellen Ansatz organische Dünnschicht solarzellen effizienter gestaltet werden können.



# Kapitel 5

## Photophysikalische Untersuchung hybrider Metall/Organik - Nanostrukturen

Das Ziel der Experimente in diesem Kapitel war es, die räumlich anisotrope Lichtauskopplung in hybriden Metall/Organik Nanostrukturen zu erhöhen. Dies ist vor allem in OLED Anwendungen ein wichtiger Aspekt, um deren Effizienzen weiter zu verbessern. Da davon auszugehen war, dass viele verschiedene Mechanismen zur Lichtauskopplung beitragen, werden im Folgenden aufeinander aufbauend die unterschiedlichen, zum Einsatz gekommenen Probenstrukturen untersucht, um die einzelnen Beiträge voneinander abzugrenzen und zu bewerten.

### 5.1 Probenherstellung

Zur Herstellung großflächiger periodischer Metall- und Metall/Organik-Hybrid Nanostrukturen wurde die kostengünstige, einfach anzuwendende Methode der Schattenlithographie mittels Polystyren (PS) Nanokugeln (SNSL; engl.: *Shadow Nanosphere Lithography*) gewählt (siehe Abb. 5.1). Hierbei wird durch eine Schattenmaske, bestehend aus einer oder zwei Monolagen PS-Kügelchen, Material auf ein Substrat aufgedampft. Anschließend kann die Schattenmaske mit Klebeband entfernt werden. Die mögliche Schichtdicke der entstehenden Nanostrukturen ist hierbei durch den Radius der Kugeln limitiert. Daher kann durch Variation der Kugeldurchmesser zwar prinzipiell leicht der Abstand und die laterale Größe der resultierenden Nanostrukturen angepasst werden, die maximale Schicht-

höhe nimmt dabei jedoch linear mit dem Kugelradius ab.

Es wurden zwei verschiedene Methoden zur Herstellung der Schattenmasken angewendet. Für beide wurden zunächst 150  $\mu\text{m}$  bis 180  $\mu\text{m}$  dicke und 22 mm x 22 mm große Deckgläser jeweils 15 Minuten in Aceton und Isopropanol im Ultraschallbad gereinigt. 500  $\mu\text{l}$  der wässrigen PS Kugeln Lösung (Polyscience Europe) wurde bei 5400 rpm für 30 Minuten zentrifugiert und das Wasser so vollständig wie möglich abpipettiert. Für Methode 1 (Spincoating Methode) werden nach Zugabe von 150  $\mu\text{l}$  Ethanol die PS Kugeln 20 Minuten im mit Eis gekühlten Ultraschallbad gelöst. Jeweils 80  $\mu\text{l}$  der entstandenen PS-Ethanol-Lösung werden auf ein Substrat mittels Spincoating bei 4000 rpm für 60 s aufgeschleudert. Methode 2 nach Zhao et al. [120] führt zu großflächigeren gleichmäßigeren Strukturen, ist dafür aber zeitaufwendiger. Hierfür wird den PS-Kugeln 20  $\mu\text{l}$  einer Ethanol/Hexylamin Mischung zugegeben, um den pH-Wert der leicht anionisch geladenen Kugeln zu neutralisieren. Zudem wird ein Wasserbad in einer Petrischale vorbereitet und die gesäuberten Substrate auf deren Boden positioniert. Nach Lösen der Kugeln im gekühlten Ultraschallbad wird eine Pipette mit der Lösung unter die Wasseroberfläche gehalten, worauf die Kugeln selbstständig an die Oberfläche migrieren und dort eine periodisch angeordnete Monolage bilden. Durch Ablassen des Wassers mittels einer Syphonkonstruktion sinkt die PS-Monolage langsam auf die Substrate.

In Abb. 5.1 sind sowohl die so entstehende Schattenmaske (a) als auch das Prinzip der Schattenlithographie (b) schematisch dargestellt.

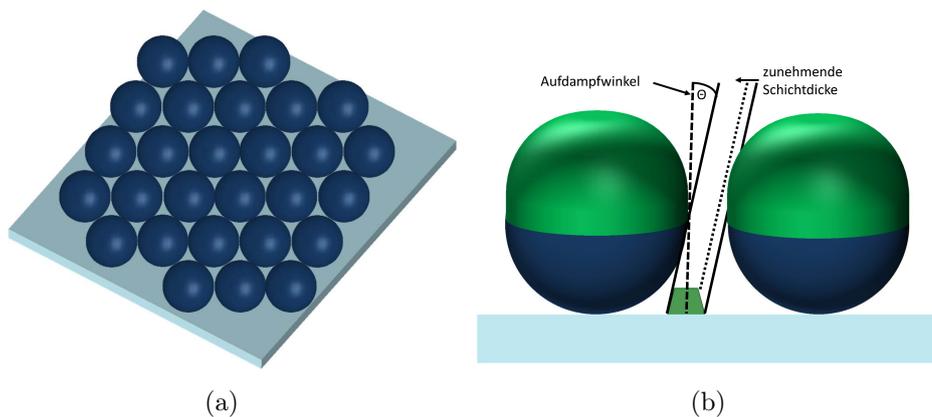


Abbildung 5.1: (a) Darstellung der hexagonal, periodisch angeordneten Polystyren Kugeln und (b) Prinzip der Schattenlithographie mittels Nanokugeln, sowie der Einfluss der bereits deponierten Schichtdicke auf den Abschattungswinkel.

Die Gold- und Silberschichten wurden in einer Vakuumverdampferkammer bei einem Basisdruck von etwa  $10^{-7}$  mbar mit Raten von etwa 120 nm/min aufgedampft. Die organischen Materialien wurden in einer zweiten Kammer bei gleichem Basisdruck mit Raten zwischen 0,1 nm/min für ZnPc Gastmoleküle und 3-7 nm/min für die komplementäre Matrix Alq<sub>3</sub> aufgedampft. Für reine ZnPc Schichten wurde eine Rate von 2 nm/min verwendet.

Je nach gewünschter Probenstruktur wurden die PS-Kugeln nach Abscheiden der ersten Metallschicht entfernt oder erst nachdem alle Schichten aufgebracht wurden. In Abb. 5.2 sind alle verwendeten Probengeometrien dargestellt. Prinzipiell ist zwischen flächigen Dünnschichtproben (DS) ohne (a) und mit (b) darunterliegendem Silbernanoprismengitter und strukturierten Nanosäulen (c) mit (NC, engl.: *nanocavity*) und (d) ohne Silbernanoprismen (NP, engl.: *nano pillar*) zu unterscheiden.

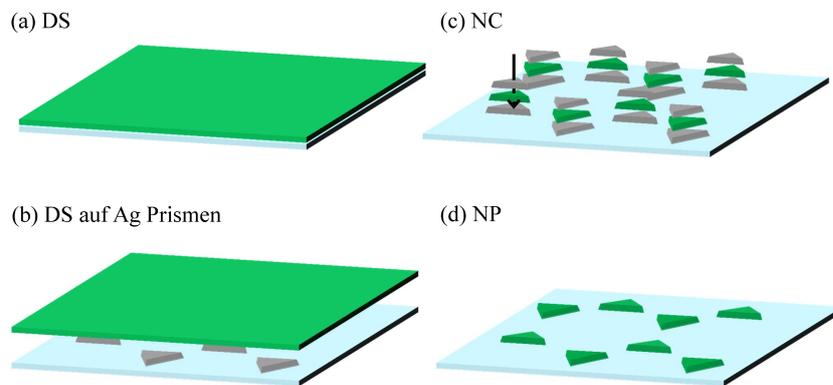


Abbildung 5.2: Schemata aller verwendeter Probengeometrien: (a) Dünnschicht, (b) Dünnschicht auf Silbernanoprismen, (c) Nanokavitäten, (d) Nanosäulen. Modifiziert von [121].

Zuletzt werden die Deckgläser unter Stickstoffatmosphäre mit einem Zweikomponenten-Kleber auf Glasobjektträgern fixiert und dadurch gleichzeitig verkapselt, um eine Degradation durch Sauerstoffmoleküle oder Feuchtigkeit zu vermeiden.

## 5.2 Morphologische Charakterisierung

Die morphologische Charakterisierung der Hybrid-Nanostrukturen erfolgte mittels Rasterkraftmikroskopie. In Abb. 5.3 sind zunächst AFM Aufnahmen der aufgeschleuderten Schattenmaske dargestellt; in Teilbild (a) sind sowohl vorhandene Korngrenzen zwischen den hochgeordneten Gebieten zu erkennen, als auch vereinzelte Kügelchen, die auf der

ersten Monolage liegen. Da jedoch alle optischen Messungen der Strukturen konfokalmikroskopisch vorgenommen wurden, konnte stets an hochgeordneten Stellen der Proben gemessen werden, und somit genügten Abmessungen der resultierenden, periodischen Strukturen von wenigen  $\mu\text{m}$  für die zentralen Untersuchungsaspekte dieser Arbeit.

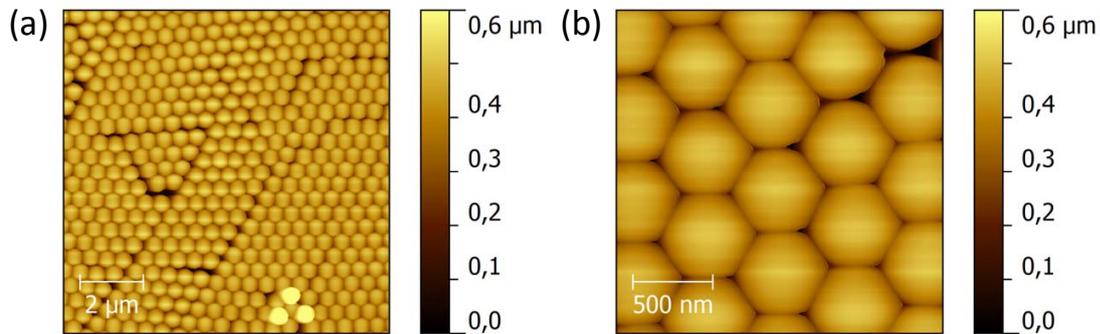


Abbildung 5.3: (a) AFM Aufnahme der hergestellten PS-Schattenmasken auf Glas und (b) deren Vergrößerung.

In Abb. 5.4 sind AFM Aufnahmen der aus den Schattenmasken resultierenden Nanostrukturen abgebildet. Teilabbildung (a) zeigt aufgedampfte Silbernanoprismen, die jedoch nicht alle gleich geformt sind. Dies wird hauptsächlich durch Versetzungen in der periodischen Struktur, wie sie in Abb. 5.3 (a) zu sehen sind, verursacht. Wie in Abschnitt 5.3 gezeigt wird, führen variierende Größen und Rundungen zu leicht unterschiedlichen lokalisierten Oberflächenplasmonenresonanzen. Die Nanoprismen haben durchschnittlich eine Kantenlänge von etwa  $150 \pm 30$  nm und sind 30 nm hoch. In Teilabbildung (b) ist die AFM Aufnahme einer ZnPc Schicht auf der Silbernanoprismenstruktur aus (a) zu sehen. Es zeigt sich, auch unter Betrachtung des zugehörigen Höhenprofils, dass sich die ZnPc Moleküle gleichmäßig auf Substrat und Silbernanoprismen anlagern und somit die unterliegende Struktur nachbilden. Es ist allerdings auch zu erkennen, dass sich auf dem Glassubstrat kleine ZnPc Kristallite ausbilden, während dies auf den Silberprismen nicht der Fall ist. Dies ist ein erster Hinweis auf ein unterschiedliches Wachstum auf dem Glassubstrat gegenüber den Silbernanostrukturen. Für viele organische Moleküle ist bekannt, dass sie auf schwach wechselwirkenden Substraten wie Glas bevorzugt aufrecht aufwachsen, da die Wechselwirkung zwischen den Molekülen stärker ist als die Wechselwirkung zum Substrat, während sie überwiegend liegend aufwachsen, wenn die Wechselwirkung zwischen Molekül und Substrat stärker ist, wie z.B. im Fall von Gold oder Silber [122, 123]. Da auf den einzelnen Substraten sowohl nanostrukturierte als auch unstrukturierte Bereiche vorhanden sind, war es mit dem vorhandenen XRD Gerät nicht

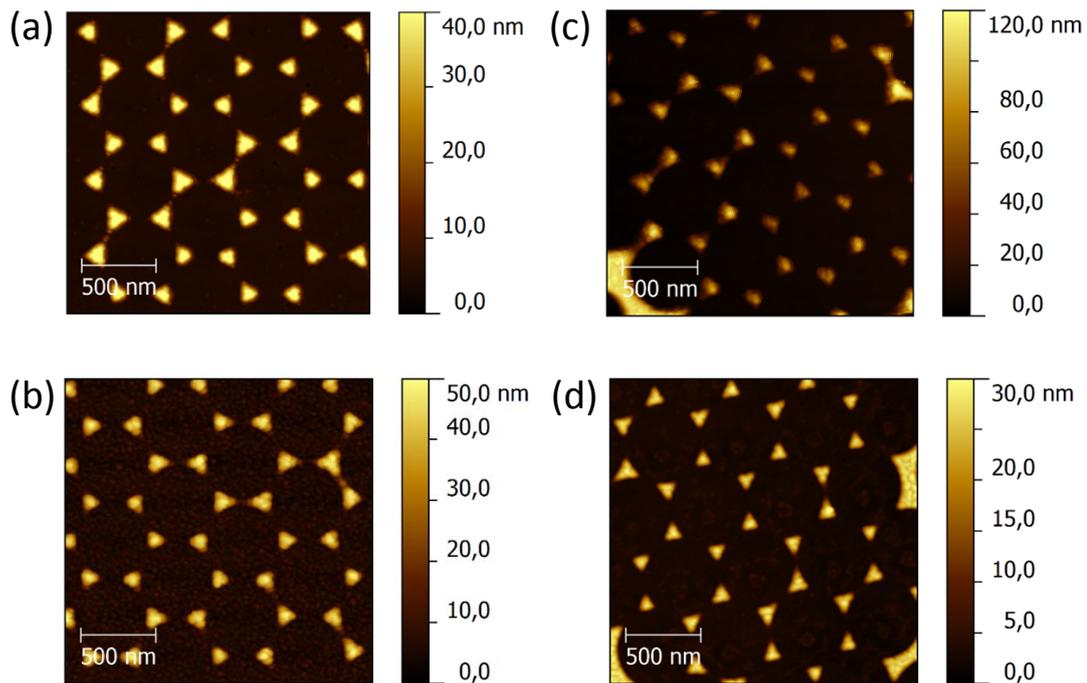


Abbildung 5.4: AFM Aufnahmen der hergestellten Nanostrukturen: (a) periodisch angeordnete Silbernanoprismen, (b) ZnPc Dünnschicht auf Silbernanoprismen aus (a), (c) ZnPc Nanokavitäten, (d) ZnPc Nanosäulen.

möglich zu prüfen, ob die Nanokavitäten und Nanosäulen kristallin aufwachsen oder nicht. Stattdessen wurde jeweils eine 30 nm ZnPc Referenzschicht auf Glas und auf Silber gewachsen und anschließend untersucht (Abb. 5.5).

Ein deutlich ausgeprägter Bragg-Peak ist bei  $0,487 \text{ \AA}^{-1}$  (bzw.  $6,84^\circ$ ) für die ZnPc Dünnschicht auf Glas zu erkennen; darunter liegt ein zweiter, weniger starker Peak bei etwa  $0,465 \text{ \AA}^{-1}$  (bzw.  $6,54^\circ$ ). Durch Auswerten der Scherrer-Formel ergeben sich jeweils Kristallhöhen von 31 nm und 21 nm. Es können also zwei verschiedene Phasen in der Dünnschicht vorkommen. Im Vergleich dazu ist im Fall einer ZnPc Dünnschicht auf einer Silberlage nur ein schwacher Bragg-Peak bei  $0,485 \text{ \AA}^{-1}$  (bzw.  $6,81^\circ$ ) vorhanden, dessen Breite zu einer Kristallhöhe von nur 15 nm führt. Da sich die liegende Wachstumsphase durch Bragg-Peaks zwischen  $1,7 \text{ \AA}^{-1}$  und  $2 \text{ \AA}^{-1}$  zeigen würde [124], bestätigt dies die vorherige Annahme des amorpheren Wachstums von ZnPc auf der Silberoberfläche. Die hier auftretenden Kiessig-Oszillationen werden durch die Silberschicht verursacht.

Teilabbildung 5.4(c) zeigt AFM Aufnahmen der Ag/ZnPc/Ag Nanokavitäten. Durch gezielte Ausrichtung des Substrats zur Aufdampfrichtung wird eine Stapelung der verschie-

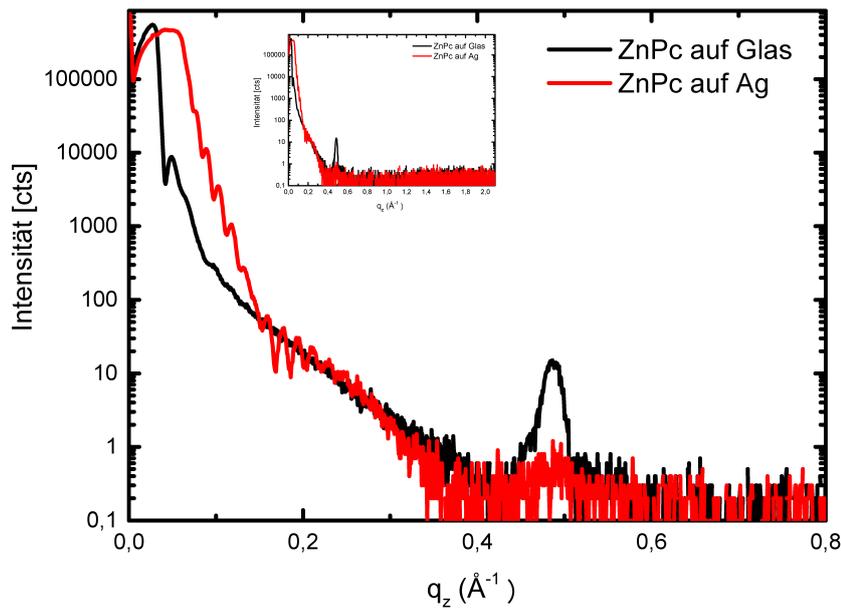


Abbildung 5.5: XRD Messung einer 30 nm ZnPc Dünnschicht auf Glas (schwarze Linie) und auf einer 30 nm Silberdünnschicht auf Glas (rote Linie). Im Inset ist ein größerer Bereich zum Ausschluss der Existenz der liegenden Phase gezeigt.

denen Schichten ohne Versetzungen erreicht. In Abb. 5.4 (d) sind schließlich die ZnPc Nanosäulen abgebildet; genau wie bei den Silbernanostrukturen unterschieden sich auch hier die einzelnen Prismen hinsichtlich ihrer lateralen Ausdehnung.

Die Form der Silbernanopartikel und damit die spektrale Lage ihrer LSPR kann nach dem Aufdampfen nachträglich durch einen definierten Wärmeeintrag verändert werden. In Abb. 5.6 sind AFM Aufnahmen von Silbernanostrukturen direkt nach dem Aufdampfprozess (a) sowie nach aufeinanderfolgenden zehninütigen Ausheizvorgängen auf einer Heizplatte bei 150°C (b), 200°C (c) und 250°C (d) gezeigt. Eine zehninütige thermische Behandlung bei 150°C hat noch keine Auswirkung auf die Form der Silbernanopartikel. Eine weitere zehninütige Heizphase bei 200°C zeigt bereits eine deutliche Abrundung der Dreiecksecken, die bei der folgenden Heizperiode bei 250°C noch ausgeprägter zum Vorschein tritt. Verschiedene Studien haben die thermische Stabilität metallischer Nanopartikel untersucht und kamen zu stark unterschiedlichen Werten für den Volumenschmelzpunkt und Oberflächenschmelzpunkt, die größen- und umgebungsabhängig sind [125, 126]. Es ist also prinzipiell möglich, die Partikelform von dreieckig zu rund zu ändern. Da jedoch die Polystyren-Kugeln der Schattenmaske bereits unterhalb von 200°C zu schmelzen beginnen, ist dieses Vorgehen bei mehrschichtigen Säulenstrukturen, wie den

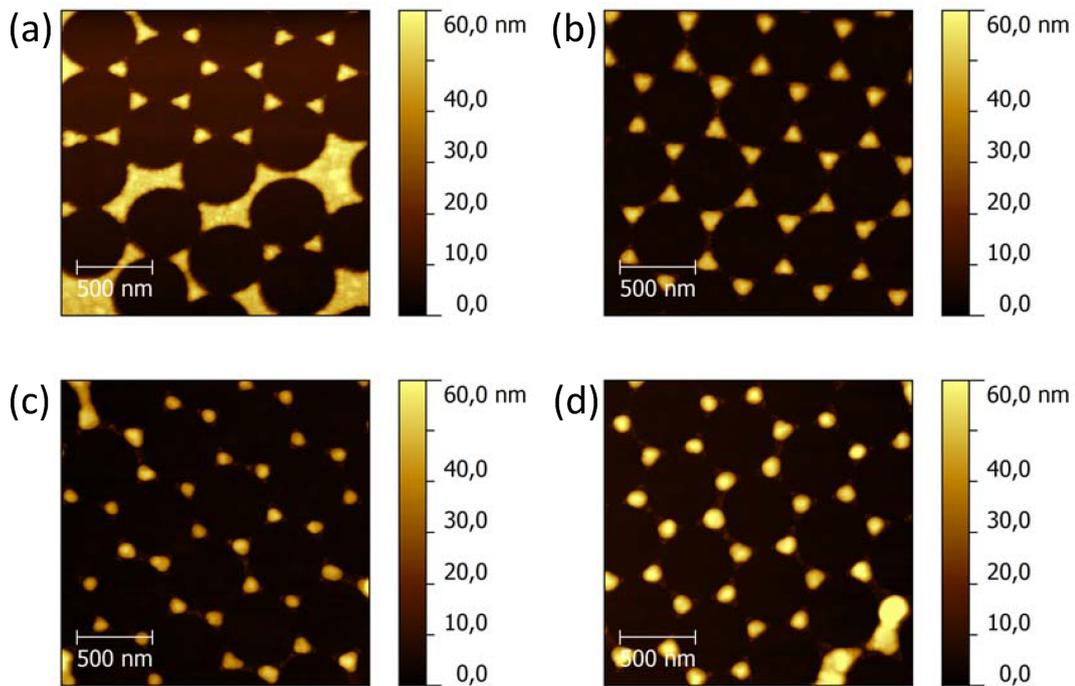


Abbildung 5.6: AFM Messungen der Silbernanostrukturen direkt nach der Herstellung (a) und nach aufeinanderfolgender zehnmütiger thermischer Behandlung auf einer Heizplatte bei 150°C (b), 200°C (c) und 250°C (d).

später betrachteten Nanokavitäten, nicht möglich.

### 5.3 UV/VIS

In Abb. 5.7 ist zunächst ein UV/VIS Spektrum einer Silbernanostruktur auf einem Glassubstrat abgebildet (schwarze Linie). Die beleuchtete Probenfläche kann trotz verschiedener Blenden nicht kleiner als 1 mm im Durchmesser gewählt werden, da sonst das Signal/Rausch-Verhältnis zu groß wird. Dadurch besteht das erhaltene Spektrum aus einer Mittelung über einen weiten Probenbereich, der sowohl hochgeordnete Domänen als auch weniger geordnete Gebiete (s. z.B. in Abb. 5.6 (a)) enthält.

Im Spektrum der unbehandelten Strukturen sind zwei Peaks bei etwa 480 nm und 650 nm zu erkennen. Im Spektrum der thermisch behandelten Struktur sind ebenfalls zwei Intensitätsmaxima zu erkennen, von denen das höherenergetische mit dem der ungeheizten Struktur übereinstimmt. Währenddessen ist die Absorptionsbande bei 680 nm verschwunden

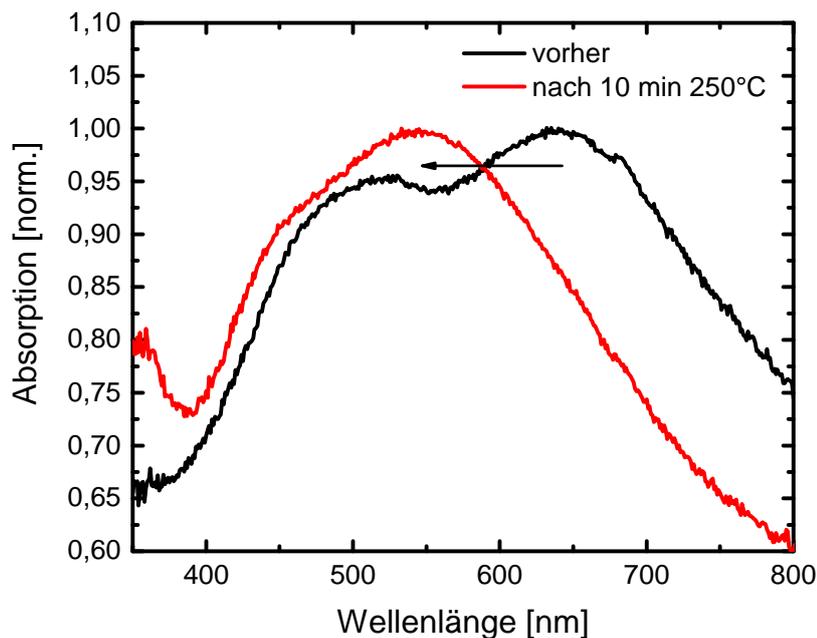


Abbildung 5.7: UV/VIS Absorptionsspektren der Silbernanostrukturen auf Glassubstrat direkt nach der Herstellung (schwarze Linie) und nach zehnmütiger thermischer Behandlung bei 250°C (rote Linie).

bzw. hat sich zu etwa 520 nm hin verschoben. Dies lässt sich unter Berücksichtigung der vorhergehenden AFM-Aufnahmen mit der Abrundung der Partikel-Ecken erklären, die, wegen geringerer Ladungsträgerakkumulation in den Ecken bei der Plasmonen-Anregung, für eine Blauverschiebung der LSPR sorgen [127].

In Abb. 5.8 ist die Absorption der verwendeten organischen Materialien abgebildet. Die Absorption einer reinen ZnPc Dünnschicht (blaue Linie) weist zwei Absorptionsbanden auf: Zum einen das B-Band unterhalb von 400 nm und zum anderen das Q-Band zwischen 550 nm und 750 nm, das wiederum durch die Davydov-Aufspaltung in zwei Unterbanden aufgespalten wird [91]. In rot ist das UV/VIS Absorptionsspektrum einer reinen Alq<sub>3</sub> Dünnschicht dargestellt, an dem man erkennt, dass Alq<sub>3</sub> nur unterhalb einer Wellenlänge von 450 nm absorbiert. Durch die gute spektrale Trennung der Absorption des Alq<sub>3</sub> und der Q-Bande des ZnPc stellt die Kombination beider Materialien ein ideales System für die vorgesehenen Messungen dar. Die grünen Linien zeigen schließlich noch die Absorption einer co-evaporierten Alq<sub>3</sub>:ZnPc Schicht. Zum besseren Vergleich wurde für die gestrichelte Linie die durchgezogene Linie mit einem Faktor 5 multipliziert. Im Vergleich zur reinen ZnPc Dünnschicht sieht man, dass der niederenergetische Peak der Q-Banden

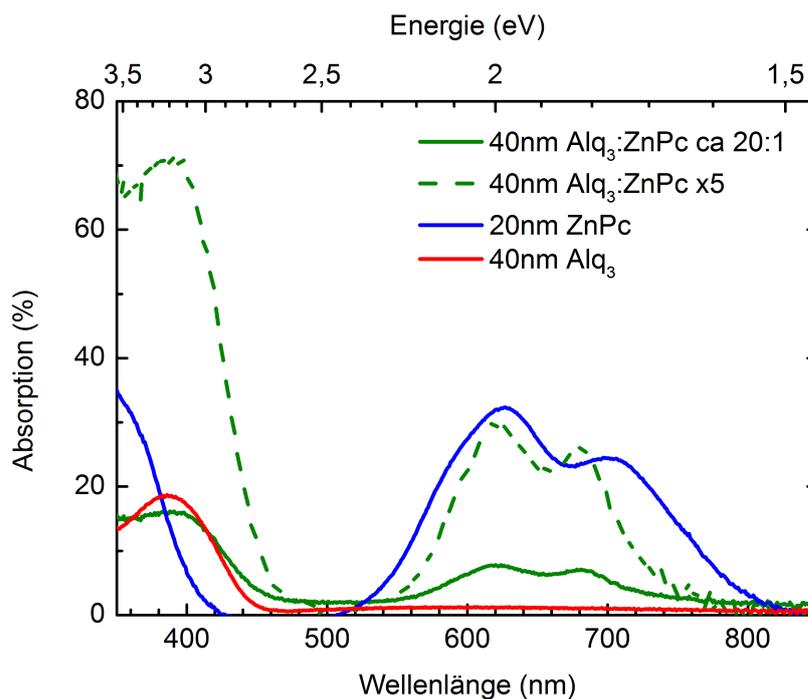


Abbildung 5.8: UV/VIS-Absorptionsspektren einer 20 nm dicken ZnPc Dünnschicht (blaue Linie), einer 40nm dicken co-evaporierten Alq<sub>3</sub>:ZnPc Dünnschicht (grüne durchgezogene Linie), sowie 5-fach vergrößert (grüne gestrichelte Linie), und einer 40nm dicken Alq<sub>3</sub> Dünnschicht (rote Linie), jeweils auf Glas.

Absorption sowohl zu höheren Energien verschoben ist (1,81 eV statt 1,74 eV), als auch schmaler ist (155 meV statt 236 meV). Die Davydov Aufspaltung ist dann am größten, wenn die Moleküle parallel zueinander ausgerichtet sind, wie es bei der polykristallinen ZnPc Dünnschicht der Fall ist. Die ZnPc Moleküle in der co-evaporierten Schicht sind dagegen weniger geordnet und daher nicht zwangsläufig parallel ausgerichtet, was zu einem schwächer ausgeprägten Davydov-Splitting führt.

## 5.4 Untersuchung der Lichtauskopplung in Organik/ Metall-Strukturen

### 5.4.1 Lichtauskopplung in ZnPc Strukturen

Um nun den Einfluss der periodischen Nanostrukturen auf die Lichtauskopplung in Metall/Organik-Strukturen zu untersuchen, wurde die Photolumineszenz der Strukturen an einem Konfokalmikroskopie-Messplatz räumlich und spektral aufgelöst gemessen.

#### ZnPc Dünnschichten

Zunächst werden die Probenstrukturen betrachtet, bei denen eine ZnPc Dünnschicht auf die Silberrnanostrukturen flächig aufgedampft wurde (Abb. 5.2(b)). Als Referenz dient eine ZnPc Schicht auf einem Glassubstrat ohne darunterliegende metallische Nanostruktur (Abb. 5.2(a)). Auf der Intensitätskarte der Photolumineszenz in Abb. 5.9(a) erkennt man gut die periodische Struktur wieder, die auch in den AFM Aufnahmen in Abb. 5.4(b) sichtbar war.

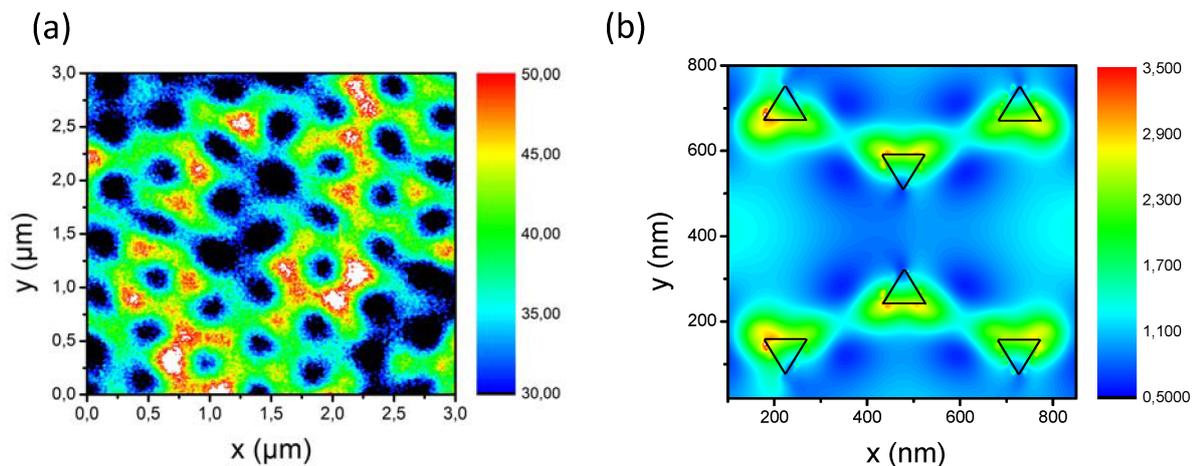


Abbildung 5.9: (a) PL-Intensitätskarte einer ZnPc Dünnschicht auf periodisch geordneten Silbernanoprismen. (b) FDTD Simulation der  $\mathbf{E}$ -Feld Verteilung in der xy-Ebene einer Probengeometrie wie in (a) bei einfallendem Licht, polarisiert in x-Richtung [121].

Man muss sich hier vergegenwärtigen, dass der Laserspot größer als ein einzelnes Nanopartikel ist. Mit dem Abbe'schen Auflösungskriterium aus Gl. 3.4, der verwendeten Laserwellenlänge von 638 nm und der numerischen Apertur von 1,49 ergibt sich eine Auflösung von 290 nm, die der Größe der Silbernanoprismen von 150 nm gegenüber steht. Das

bedeutet, dass die gemessene Intensitätskarte aus der Superposition der PL-Intensitäten benachbarter Pixel besteht.

Bereits in dieser einfachen Probengeometrie ist zu erkennen, dass die detektierte Photolumineszenz des ZnPc durch die darunterliegende Silberrnanostruktur erhöht wird. Am stärksten ausgeprägt ist diese Erhöhung auf, aber auch zwischen den Partikeln. Es ist ebenso zu sehen, dass die Intensität auf den Partikeln zwischen 37 cts/ms und 70 cts/ms variiert. Wie im obigen Abschnitt erläutert, kann dies an den unterschiedlich geformten Silberrnanopartikeln liegen, die zu einer spektralen Verschiebung der jeweiligen LSPR führen. Da die Intensität der ZnPc PL stark mit dem Überlapp der LSPR in diesem Spektralbereich korreliert, sind die gezeigten Emissionsinhomogenitäten zu erwarten. Für die nachfolgenden spektralen Untersuchungen der PL wurden deshalb repräsentativ Spots mit einer mittleren PL-Intensität gewählt.

In Teilabbildung 5.9(b) ist die mittels FDTD Simulation ermittelte **E**-Feld Verteilung zu sehen. Für die Simulation wurden Silberrnanoprismen angenommen, deren Größe und Form denen aus den experimentellen AFM-Aufnahmen entsprechen. Der Grundriss der Prismen kann einfach aus den Abbildungen 5.4 abgeleitet werden. Das Höhenprofil der Silberprismen zeigt jedoch die abgeschrägten Seitenflächen der Nanoprismen, die bei der Simulation berücksichtigt werden müssen. Die schrägen Kanten entstehen bei der Schattolithographie durch die Zunahme der Schichtdicke während des Aufdampfprozesses (s. auch Abb. 5.1). Durch die endlich große Spitze des AFMs können Strukturen im Nanometerbereich runder wirken, als es real der Fall ist. Zudem kann die Schrägung durch die Feedback-Positionierung der AFM-Spitze überschätzt werden. Eine nanometergenaue Bestimmung der einzelnen Prismenabmessungen ist daher nicht möglich; wegen deren großer morphologischer Varianz allerdings auch nicht von Nöten, da hier der größere Fehler liegen wird. In der FDTD Simulation wurden daher Silberrnanoprismen mit Dreiecksgrundfläche und einer Kantenlänge von 150 nm verwendet. Die Grundfläche nimmt auf der Höhe von 25 nm kontinuierlich bis zu einer Kantenlänge von 90 nm ab. Die einzelnen Prismen sind in der Ebene hexagonal, mit einer Periodizität von 500 nm auf einem Glassubstrat angeordnet.

Anschließend wird in den Simulationen auf den Prismen eine Schicht platziert, die die ZnPc Dünnschicht repräsentieren soll. Dafür wurde ein Material mit Brechungsindex  $n_{ZnPc} = 1,9$  gewählt, was in etwa dem mittleren Wert im relevanten Spektralbereich von 600 nm bis 1000 nm entspricht. Wie in Abb. 5.4(b) wird auch in der Simulationsumgebung die Schicht so angelegt, dass sie die darunterliegende Nanostruktur nachbildet.

Die Anregung der resultierenden Strukturen erfolgt durch Licht, welches in x-Richtung linear polarisiert ist und sich in z-Richtung ausbreitet. Das simulierte  $\mathbf{E}$ -Feld aus Abb. 5.9(b) wird in der Ebene 3 nm über den Silberprismen detektiert.

Die Simulation für einfallendes Licht der Wellenlänge  $\lambda = 880$  nm, welche der Lage der LSPR entspricht, zeigt, in Übereinstimmung mit der gemessenen PL Intensitätskarte, die höchsten  $\mathbf{E}$ -Feld-Werte zwischen und auf den Silbernanoprismen.

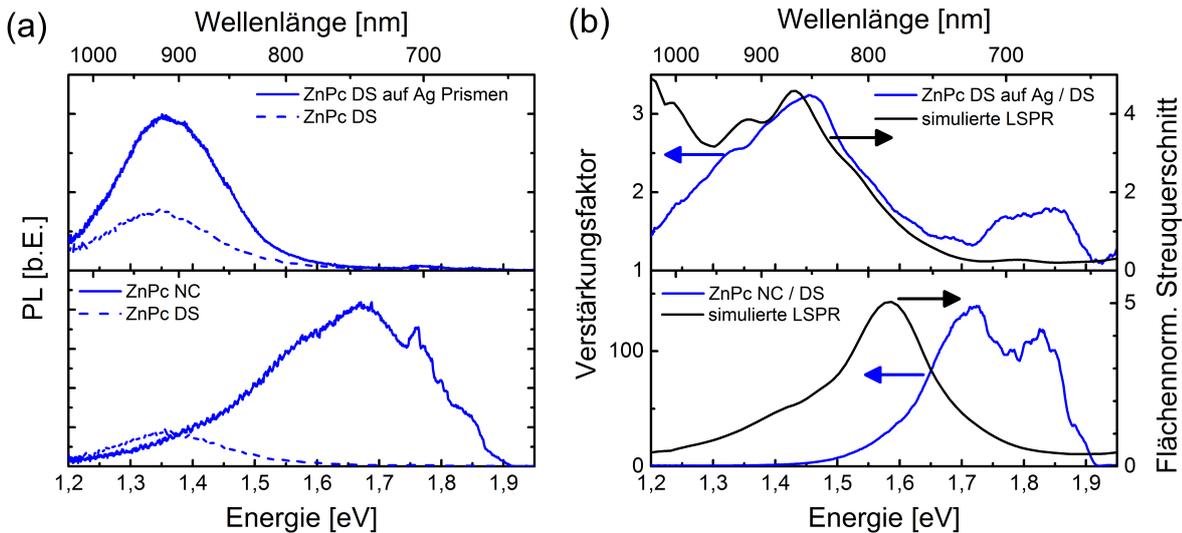


Abbildung 5.10: (a) Oben: PL-Spektren der ZnPc Dünnschicht mit (durchgezogene Linie) und ohne (gestrichelte Linie) darunterliegender Silbernanoprismenstruktur. Unten: PL-Spektren der ZnPc Nanokavitäten (durchgezogene Linie) und der dazugehörigen Dünnschicht (gestrichelte Linie). (b) Aus (a) bestimmte spektrale Verstärkungsfaktoren (blau) und FDTD Simulation der LSPR der jeweiligen Strukturen (schwarz) [121]

Die Spektren der nanostrukturierten Dünnschicht und der Referenz sind im oberen Teil von Abb. 5.10(a) zu sehen. Die PL der ZnPc Dünnschicht liegt im Spektralbereich zwischen 1,2 eV und 1,5 eV (ca 850 nm - 1000 nm). Die PL der ZnPc Dünnschicht auf den Silbernanostrukturen liegt im selben Spektralbereich, weist dort aber eine um den Faktor 3 erhöhte Intensität auf (Abb. 5.10(b), oberer Graph, blaue Linie). Im Bereich von 1,75 eV bis 1,9 eV ist ebenfalls eine, wenn auch weniger ausgeprägte PL-Intensität der strukturierten Probe zu erkennen. Ob diese Erhöhungen durch die plasmonischen Eigenschaften der Silbernanostrukturen bedingt sind, lässt sich beurteilen, indem man die Simulation des flächennormierten Streuquerschnitts in Teilabbildung (b) (schwarze Linie) betrachtet. Eine detaillierte Beschreibung und Interpretation des Kurvenverlaufs der LSPR findet weiter unten, im Abschnitt 5.4.2 zu den co-evaporierten Dünnschichten, statt. Im niederenergie-

tischen Spektralbereich ist ein Überlapp der LSPR mit der PL und der einhergehenden Verstärkung erkennbar. Dieser Teil der PL nimmt also durch die Oberflächenplasmonen der Silbernanoprismen zu.

Im Gegensatz dazu existiert im höherenergetischen Bereich um 1,8 eV keine Überschneidung der beiden Kurven. Das intensivere Signal muss daher eine andere Ursache haben. Wie bei der morphologischen Charakterisierung mittels XRD und AFM bereits festgestellt wurde, unterscheidet sich das Wachstum des ZnPc auf Glas und auf Silber. Die Emission bei 1,8 eV ist dafür ein weiterer Hinweis. Dieser Peak kann anhand spektroskopischer Studien an gelöstem ZnPc und Dünnschichten [128], sowie der später diskutierten co-evaporierten Alq<sub>3</sub>:ZnPc Proben der Emission angeregter Monomere zugeordnet werden. Es lässt sich deshalb folgern, dass sich Moleküle in amorphen Bereichen der ZnPc Schicht auf den Silbernanopartikeln in der Emission wie Monomere verhalten. Währenddessen kann die Exzimeremission den kristallinen Bereichen zwischen den einzelnen Prismen zugeordnet werden.

Die Intensität der ZnPc Photolumineszenz kann also durch die LSPR der Silbernanostrukturen erhöht werden. Ebenso ist es möglich, dass auch die strukturierte Oberfläche des ZnPc, und dabei insbesondere die Stufenkanten, für eine erhöhte Auskopplung des im Volumen erzeugten Lichts sorgt.

### ZnPc Nanokavitäten

Da in den Konfokal-PL Intensitätskarten (s. Abb. 5.9(a)) klar zu sehen ist, dass die Erhöhung auf den Prismen am stärksten ausfällt, während in den Bereichen dazwischen, d.h. auf den ursprünglichen Kugelplätzen, keine große Veränderung festzustellen ist, wurde im nächsten Schritt auch das ZnPc nanostrukturiert. Zusätzlich wurde darauf eine weitere Silberschicht, ebenfalls durch die Schattenmaske strukturiert, aufgebracht, um bereits die Voraussetzung für eine mögliche, spätere Kontaktierung zur Realisierung nanostrukturierter OLEDs zu schaffen und den Beitrag der plasmonischen Erhöhung weiter zu steigern. Ein Vergleich der Spektren der so entstandenen Nanokavitäten (NCs; engl.: *nanocavities*) mit einer ZnPc Dünnschicht auf Glas ist im unteren Teil der Abb. 5.10 illustriert. Deutlich ist das unterschiedlich gewichtete spektrale Emissionsverhalten zu erkennen. Die Referenz-Dünnschichtprobe zeigt die gleiche Exzimerlumineszenz wie die Referenz zuvor in Abb. 5.10(a) oben.

Die NCs zeigen dagegen eine sehr breite Emission von 1,5 eV bis 1,85 eV, die teilweise mit schmalen Maxima überlagert ist. Diese scharfen Merkmale bei 1,75 eV, 1,77 eV und 1,8 eV,

die nur in Proben mit Silbernanopartikeln zu sehen sind, lassen sich Raman-Moden des ZnPcs bei  $1508\text{ cm}^{-1}$  ( $C_\beta - C_\beta$  Streckschwingung der Pyrrolgruppe),  $1355\text{ cm}^{-1}$  ( $C_\alpha - C_\beta$  Streckschwingung der Pyrrolgruppe) und  $1153\text{ cm}^{-1}$  (*breathing*-Mode der Pyrrolgruppe) zuordnen [129, 130]. Es ist hinlänglich bekannt, dass die Anwesenheit metallischer Nanopartikel Raman-Streuung resonant verstärken kann (SERS: *surface enhanced raman scattering*) [131, 132, 133]. Die hergestellten metallischen Nanostrukturen eignen sich also auch als Substrate für die Raman-Spektroskopie.

Die Ursache des breiten Peaks liegt vermutlich in einem unterschiedlichen Wachstum auf den Silberprismen. Wie auch schon bei Dünnschichten auf Silbernanostrukturen zu sehen, wächst das ZnPc auf diesen nicht in kleinen geordneten Kristalliten auf, sondern in einer eher amorphen Struktur. Dies liegt in der stärkeren Substratwechselwirkung im Vergleich zur ZnPc/Glas-Grenzfläche begründet. Dadurch wachsen die Moleküle in den ersten Lagen bevorzugt liegend auf, anstatt in der aufrechten Molekülausrichtung im Fall schwach-wechselwirkender Substrate [123]. Um von dieser liegenden Konfiguration mit anwachsender Schichtdicke zu einer stehenden Phase überzugehen, bildet sich eine amorphe Übergangsschicht aus.

Bei Messungen an ZnPc Nanopartikeln, als auch an Nanopartikeln aus anderen organischen Materialien, wie Perylen und PTCDI, in verschiedenen Lösungsmitteln, die zur Bildung von größeren Aggregaten führen, wurde bereits das Auftreten einer Monomeremission bestätigt [134, 135, 136].

Durch PL Messungen bei Anregung mit unterschiedlicher Laserleistung lässt sich dies auch im hier vorliegenden Fall verifizieren. In Abb. 5.11(a), die die auf die Monomeremission normierten leistungsabhängigen Spektren von reinen Nanosäulen, also ohne angrenzende Silbernanoprismen, zeigt, erkennt man die Zunahme des niederenergetischen Exzimeranteils bei konstantem Monomeranteil mit zunehmender Laserleistung. Tatsächlich steigt auch die Monomeremission mit größer werdender Anregungsleistung, jedoch viel langsamer als die Exzimeremission. Dieser Vorgang ist irreversibel und kann durch eine thermisch aktivierte Rekristallisation des ZnPcs durch die ansteigende Laserleistung und die sich daraus ergebende langreichweitige Ordnung erklärt werden.

In Abb. 5.10(b) ist im unteren Graph neben dem Verstärkungsfaktor der nanostrukturierten Proben gegenüber der Referenz-Dünnschicht (blau) auch der simulierte Streuquerschnitt (schwarz) aufgetragen. Anders als zuvor bei den lateral ausgedehnten, unstrukturierten ZnPc Filmen sind die Maxima der LSPR und der Verstärkungsfaktorkurve um etwa 100 meV gegeneinander verschoben. Die stärkste Erhöhung zeigt sich in den expe-

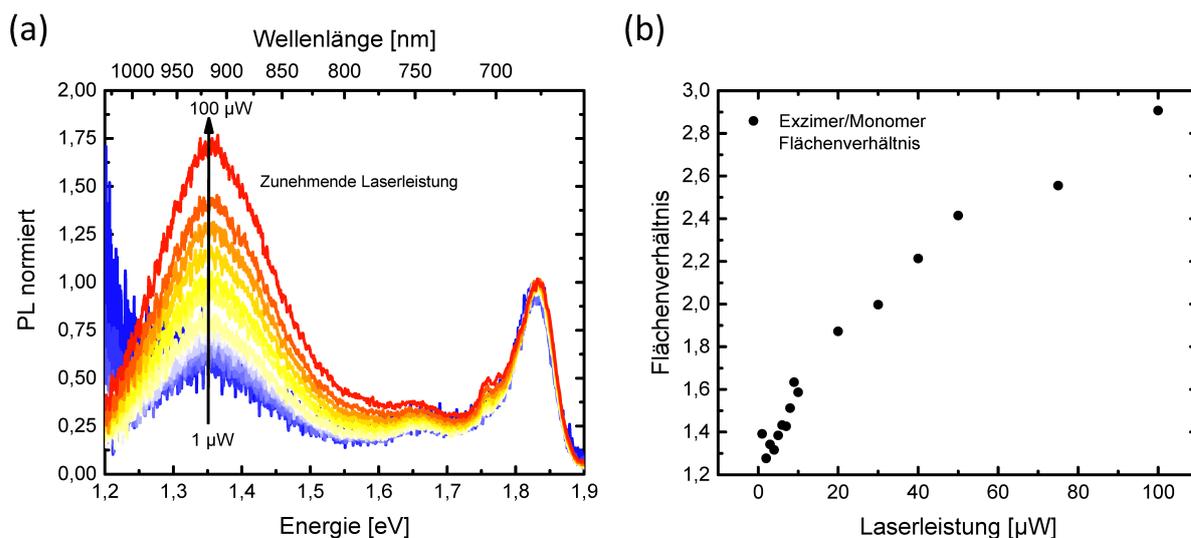


Abbildung 5.11: (a) Normierte, mit unterschiedlicher Laserleistung angeregte PL-Spektren der reinen ZnPc Nanosäulen. (b) Flächenverhältnis der Exzimer/Monomer-Emissionsbeiträge.

rimentellen Verläufen zwischen 1,65 eV und 1,9 eV durch die in den NC's auftretenden Monomeremissionslinien und deren Abwesenheit in der planaren Dünnschicht. Die Lage der LSPR ist im Vergleich zur Dünnschichtprobe im vorherigen Abschnitt zu höheren Energien verschoben (Vergleiche oberes und unteres Bild in Abb. 5.10(b)). Dies liegt zum einen daran, dass im Fall der Dünnschichten die Silbernanoprismen komplett von organischem Material umgeben sind, während die Nanokavitäten nur oben bedeckt sind. Der effektive Brechungsindex der Umgebung nimmt also ab, was nach Gl. 1.55 eine Blauverschiebung der Resonanzbedingung zur Folge hat. Zudem unterscheidet sich auch die Form der simulierten Streuquerschnittskurve von der vorherigen, da nun die oberen und unteren Silbernanopartikel miteinander koppeln können.

Ein weiterer Effekt, der zu berücksichtigen ist, ist das Diffundieren der photo-generierten Exzitonen an die Metall/Organik-Grenzfläche. Mit einer Exzitonendiffusionslänge in ZnPc Dünnschichten von 15 nm [94], die hier der halben Schichtdicke entspricht, kann ein großer Anteil der generierten Exzitonen diese Grenzfläche erreichen und strahlungslos rekombinieren.

Das in Abb. 5.10(a) gezeigte Spektrum entsteht daher vermutlich aus einer Kombination mehrerer Effekte: Aus der Ausbildung einer morphologischen Phase, die die Monomer-Emission begünstigt, deren Erhöhung durch die LSPR der Silbernanoprismen im Bereich von 1,5 eV bis 1,65 eV und der gleichzeitigen Reduktion der PL durch strahlungslose Re-

kombination an der Metall/Organik-Grenzfläche.

Es ist zudem zu beachten, dass durch die Totalreflexion an den Seitenflächen der Nanokavitäten eine gerichtete Auskopplung in Detektorrichtung begünstigt wird, wodurch die detektierte Intensität ebenfalls gesteigert wird. Durch die Vielzahl der Mechanismen, die in die Bildung und die Form des PL-Spektrums der Ag/ZnPc/Ag Nanokavitäten einfließen, ist es nicht möglich, den genauen Einfluss der lokalisierten Oberflächenplasmonen auf die photophysikalischen Eigenschaften des ZnPc's zu bestimmen. Daher wird im nächsten Abschnitt versucht, einige dieser Effekte gezielt zu eliminieren.

### 5.4.2 Lichtauskopplung in Alq<sub>3</sub> : ZnPc Strukturen

In reinen strukturierten und unstrukturierten ZnPc Dünnschichten, wie sie im vorherigen Abschnitt betrachtet wurden, können neben effizienten Quenching-Prozessen [137] auch Exziton-Exziton-Annihilationsprozesse auftreten [138]. Reabsorption emittierter Photonen durch FRET kann als weiterer, nicht-strahlender Verlustkanal in ZnPc Aggregaten erwartet werden. Um diese Mechanismen zu vermeiden, wird im Folgenden eine Gast-Matrix Probenstruktur verwendet. Für diese Arbeit wird hierzu die Kombination der ZnPc Gastmoleküle mit dem organischen Halbleiter Alq<sub>3</sub> gewählt, der in der OLED-Technologie sowohl als gängiger Emitter, als auch als Matrixmaterial verwendet wird [139].

Durch sein amorphes Wachstum bildet Alq<sub>3</sub> glatte Grenzflächen, was sich als vorteilhaft für den hier gewünschten stapelförmigen Probenaufbau erweist. Zudem wird durch das Einbringen von Fremdmolekülen geringer Konzentration nur eine schwache morphologische Störung im Vergleich zu einer reinen Alq<sub>3</sub> Schicht erwartet und damit einhergehend, ein vernachlässigbarer Einfluss auf die elektronischen Transporteigenschaften der Alq<sub>3</sub> Schicht. Das HOMO- und LUMO-Niveau des ZnPc liegen in der Bandlücke des Alq<sub>3</sub>, wodurch die im ZnPc generierten Exzitonen lokalisiert sind und nicht an die Grenzfläche diffundieren bzw. durch einen FRET-Mechanismus dorthin gelangen können. Somit ist das Quenching an den Silbrenanostrukturen auf den unmittelbaren Bereich an der Metall/Organik-Grenzfläche beschränkt. Zudem können die ZnPc Exzitonen an der Grenzfläche zum Alq<sub>3</sub> nicht getrennt werden und dadurch die PL reduzieren.

Ein weiterer Vorteil dieser Materialkombination besteht darin, dass Absorption und PL spektral voneinander getrennt sind und somit unabhängig voneinander untersucht werden können (s. Abb. 5.8). Durch die Verwendung einer Laserdiode mit 638 nm Wellenlänge wird in diesem Kapitel stets nur ZnPc angeregt, während Alq<sub>3</sub> als passive, transparente Matrix fungiert.

## Alq<sub>3</sub> : ZnPc Dünnschichten

Im oberen Teil in Abb. 5.12(a) sind die PL-Spektren von co-evaporierten Alq<sub>3</sub> : ZnPc Dünnschichten mit einem ZnPc-Massenanteil von etwa 4% mit (durchgezogene Linie) und ohne (gestrichelte Linie) darunterliegenden Silbernanostrukturen abgebildet. Im Gegensatz zu den vorherigen, reinen ZnPc Dünnschichten zeigt die co-evaporierte Dünnschicht bereits sowohl Exzimer- als auch Monomeremission. Dies spricht dafür, dass aufgrund der relativ hohen Konzentration an ZnPc sowohl Einzelmoleküle als auch ZnPc Cluster in der Alq<sub>3</sub> Matrix existieren. Auch mit darunterliegender Silbernanostruktur sind beide Bereiche gut zu erkennen, wobei sich das Intensitätsverhältnis zugunsten des Exzimeranteils verändert. Es ist insgesamt bereits eine Verstärkung des gemessenen PL-Signals, dabei insbesondere des Exzimeranteils, festzustellen.

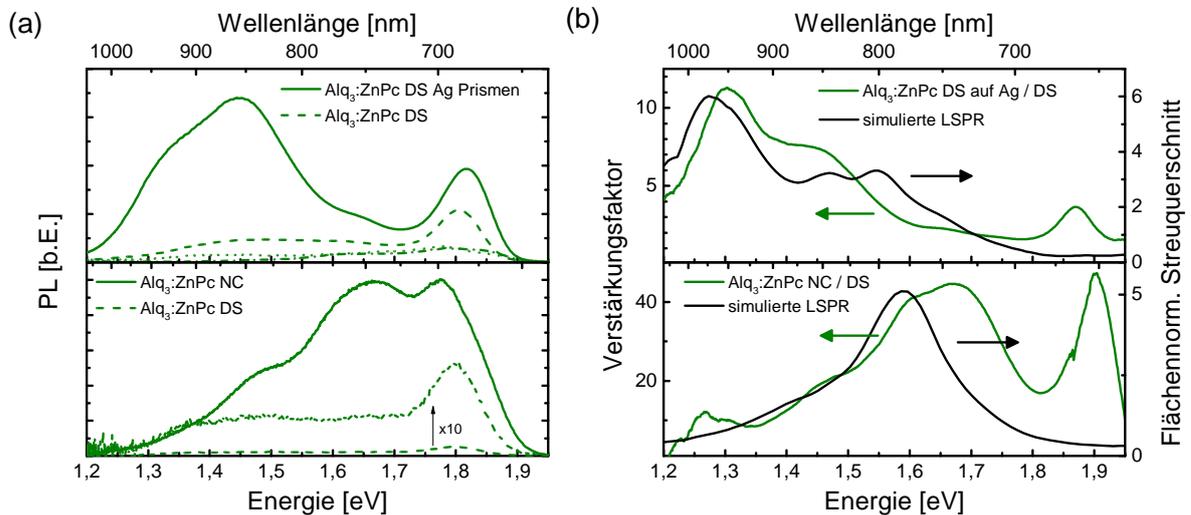


Abbildung 5.12: (a) Oben: PL-Spektren der Alq<sub>3</sub> : ZnPc Dünnschicht mit (durchgezogene Linie) und ohne (gestrichelte Linie) darunterliegender Silbernanoprismenstruktur. Unten: PL-Spektren der Alq<sub>3</sub> : ZnPc Nanokavitäten (durchgezogene Linie) und der dazugehörigen Dünnschicht (gestrichelte Linie). (b) Aus (a) bestimmte spektrale Verstärkungsfaktoren (grün) und FDTD Simulation der LSPR für die jeweilige Struktur (schwarz) [121].

In Teilabbildung (b) sind wiederum der Verstärkungsfaktor, erzeugt durch die Silbernanoprismen (grün), sowie der simulierte, flächennormierte Streuquerschnitt (schwarz) abgebildet. Es sind wiederum zwei Bereiche der erhöhten Lumineszenz zu erkennen. Im niederenergetischen Bereich von 1,25 eV bis 1,5 eV wird der Exzimeranteil an der Emission verstärkt. Hier überlappt auch der simulierte Streuquerschnitt mit der Verstärkungskurve. Beide Kurven weisen in diesem Bereich einen stufenförmigen Verlauf auf, der zunächst

anhand des Streuquerschnittes erläutert werden soll.

Merlein et al. haben bereits anhand von zwei Goldnanoprismen mit variierendem Abstand voneinander ein ähnliches Verhalten sowohl experimentell als auch durch DDA (engl.: *Discrete Dipole Approximation*) Simulation beobachtet und interpretiert [140]. Bei Betrachtung von Nanoprismen mit vertikalen Seitenflächen wurde lediglich eine LSPR beobachtet, die sich mit abnehmendem Abstand der Prismen spektral rot-verschiebt. Währenddessen wiesen Prismen mit schrägen Seitenflächen, wie sie auch in dieser Arbeit vorlagen, zwei LSPR's auf, was mit der Aufhebung der vertikalen Symmetrieachse der Nanopartikel begründet wurde. Ein ähnliches Bild ergibt sich auch im simulierten Streuquerschnitt der Dünnschicht-Nanostrukturen in Abb. 5.12(b) und auch, allerdings rot-verschoben und durch den gezeigten x-Achsenbereich abgeschnitten, in Abb. 5.10(b). Die beiden LSP-Resonanzen werden analog zu Referenz [140] der Silber/Glas (höherenergetische LPSR) und der Silber/Organik-Grenzfläche (niederenergetische LSPR) zugeordnet. Bei den, die beiden LSPR's überlagernden Oszillationen, die bei genauer Betrachtung zu erkennen sind, handelt es sich vermutlich um Artefakte der Simulation aufgrund der diskret stufenförmig aufgebauten Prismen in der Simulationsumgebung und des in Relation dazu kleinen Simulationsnetzes.

Bei Vergleich der Simulationen zu ZnPc und Alq<sub>3</sub> : ZnPc fällt auf, dass die Verschiebung der niederenergetischen LSPR stärker ausgeprägt zu sein scheint. Die Rot-Verschiebung wird durch den höheren Brechungsindex des ZnPc verursacht. In der Simulation wird mit einem konstanten Brechungsindex der Organik gerechnet, der in etwa dem mittleren Brechungsindex im relevanten Spektralbereich entspricht. Im Fall von ZnPc ist dies  $n_{ZnPc} = 1,9$  und für Alq<sub>3</sub>  $n_{Alq_3} = 1,7$ . Da die LSP-Resonanzen der Glas/Silber-Grenzfläche außer vom umgebenden organischen Material auch stark vom Glassubstrat beeinflusst wird [141], ist die Auswirkung einer Änderung des umgebenden Materials geringer als an der Silber/Organik-Grenzfläche.

Durch die starke Vereinfachung der sehr komplexen dielektrischen Funktionen der organischen Komponenten in der Simulation, ergibt sich neben der gemittelten Silberrnanoprismenform eine weiterer Näherung bei der Berechnung. Dadurch ist zwar klar zu erkennen, dass sich in Abb. 5.12(b) die PL-Verstärkungskurve und die LSPR überlappen und annähernd die gleiche qualitative Form aufweisen, sich aber doch im absoluten Abstand zwischen den beiden LSPR's unterscheiden. Das kann ein Hinweis darauf sein, dass in der FDTD Simulation die Grundfläche der Prismen überschätzt wurde.

Der Verstärkungsfaktor der Dünnschicht zeigt zusätzlich ein geringer ausgeprägtes Maxi-

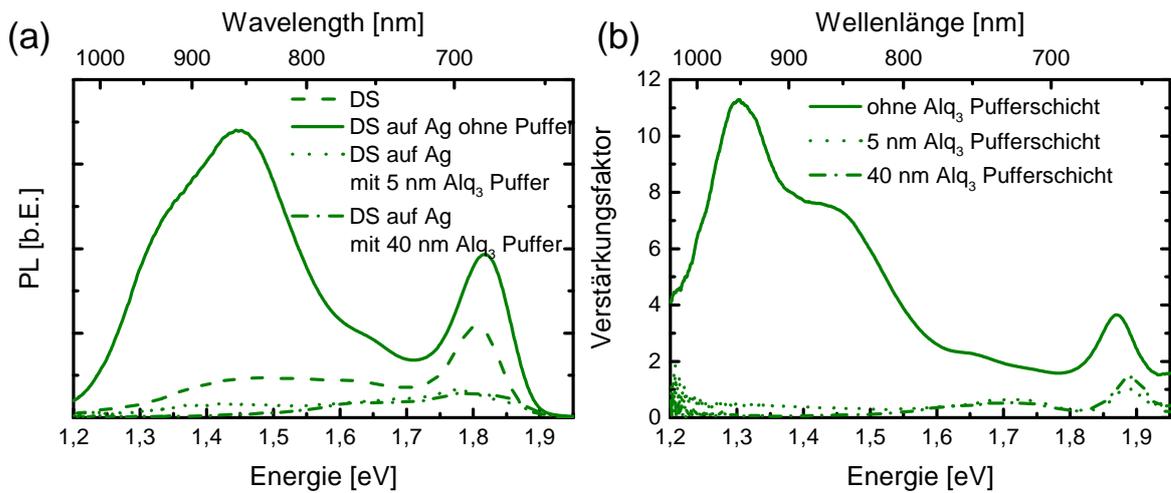


Abbildung 5.13: (a) PL-Spektren der  $\text{Alq}_3$  :  $\text{ZnPc}$  Dünnschicht mit (durchgezogene Linie) und ohne (gestrichelte Linie) darunterliegender Silbernanoprismenstruktur, sowie mit 5 nm (gepunktete Linie) bzw. 40 nm (gestrichpunktete Linie) dicker  $\text{Alq}_3$ -Pufferschicht zwischen den Silbernanoprismen und der  $\text{Alq}_3$  :  $\text{ZnPc}$  Dünnschicht. (b) Aus (a) bestimmte spektrale Verstärkungsfaktoren (grün).

imum bei etwa 1,85 eV. Einzelpeakanpassungen aller hergestellten Probengeometrien haben gezeigt, dass nur nanostrukturierte Proben, mit und ohne Silbernanoprismen, einen zusätzlichen Peak an dieser Stelle aufweisen. Es wird davon ausgegangen, dass es sich hierbei um die Emission von Exzitonen an der Oberfläche handelt, deren Spektrallinie wegen der geringeren effektiven Dielektrizitätskonstante durch die reduzierte Polarisation ihrer lokalen Umgebung blau-verschoben ist.

Bis hierhin ist der Überlapp des spektralen Verstärkungsfaktors mit der simulierten LSPR der einzige Hinweis darauf, dass die Verstärkung der PL auf die plasmonischen Eigenschaften der Silbernanostrukturen zurückzuführen ist. Um dies darüberhinaus zu verifizieren, wurden Proben hergestellt, die eine Pufferschicht aus 5 nm bzw. 40 nm  $\text{Alq}_3$  zwischen den Silbernanostrukturen und der  $\text{Alq}_3$  :  $\text{ZnPc}$  Dünnschicht enthalten. Diese soll für eine Entkopplung des LSP von der Emission der  $\text{ZnPc}$  Moleküle sorgen.

In Abb. 5.13 sind in (a) die PL-Spektren der Strukturen mit dieser Zwischenschicht zusätzlich zu den bereits zuvor diskutierten Dünnschichtstrukturen dargestellt und in (b) die daraus errechneten Verstärkungsfaktoren gegenüber der unstrukturierten Dünnschicht. Ein Unterschied in der LSPR für die drei Probengeometrien wird nicht erwartet, da zur Simulation ohnehin nur der Brechungsindex von  $\text{Alq}_3$  verwendet wurde. Bereits eine Ent-

kopplungsschicht von nur 5 nm bewirkt eine dramatische Reduktion der PL, die sogar unter das Intensitätsniveau der reinen Dünnschicht fällt. Die Implementierung einer 40 nm dicken Entkopplungsschicht reduziert dahingegen die PL nur noch unwesentlich weiter. Die Verringerung des detektierten PL-Signals hängt mit der Messgeometrie des Konfokalaufbaus zusammen (s. Abb. 3.2). Die Moleküle werden durch die Glassubstratseite angeregt, d.h. der Laserstrahl muss zunächst die Silberstrukturen durchlaufen. Im Spektralbereich des Lasers mit einer Anregungswellenlänge von 638 nm verfügen die Silbernanoprismen jedoch über eine hohe Reflektivität und Absorbanz von zusammen 24 %, wodurch die effektive Anregungsleistung und dadurch auch das PL-Signal reduziert werden (s. Abb. 5.14). Die aus der organischen Schicht emittierten Photonen können ebenfalls wieder an der Silberschicht reflektiert bzw. gestreut und absorbiert werden und so zu einer weiteren Reduktion des detektierten Signals beitragen.

Die Reichweite der **E**-Feld-Erhöhung (s. Abb. 5.14(b)) durch die LSPR der Silbernanoprismen ist zu gering, um den Verlust an Laserleistung auszugleichen. Das größte **E**-Feld entsteht an der Glas/Silber- bzw. Glas/Organik-Grenzfläche direkt neben den Silbernanoprismen, die durch die Alq<sub>3</sub> Entkopplungsschicht komplett bedeckt sind. Auch die schrägen Seitenflächen der Prismen werden komplett überdeckt. Es ist zwar auch auf den Silbernanoprismen ein erhöhtes **E**-Feld zu erkennen, jedoch weit weniger ausgeprägt und mit dem Abstand schneller abfallend als an den Seiten. Daher ist in Teilabbildung 5.13(b) für die Proben mit Entkopplungsschicht fast über den gesamten Spektralbereich ein Verstärkungsfaktor kleiner Eins zu sehen. Nur bei 1,85 eV tritt erneut der Peak auf, der ausschließlich in den nanostrukturierten Proben erscheint und daher den Verstärkungsfaktor über Eins hebt. Die Ursache dieses Peaks wird im Abschnitt zur Unterscheidung der morphologischen und plasmonischen Einflüsse näher betrachtet.

### Alq<sub>3</sub> : ZnPc **Nanokavitäten**

Da schon zuvor trotz der zahlreichen unterschiedlichen Effekte bei den reinen ZnPc Strukturen eine eindeutige Steigerung des Verstärkungsfaktors durch die Herstellung der Nanokavitäten erreicht wurde, wird deren Einfluss nun auch für die co-evaporierten organischen Schichten untersucht.

Im unteren Graph in Abb. 5.12(a) sind die PL-Spektren solcher Metall/Organik-Nanokavitäten und einer gleichzeitig aufgedampften Referenz-Dünnschicht dargestellt. Auch wenn sich die Spektren der NCs und der Dünnschicht spektral unterscheiden, ist doch in beiden Fällen der Exzimer- und Monomeranteil vorhanden, wenn auch unterschied-

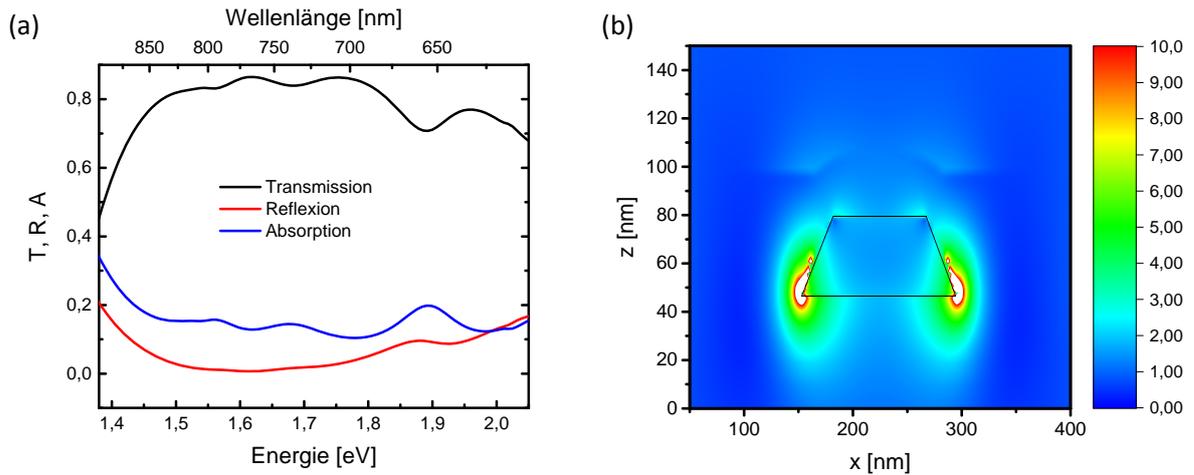


Abbildung 5.14: (a) FDTD Simulation der Transmission (schwarz), Reflexion (rot) und Absorption (blau) einer Alq<sub>3</sub> : ZnPc Dünnschicht auf einer Silbernanoprismenstruktur auf Glas. (b) **E**-Feld-Verteilung derselben Struktur in der xz-Ebene.

lich stark ausgeprägt. Das Ziel der Co-Evaporation, den morphologischen Einfluss auf die spektralen Signaturen zu verringern, war also erfolgreich.

Es wird bereits in (a) deutlich, wie stark die Lumineszenz der co-evaporierten Alq<sub>3</sub> : ZnPc NCs erhöht wird. Die spektrale Verstärkung überschreitet einen Faktor 40 im Bereich zwischen 1,6 eV und 1,7 eV (Teilabb. (b)). An dieser Stelle tritt für diese Probengeometrie auch die LSPR auf. Hier ist also im Gegensatz zu den reinen ZnPc NCs keine Abweichung zwischen maximaler Signalverstärkung und LSPR erkennbar. Die Erhöhung wird hier demnach durch die plasmonischen Strukturen verursacht. Die LSPR der NCs mit Alq<sub>3</sub> : ZnPc als aktiver organischer Schicht unterscheidet sich nur um etwa 60 meV von der der reinen ZnPc NCs, da die Nanokavitäten zum Großteil von Luft umgeben sind und nur zwischen den Partikeln eine leichte Absenkung des Brechungsindex erfolgt.

Zwischen 1,85 eV und 1,95 eV ist ebenfalls ein hoher Verstärkungsfaktor zu erkennen. Dieser kann bei 1,85 eV, wie zuvor, der Oberflächenemission der Exzitonen zugeordnet werden. Der überlagerte zweite Beitrag ist vermutlich durch den Ausläufer einer Laserreflexion zu erklären, der durch die erhöhte Reflexion an der Glas/Silber Grenzfläche nur im NC Spektrum auftaucht und daher in der Darstellung des Verstärkungsfaktors überzeichnet wird.

Bisher wurde die beobachtete PL-Erhöhung auf den gesamten Laserspot bezogen, obwohl die Fläche der Nanokavitäten kleiner als dieser ist. Mit der Größe der NCs aus den AFM Aufnahmen sowie dem berechneten Durchmesser des Laserspots  $d = 580$  nm kann ein

geometrischer Füllfaktor mit Wert  $1/13$  bestimmt werden, der den Flächenanteil der NCs innerhalb des Laserspots beschreibt. Durch Anwendung dieser Korrektur auf die Verstärkungsfaktoren erhält man eine PL-Verstärkung pro Fläche bzw. pro Molekül, die Werte von bis zu 700 annimmt.

### 5.4.3 Morphologische und plasmonische Einflüsse

Bei der bisherigen Betrachtung der Nanokavitäten wurde lediglich ein Vergleich zu Dünnschichtproben gezogen, der nur Erkenntnisse über die Gesamtverstärkung des PL Signals zulässt, aber nicht über deren Zustandekommen. Durch die simulierten LSPR konnten zwar Aussagen darüber getroffen werden, in welchen spektralen Bereichen die PL-Erhöhung durch plasmonische und in welchen Bereichen durch morphologische und probengeometrische Ursachen hervorgerufen wird, jedoch konnte keine quantitative Analyse auf Basis dieser Daten durchgeführt werden. Zudem konnten starke morphologische Einflüsse hinsichtlich des Kristallwachstums in Dünnschichten und Nanostrukturen durch die Verwendung eines Matrix/Gast-Systems verringert werden.

Um die beiden Effekte schärfer voneinander zu separieren, werden in diesem Teilabschnitt zusätzlich Nanosäulen betrachtet, die lediglich aus nanostrukturierten Säulen der organischen Halbleiter bestehen (s. Abb. 5.2(d)). In Abb. 5.15(a) sind die zugehörigen PL-Spektren abgebildet (oben: ZnPc, unten: Alq<sub>3</sub> : ZnPc). Die ZnPc Spektren der Nanokavitäten (NCs) und Dünnschichten (DS) entsprechen denen aus dem vorherigen Abschnitt, während neue Proben für die Alq<sub>3</sub> : ZnPc Spektren hergestellt wurden, um die gleiche Konzentration an ZnPc Molekülen in allen drei Probengeometrien zu gewährleisten. Im Gegensatz zu den zuvor charakterisierten Schichten ist die ZnPc-Konzentration mit 10 % nun etwas höher gewählt, um eine erhöhte Exzimer-Bildung und damit einen höheren PL-Anteil aus dieser Anregung zu erreichen, so dass auch Veränderungen in diesem Spektralbereich besser aufgelöst werden können.

Das Emissionsspektrum der ZnPc Nanosäulen (NP, engl.: *Nanopillars*) ist gegenüber dem der Dünnschicht blau-verschoben und unterstützt damit die zuvor ausgeführte Erörterung bezüglich des gleichzeitigen Auftretens der Monomer- und Exzimerphase in nanostrukturierten Proben, aber nicht in den kristallinen Dünnschichtproben. In Teilabb. 5.15(b) sind neben den schon zuvor gezeigten, simulierten Streuquerschnitten, auch die Verstärkungsverhältnisse zwischen den verschiedenen Probengeometrien dargestellt. Zunächst in schwarz abgebildet ist, wie zuvor, der Gesamtverstärkungsfaktor, gebildet aus dem Quotienten der PL-Intensitäten der NCs und der Dünnschicht. Das Intensitätsverhältnis aus

NP und Dünnschicht ist in blau eingezeichnet und repräsentiert den morphologischen Anteil an der Gesamtverstärkung. Es fällt sofort ins Auge, dass dieser Anteil die Verstärkung dominiert. Allein die Nanostrukturierung der ZnPc Lage führt durch die Ausbildung der Monomer-Phase und einer zusätzlich, durch die interne Totalreflexion an den Seitenflächen effektiv gerichteteren Auskopplung der emittierten Photonen zu einer enormen Verstärkung der PL im Bereich von 1,75 eV und 1,9 eV. Die massive Verstärkung um einen Faktor über 500, wohlgermerkt ohne probengeometrische Korrektur, kommt hierbei, wie bei den NCs, durch die Abwesenheit der Monomer-Phase in der Dünnschicht zustande. Anders als bei den NCs können die Exzitonen an keiner Metall/Organik-Grenzfläche gequencht werden und andererseits auch nicht durch ein erhöhtes  $\mathbf{E}$ -Feld, verursacht durch die LSPR der Silbernanoprismen, zu gesteigerter Emission angeregt werden. Daher ähneln sich die Kurvenverläufe der Verstärkung NP/DS und der PL-Intensität der NP hochgradig.

Schließlich ist das Intensitätsverhältnis von NC zu NP zur besseren Sichtbarkeit um den Faktor 10 vergrößert dargestellt (rote Linie). Dies soll den plasmonischen Anteil der Gesamtverstärkung repräsentieren. Es ist zu erkennen, dass das Maximum dieser Kurve in guter Übereinstimmung zur simulierten LSPR (grün-gestrichelte Linie) liegt, was die Vermutung der plasmonischen Ursache dieses Beitrags untermauert.

Mit den Einzelkurven der morphologischen und plasmonischen Verstärkung lässt sich nun auch die Form der Gesamtverstärkungskurve erklären. Die PL verändert sich von der Exzimer-dominierten Emission zu einer Monomer-dominierten Emission, die über den gesamten Spektralbereich an den Metall/Organik-Grenzflächen gequencht werden kann. Im Bereich der LSPR wird die Emission verstärkt, im höherenergetischen Bereich ab 1,75 eV hingegen nicht, wodurch der Eindruck eines spektral abgeschnittenen Monomer-Peaks bei 1,85 eV entsteht.

Die Situation für die  $\text{Alq}_3$  : ZnPc Strukturen stellt sich dagegen anders dar. Im unteren Teil von Abb. 5.15 ist die PL von co-evaporierten  $\text{Alq}_3$  : ZnPc Dünnschichten (gestrichelte Linie), NCs (durchgezogene Linie) und NPs (gestrichpunktete Linie) abgebildet. Die höhere ZnPc Konzentration spiegelt sich im Spektrum der Dünnschicht wider, bei dem nun das Exzimer-zu-Monomer-Verhältnis größer ausfällt als zuvor. Im Spektrum der NCs sind, wie zuvor in den ZnPc NC Spektren, ausgeprägte Ramanlinien zwischen 1,75 eV und 1,8 eV zu erkennen. Ansonsten ähnelt das Spektrum dem des mit 4 % ZnPc dotierten  $\text{Alq}_3$ . In Teilabb. 5.15(b) ist jedoch zu erkennen, dass der maximale Verstärkungsfaktor relativ zur Dünnschicht auf ein Viertel des Wertes für die geringer konzentrierten Proben (4 % ZnPc Anteil) gesunken ist. Dies kann an einer erhöhten Aggregatbildung liegen, die

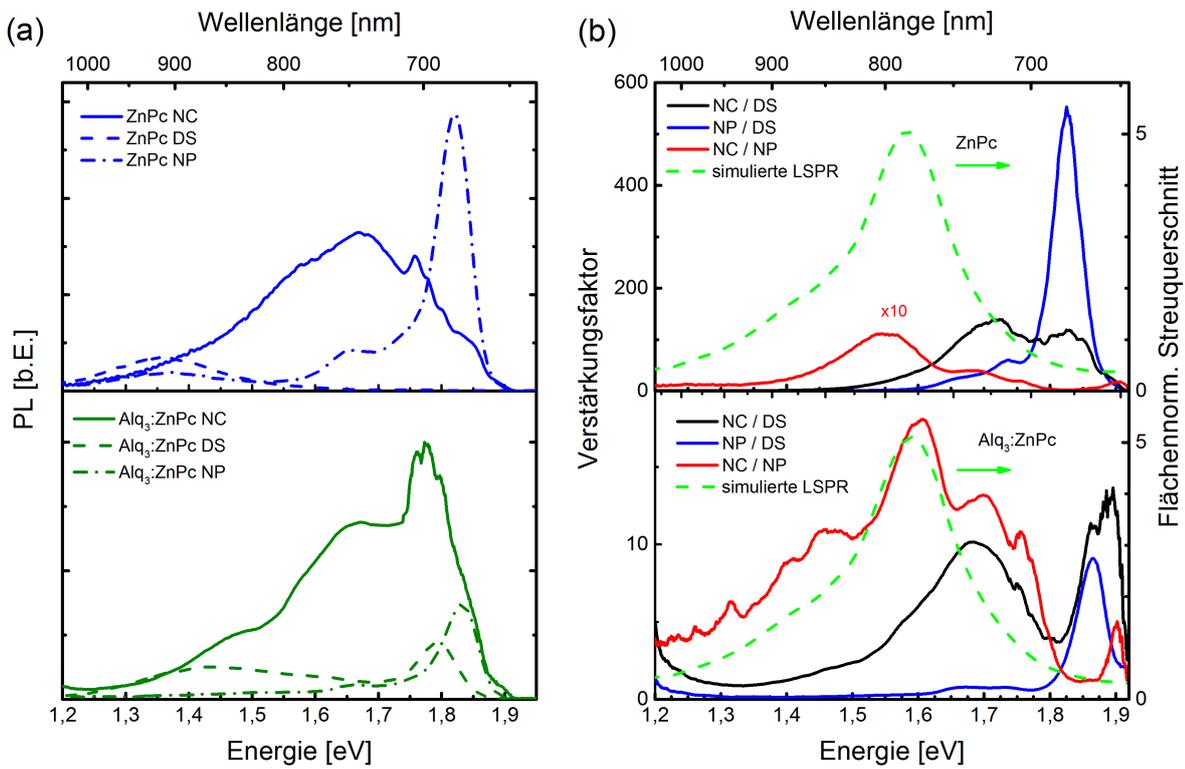


Abbildung 5.15: (a) PL-Spektren der Nanokavitäten (NC, durchgezogene Linie), Nano­säulen (NP, gestrichpunktete Linie) und Dünnschichten (DS, gestrichelte Linie) aus ZnPc (oben) und Alq<sub>3</sub> : ZnPc (unten). (b) Verstärkung der PL-Intensität der NCs gegenüber der Dünnschicht PL (schwarz), die die Gesamtverstärkung widerspiegelt, und relativ zur NP PL (rot), die den plasmonischen Anteil an der Erhöhung widerspiegelt, sowie das Verhältnis NP/DS (blau), das den morphologischen Einfluss auf die Gesamtverstärkung repräsentiert. Zudem in grün gestrichelt dargestellt, die jeweilige simulierte LSPR als Funktion der Energie [121].

zu den gleichen Verlustkanälen, z.B. infolge der Exziton-Exziton-Annihilation, führen, wie in den reinen ZnPc Strukturen.

Auch hier zeigen die nanostrukturierten NCs und NPs wieder einen zusätzlichen Peak bei 1,85 eV. Dieser wirkt sich auch auf die Verstärkungskurven von NC und NP im Vergleich zur unstrukturierten Dünnschicht aus (schwarze bzw. blaue Kurven). Dagegen ist in der Verstärkungskurve der Nanostrukturen mit Silbernanoprismen verglichen mit den metallfreien Strukturen (rote Kurve) an dieser Stelle kein Peak zu erkennen; es tritt lediglich eine geringfügige Verstärkung bei höheren Energien auf, der vermutlich auch hier durch die Reflexion eines Ausläufers der Laseranregung verursacht wird.

Der morphologische Einfluss der Strukturierung der NPs gegenüber der planaren Dünnschicht, im wesentlichen repräsentiert durch die blaue Linie, zeigt, im Gegensatz zu den reinen ZnPc-Strukturen, nur eine Verstärkung der PL-Intensität bei 1,85 eV um maximal einen Faktor 10. Dies liegt daran, dass hier durch die Dotierung bereits in der Dünnschicht Einzelmoleküle vorliegen, die für das Auftreten einer signifikanten Monomer-Emission verantwortlich sind. Daher ist die Lage des Verstärkungspeaks gegenüber der für ZnPc NPs blau-verschoben, da nur der zusätzliche Oberflächenemissionspeak bei 1,85 eV dominiert. Der maximale Verstärkungsfaktor der ZnPc dotierten Alq<sub>3</sub> NCs gegenüber den NPs liegt bei knapp unter 20 und stimmt von seiner spektralen Lage mit der simulierten LSPR gut überein. Es fällt außerdem eine starke Modulierung des Kurvenverlaufs auf. In Abb. 5.16(a) bzw. (b) ist die Einzelpeakanpassung an das NC-Spektrum bzw. das NP-Spektrum aus Abb. 5.15(a) zu sehen. Insgesamt können zehn Gauss-Peaks an die NC Emission angefügt werden, von denen drei Raman-Moden des ZnPc zugeordnet werden können (s. oben). Die sieben anderen Emissionslinien konnten auch an das NP-Spektrum angefügt werden, wobei die drei niederenergetischen Gaussfits aufgrund ihrer geringen Intensität als nicht vertrauenswürdig eingestuft werden und lediglich der Anpassung des Untergunds dienen. Die einzelnen Peaks lassen sich auch an die Verstärkungskurve in Teilabb. 5.16 (c) anpassen, wodurch deutlich wird, welche Übergänge am meisten verstärkt werden. Unterhalb von 1,4 eV passen Anpassungskurve und Daten aufgrund der geringen Peakintensität in den NP-Spektren nicht perfekt zusammen. Im restlichen Bereich ist jedoch gut zu erkennen, dass der Übergang bei 1,6 eV am stärksten erhöht wird. Auch die Ausbildung der Raman-Linien bei ca 1,77 eV im NC-Spektrum spiegelt sich hier wider. Durch spektrale Integration der Verstärkungsfaktoren lässt sich so für die co-evaporierten Schichten feststellen, dass der Effekt der plasmonisch verursachten Erhöhung des PL-Signals 4,5 mal größer ist als der Anteil der Morphologie.

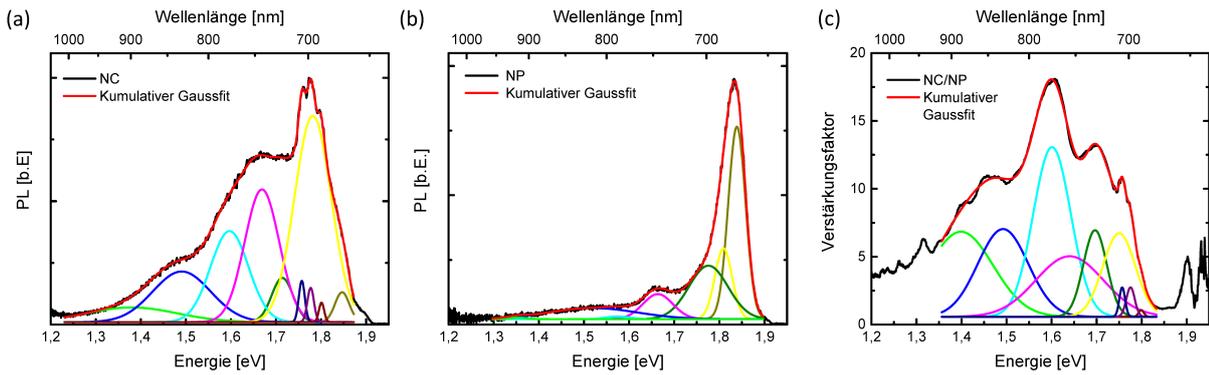


Abbildung 5.16: (a) PL-Spektren der  $\text{Alq}_3 : \text{ZnPc}$  NC (schwarz) mit Einzelpiekanpassung. Die drei kleinen Peaks zwischen 1,75 eV und 1,8 eV können Raman-Moden des  $\text{ZnPc}$  zugeordnet werden. (b) Einzelpiekanpassung der NP PL (schwarz). (c) Verstärkung der NC PL gegenüber der NP PL (schwarz) und Gausspiekanpassung mit den Gausskurven aus (a).

## 5.5 Untersuchung der Exziton-Dynamik

Bisher wurde festgestellt, dass die PL durch die Nanostrukturierung und das Einsetzen von Silbernanoprismen unter Gleichgewichtsbedingungen bei konstanter, kontinuierlicher cw-Laseranregung zu einer Steigerung der effektiven PL-Intensität führt. In diesem Abschnitt werden nun die zugrundeliegenden Mechanismen der Exziton-Dynamik, die zu diesen Beobachtungen führen können, untersucht. Die Kopplung von LSPR-Moden an die angeregten molekularen Zustände kann deren Lebensdauer verkürzen (s. Abschnitt 1.4.5). Um herauszufinden, in welchem Umfang dieser Effekt in den hier betrachteten Strukturen auftritt, wurden TCSPC Messungen an ausgewählten Strukturen durchgeführt. Auch hier wurde eine Laseranregung bei 638 nm gewählt, um wiederum nur die  $\text{ZnPc}$  Moleküle selektiv anzuregen und die integrierte PL zeitaufgelöst zu betrachten.

Zunächst wird in Abb. 5.17(a) die zeitaufgelöste PL einer reinen  $\text{ZnPc}$  Dünnschicht (blaue Symbole) mit der einer co-evaporierten  $\text{Alq}_3 : \text{ZnPc}$  (grüne Symbole) Dünnschicht verglichen. Zusätzlich ist die Antwortfunktion (IRF; engl.: *Instrument Response Function*) aufgetragen, die aufgrund der Faltung mit dem Messsignal eine Verbreiterung desselben bewirkt. Bereits ohne die multi-exponentiellen Fits ist zu erkennen, dass sich die dynamischen exzitonischen Prozesse in den beiden Schichtstrukturen stark unterscheiden und mindestens ein Zerfallskanal in der Größenordnung der Antwortfunktion bzw. kürzer auftritt. Eine Entfaltung der IRF durch eine Gauss-Kurve, die den Laserpuls repräsentiert,

und eine exponentiell abfallende Kurve, die u. a. Einflüsse der APDs widerspiegelt, ergeben eine Zeitkonstante von 0,36 ns, die die zeitliche Auflösung des verwendeten Aufbaus limitiert. Daher ist darauf hinzuweisen, dass die bestimmten Lebensdauern eine obere Grenze der tatsächlichen Werte darstellen und deshalb im folgenden mögliche Änderungen aufgrund der unterschiedlichen Strukturierung nur qualitativ diskutiert werden.

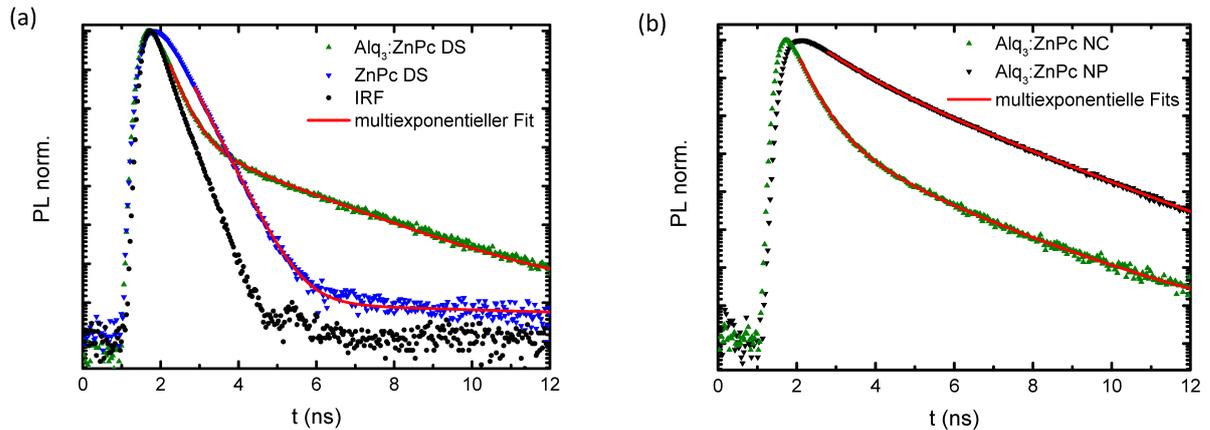


Abbildung 5.17: (a) Zeitaufgelöste PL einer reinen ZnPc Dünnschicht (blaue Symbole), einer Alq<sub>3</sub> : ZnPc Dünnschicht (grüne Symbole) und deren multi-exponentielle Fits (rot), sowie IRF des TCSPC Aufbaus (schwarze Symbole). (b) Zeitaufgelöste PL der Alq<sub>3</sub> : ZnPc NCs (grün) und NPs (schwarz) mit multi-exponentiellen Fits (rot) [121].

In Tab. 5.1 sind die aus den multi-exponentiellen Fits erhaltenen Zeitkonstanten aufgelistet. Die zeitaufgelöste PL der ZnPc Dünnschicht setzt sich aus zwei Zeitkonstanten  $\tau_2 = 0,49$  ns und  $\tau_5 = 19$  ns zusammen. Die co-evaporierte Schicht weist ebenfalls zwei Komponenten auf, von denen eine mit  $\tau_1 = 0,36$  ns der IRF Konstanten entspricht und die andere mit  $\tau_4 = 2,52$  ns ebenfalls nicht mit den beobachteten ZnPc Zeitkonstanten übereinstimmt. Die Co-Evaporation und die damit einhergehende Bildung geordneter ZnPc Cluster innerhalb der Matrix mit statistisch verteilten Einzelmolekülen führen also zu einer veränderten Exziton-Dynamik. In der ZnPc Dünnschicht entstehen überwiegend Exzimer, deren Emission daher die Lebensdauer  $\tau_2 = 0,49$  ns zugeordnet wird. Die längste Zeitkonstante  $\tau_5 = 19$  ns wird aufgrund ihrer schwachen Ausprägung an dieser Stelle vernachlässigt. Die Zeitkonstante  $\tau_4 = 2,52$  ns in der Alq<sub>3</sub> : ZnPc Dünnschicht wird der Lebensdauer der Monomere zugeordnet, da sie ausschließlich in den co-evaporierten Strukturen auftritt.

Die kurzlebige Komponente  $\tau_1 < 0,36$  ns wird vermutlich durch die Relaxation in einen nicht-strahlenden Dunkelzustand verursacht. Da dieser nur in der co-evaporierten Alq<sub>3</sub>:

ZnPc Dünnschicht vorkommt, wird diese vermutlich durch eine spezifische Orientierung der ZnPc Moleküle zueinander bedingt, die so in der reinen polykristallinen ZnPc Dünnschicht nicht existiert. Settels et al. [142] haben gezeigt, dass verschiedene Orientierungen zwischen zwei benachbarten Molekülen (Dimere) zu einer Veränderung der Potentialfläche des angeregten Zustandes führen und so dessen Relaxation durch konische Durchschneidungen mit der Potentialfläche des entsprechenden langlebigen Dunkelzustands innerhalb von einigen Hundert Femtosekunden fördern können.

In Teilabbildung 5.17(b) ist die zeitabhängige PL-Intensität der  $\text{Alq}_3$  : ZnPc basierten NC und NP dargestellt. Die Zerfallskonstanten können für die NPs zu  $\tau_3 = 0,99$  ns und  $\tau_4 = 2,49$  ns bestimmt werden. Die PL der NCs weist Zeitkonstanten mit ähnlichen Werten von  $\tau_3 = 0,86$  ns und  $\tau_4 = 2,43$  ns auf, die daher auch in diesem Fall der Monomeremission zugeordnet werden. Dabei wird  $\tau_3$  den exzitonischen Oberflächenzuständen zugeordnet, die auch in den spektral aufgelösten PL-Messungen nanostrukturierter Schichtstrukturen bei 1,85 eV zum Vorschein kommen.

Die zusätzlich auftretende kürzere Zeitkonstante von  $\tau_1 < 0,36$  ns deutet auf eine verringerte Lebensdauer der ZnPc Exzitonen aufgrund der Kopplung an die plasmonischen Anregungen der Silbernanopartikel hin. Der Vergleich der längeren Zerfallszeit in den NPs von 2,5 ns mit der kurzen Komponente in der NC PL von  $\tau_1 < 0,36$  ns ergibt eine untere Grenze für den Purcell-Faktor von  $F_P > 10$ . Andere Gruppen berichteten für ähnliche Strukturen, aber aus organischen Materialien mit sehr viel längeren intrinsischen Lebensdauern ihrer angeregten Zustände, die eine ausgeprägte Verkürzung derselben erlauben, Purcell-Faktoren zwischen 200 bis 900 [143, 144].

Die aus den zeitaufgelösten PL-Messungen bestimmte Verringerung der Exzitonenlebensdauern stimmt in der Größenordnung mit dem plasmonischen Anteil des Verstärkungsfaktors, der im vorherigen Abschnitt bestimmt wurde, überein. Wegen der inhomogenen **E**-Feld-Verteilung innerhalb der NCs bleibt aber ein gewisser Anteil von ZnPc Molekülen unbeeinflusst von der plasmonischen **E**-Feld-Verstärkung und weist daher eine im Vergleich zu den NP unveränderte Exzitonenlebensdauer von 2,43 ns auf.

## 5.6 Kurzzusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Lichtauskopplung in hybriden Metall/Organik Strukturen untersucht. Als organische Schichten wurden zum einen ausschließlich ZnPc-Moleküle und zum anderen ZnPc Moleküle, die in eine Matrix aus  $\text{Alq}_3$  co-evaporiert werden, verwendet

Proben	$\tau_1$ [ns]	$\tau_2$ [ns]	$\tau_3$ [ns]	$\tau_4$ [ns]	$\tau_5$ [ns]
ZnPc DS	-	0,49	-	-	19
Alq <sub>3</sub> : ZnPc DS	< 0,36	-	-	2,52	-
Alq <sub>3</sub> : ZnPc NP	-	-	0,99	2,49	-
Alq <sub>3</sub> : ZnPc NC	< 0,36	-	0,86	2,43	-

Tabelle 5.1: Exzitonenlebensdauern in den einzelnen Probengeometrien.  $\tau_2$  wird der ZnPc Exzimer-Emission,  $\tau_3$  und  $\tau_4$  der ZnPc-Monomer-Emission zugeordnet. Die kurzen Zeitkonstanten  $< 0,36$  ns, zusammengefasst in  $\tau_1$ , haben unterschiedliche Ursachen und werden für die Alq<sub>3</sub> : ZnPc Dünnschichten der Relaxation in Dunkelzustände und für die NCs der Verkürzung der exzitonischen Lebensdauern aufgrund der Kopplung an die LSPR der Silbernanopartikel zugeordnet.

und diese mit Silbernanostrukturen kombiniert. Dazu wurden, mittels des einfach anzuwendenden Verfahrens der Schattenlithographie, verschiedene großflächige Nanostrukturen hergestellt und optisch charakterisiert. Statische und zeitaufgelöste Photolumineszenzmessungen zeigen, dass vor allem säulenartige Strukturen mit oben und unten abschließenden Silbernanopartikeln die Lichtauskopplung gegenüber einer unstrukturierten Dünnschicht immens verbessern. Betrachtet man die spezifische Emission, d.h. pro bedeckter Substratfläche, ergeben sich spektrale Verstärkungsfaktoren bis zu einem Faktor 700. Durch gezielte Fertigung verschiedener Probenstrukturen und deren systematischen Vergleich konnte die Verstärkung in morphologisch und plasmonsich verursachte Effekte separiert werden. Der auf den lokalisierten Oberflächenplasmonenresonanzen (LSPR) der Silbernanoprismen gründende Teil der Verstärkung ist auf das erhöhte **E**-Feld in der Partikelumgebung zurückzuführen und ergibt in co-evaporierten Nanostrukturen einen Erhöhungsfaktor von 10-20 über einen Spektralbereich zwischen 1,4 eV und 1,78 eV. Dem gegenüber steht der morphologische Erhöhungsfaktor in diesen Strukturen von 10 in einem einige zehn meV breiten Bereich um 1,85 eV. Für Strukturen mit einer nur halbseitigen Begrenzung durch Silbernanopartikel und flächig ausgedehnter organischer Schicht konnte der plasmonische Anteil durch gezielte Einbringung von Entkopplungsschichten unterdrückt und dadurch dessen Einfluss bestätigt werden.

Durch zeitkorrelierte Einzelphotonen Messungen (TCSPC) konnte in den plasmonischen, säulenartigen Nanostrukturen ein um mindestens den Faktor 10 schnellerer Zerfallskanal nachgewiesen werden, der mit dem plasmonischen Anteil der 20-fachen Erhöhung der sta-

tischen PL in der Größenordnung übereinstimmt.

Damit wurde in diesem Kapitel gezeigt, dass nanostrukturierte Metall/Organik-Hybridstrukturen für eine Verwendung als organische Leuchtdioden mit einer deutlich verbesserten Lichtauskopplung und damit externen Quanteneffizienz ein hohes Potential besitzen.

# Kapitel 6

## Organische Leuchtdioden basierend auf plasmonischen Nanostrukturen

Wie im letzten Kapitel demonstriert wurde, zeigen die nanostrukturierten Metall/Organik-Hybrid-Schichten hervorragende Eigenschaften im Bereich der Lichtauskopplung im Vergleich zu unstrukturierten Dünnschichten. In diesem Kapitel wird nun untersucht, ob diese Verbesserung der Lichtauskopplung nicht nur bei photoinduzierter Anregung im organischen Halbleitermaterial, sondern auch bei elektrolumineszenten Rekombinationsprozessen genutzt werden kann. Dazu wurden im speziellen Dünnschicht OLEDs basierend auf dem Matrix/Gast-System Alq<sub>3</sub> : ZnPc mit darunterliegender Silbernanostruktur untersucht.

### 6.1 OLED-Herstellung

Als Substrate für die organischen Leuchtdioden wurden mit ITO beschichtete Glassubstrate (spi supplies, Structure Probe, Inc.) verwendet, in die zuvor mittels Photolithographie geeignete Leiterstrukturen geätzt wurden. Für die plasmonischen OLEDs wurden zunächst die Silbernanostrukturen mittels SNSL (engl.: *shadow nanosphere lithography*) analog zum vorherigen Kapitel aufgebracht und danach die Polystyrol-Kugeln entfernt. Anschließend wurde mittels Spin-Coating eine Schicht PEDOT:PSS aufgeschleudert (3000 rpm, 60 s) und zur Verbesserung der Lochinjektion durch Vakuumsublimation 2 nm  $\alpha$ -NPD abgeschieden. Darauf folgten 60 nm co-evaporiertes Alq<sub>3</sub> : ZnPc und als Elektroneninjectionsschichten 10 nm Calcium und 120 nm Aluminium. Der Probenaufbau der untersuchten OLEDs ist in Abb. 6.1 schematisch dargestellt. Die fertigen OLEDs wurden

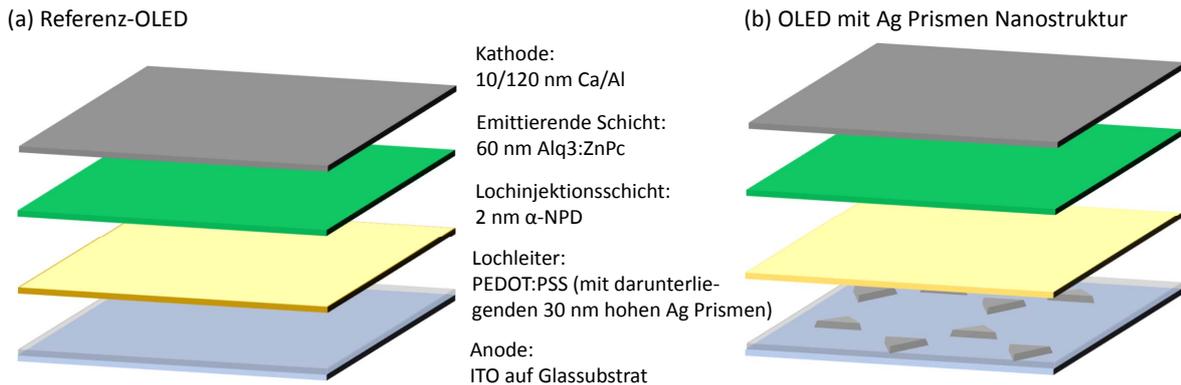


Abbildung 6.1: Probenaufbau der (a) Referenz-OLED und (b) OLED mit plasmonischer Nanostruktur.

zur Verkapselung unter Stickstoffatmosphäre mit einem Zweikomponentenkleber auf ein Glassubstrat verklebt und anschließend mit Kupferdrähten kontaktiert.

## 6.2 Opto-elektronische Charakterisierung

In den untersuchten OLEDs werden beide organischen Halbleiter durch Co-Verdampfung gleichzeitig abgeschieden, wodurch eine gute Durchmischung erreicht wird. Als Folge des Konzentrationsgefälles findet sowohl die Injektion der Elektronen sowie auch der Löcher ausschließlich in das Alq<sub>3</sub> statt. Die Bildung von Exzitonen kann durch die Lage der HOMO- und LUMO-Niveaus der beiden Materialien, insbesondere die des ZnPc Gasts bezogen auf die der Alq<sub>3</sub> Matrix (s. Abb. 2.1), sowohl direkt im Alq<sub>3</sub>, als auch im ZnPc stattfinden. Zudem sind ein Übertrag der exzitonenischen Anregungsenergie vom Alq<sub>3</sub> auf das ZnPc durch einen Förster-Resonanzenergietransfer (FRET) möglich, eine Anregung des ZnPc durch Reabsorption der Alq<sub>3</sub> EL sowie ein Relaxieren gebundener Zustände des Alq<sub>3</sub> auf die günstiger gelegenen Energieniveaus des ZnPc. Ob alle drei Prozesse zum Tragen kommen und in welcher Ausprägung, wird im Folgenden genauer diskutiert.

### 6.2.1 Strom-Spannungs-Kennlinien

Zu Beginn werden die rein elektronischen Eigenschaften der OLEDs anhand ihrer jeweiligen  $j(U)$ -Kennlinien analysiert. Hierzu sind diese in Abb. 6.2(a-d) in verschiedenen Auftragungen dargestellt. Da die ersten Messungen zunächst nur in einem Spannungsbe-

reich ab 4 V aufgenommen werden konnten, sind als Ergänzung im Inset (a-c) Messungen zu einem späteren Zeitpunkt bei niedrigen Spannungen gezeigt. In diesen Messungen ist die absolute Gesamtstromdichte geringer, ansonsten hat sich das qualitative Verhalten bei höheren Spannungen mit Ausnahme von Schwankungen im Bereich zwischen 3 bis 5 V kaum verändert.

In der linearen Darstellung in Teilabbildung (a) ist zunächst die bei kleineren Spannungen von ca 3 V beginnende Zunahme der Stromdichte in der plasmonischen OLED zu erkennen. Dieser Effekt kann an einem geringeren Parallelwiderstand in der plasmonischen OLED infolge parasitärer Kurzschlüsse, verursacht durch Metall-Diffusion und Bildung von Strompfaden beim Aufdampfen der Kathoden, liegen oder an einer besseren Injektion von Ladungsträgern als in der Referenz-OLED ohne strukturierte Silberschicht, deren Kennlinie erst ab ca 11 V sichtbar anzusteigen beginnt. Es ist außerdem zu erkennen, dass der Anstieg der Kennlinie bei der plasmonischen OLED zu Beginn weniger steil verläuft als bei der entsprechenden Referenzkennlinie. Da die Injektion der Elektronen über die Ca/Al Schicht, die in beiden OLEDs eine gleiche Grenzfläche zur Organik aufweist, erfolgt, liegt es nahe, die Ursache der unterschiedlichen  $j(U)$ -Kennlinien in der Injektion der Löcher zu vermuten. Die Silbernandredreiecke scheinen also die Potentialbarriere für die Lochinjektion zu verringern. Um diese abzuschätzen sind in den Teilabbildungen (c) und (d) die Kennlinien jeweils so dargestellt, dass eine separate Analyse nach dem Modell der thermionischen Emission und der Fowler-Nordheim-Tunnelinjektion möglich ist.

Bei Betrachtung der doppelt-logarithmischen Darstellung in Teilabbildung (b) zeigen sich zunächst verschiedene Bereiche im Kurvenverlauf, die in dieser Darstellung mit linearen Fits angenähert werden können. Die  $j(U)$ -Kennlinie einer OLED zeigt in dieser Auftragung typischerweise drei charakteristische Bereiche: den Ohmschen Bereich mit der Steigung  $m = 1$ , den Bereich der Füllung der Fallenzustände ( $m \gg 2$ ) und den Bereich der Raumladungsbegrenzten Ströme (SCLC; engl.: *space charge limited current*), der sich in der doppelt-logarithmischen Auftragung bei gleichbleibender Ladungsträgerkonzentration durch eine Steigung von  $m = 2$  auszeichnet (s. Gl. 1.25). In den vorliegenden Kennlinien der plasmonischen OLED findet sich zunächst eine Steigung von  $m \approx 1,5 - 1,7$  bis etwa 9 V (5 V im Inset). Anschließend beginnt, mit weiter ansteigender Spannung, das Auffüllen der Fallenzustände ( $m \approx 3 - 4$ ). Dass dieser Bereich bei den später durchgeführten Messungen früher auftritt, weist auf eine veränderte Fallenverteilung in der OLED hin und damit möglicherweise auf deren beginnende Degradation, z.B. infolge einer thermisch aktivierten Diffusion des Kontaktmetalls in die OLED hinein.

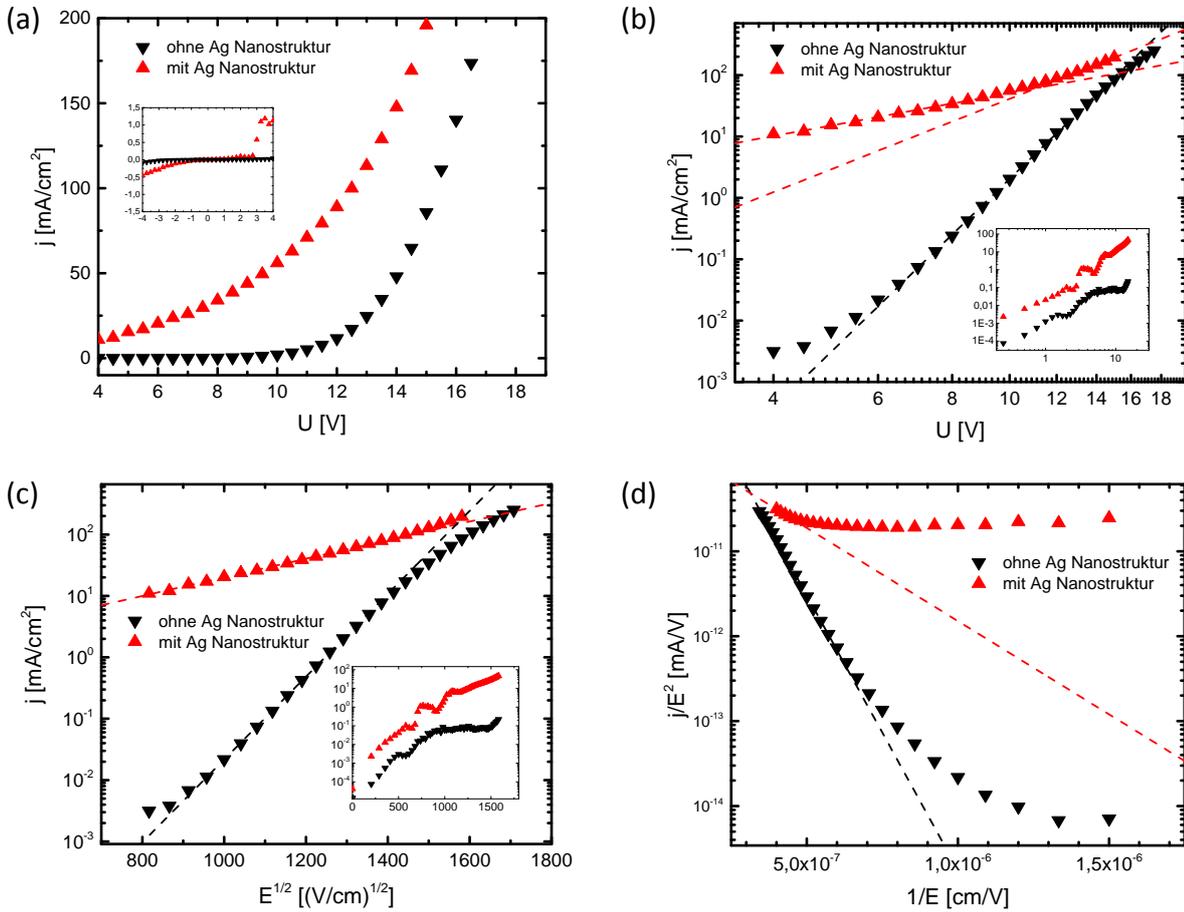


Abbildung 6.2: Verschiedene Darstellungen der  $j(U)$ -Kennlinien: (a) lineare Darstellung, (b) log-log-Plot zur Darstellung Raumladungs-begrenzter Ströme (SCLC, engl.: *space charge limited currents*), (c)  $\ln j(E^{1/2})$  zur Hervorhebung der thermionischen Emission und (d)  $\ln j/E^2(1/E)$  zur Hervorhebung der Fowler-Nordheim Tunnelinjektionsbeiträge. Die Insets zeigen jeweils die später erfolgte Messung bei kleineren Spannungen.

Der Verlauf der Referenzkennlinie zeigt in dem aufgenommenen Messbereich dagegen hauptsächlich eine steile Steigung von  $m \approx 9$  im Vergleich zur plasmonischen OLED. Da zu erwarten ist, dass die aktive organische Transportschicht der plasmonischen OLED mehr oder zumindest gleich viele Fallenzustände besitzt, ist davon auszugehen, dass diese im untersuchten Spannungsbereich bereits gefüllt sind.

In Teilabbildung 6.2(c) ist der natürliche Logarithmus der Stromdichte über  $E^{1/2}$  aufgetragen, um auftretende Injektionsbarrieren nach Gl. 1.21 bestimmen zu können. Jedoch ist zu erkennen, dass zumindest im Fall der Referenz OLED mehr Datenpunkte bei niedrigeren Spannungen nötig wären, um auf diese Weise eine Potentialbarriere zu bestimmen. Daher werden auch hier die nachträglichen Messungen mit mehr Datenpunkten im niedrigen Spannungsbereich verwendet. Aus diesen ergibt sich jeweils eine effektive Potentialbarriere von  $\Phi_{B,Ag} = 0,67$  eV und  $\Phi_{B,Ref} = 1,15$  eV für plasmonische und die Referenz-OLED. Diese Barriere wird der Lochinjektion zugeordnet, da diese bei niedrigen Spannungen aufgrund der energetischen Niveaus an den Grenzflächen der Materialien dominieren sollte. Die berechnete Differenz zwischen der Austrittsarbeit des PEDOT:PSS und des HOMOs von Alq<sub>3</sub> bzw.  $\alpha$ -NPD beträgt 0,6 - 0,7 eV bzw. 0,2 eV, wobei die relevanten Transportniveaus der Einzelschichten angenommen wurden, was nicht notwendigerweise der Situation an der Grenzfläche entspricht. UPS Untersuchungen der PEDOT:PSS/Alq<sub>3</sub> Grenzfläche ergaben beispielsweise eine Barriere für die Lochinjektion von  $\Phi_B = 1,2$  eV [145], die mit der aus den Messdaten bestimmten Barriere der Referenz-OLED gut übereinstimmt. Es scheint also, dass eine 2 nm dicke Schicht des  $\alpha$ -NPD nicht ausreicht, um die Injektion maßgeblich zu verbessern, da diese vermutlich noch nicht ausreichend gut geschlossen ist. Die Silbernanodreiecke hingegen beeinflussen die Barriere signifikant und verringern sie, so dass die Injektion verbessert wird. Dies wird vermutlich auf mikroskopischer Skala durch Inhomogenitäten des E-Felds an den Ecken und Kanten der Nanoprismen verursacht.

Da in OLEDs bei Raumtemperatur meist eine Mischung aus thermionischer Emission und FN-Tunnelinjektion vorherrscht, wird durch die Auftragung in Teilabbildung (d) schließlich die Potentialbarriere für die Tunnelinjektion bestimmt. Hier wird der höhere Spannungsbereich zur Barrierenbestimmung verwendet; d.h. dass sowohl die Injektion von Löchern als auch von Elektronen eine Rolle spielt. Aus der Steigung des linearen Fits bei halblogarithmischer Auftragung in Abb. 6.2(d) ergibt sich jeweils eine Barriere von  $\Phi_{B,Ag} = 172$  meV und  $\Phi_{B,Ref} = 361$  meV. Die Werte unterscheiden sich deutlich von denen im Fall einer thermionischen Injektion, was zum einen an der Annahme einer reinen Loch-

injektion bei dieser liegen kann und zum anderen an der Messung zu unterschiedlichen Probenlebensdauern. Es ist trotzdem klar zu sehen, dass sich in beiden Fällen eine geringere Barriere für die OLED mit den Silbrenanostrukturen ergibt, was zu der verbesserten Ladungsträgerinjektion führt.

Im Folgenden wird nun die simultan mit den Strom-Spannungsmessungen aufgenommene Elektrolumineszenz näher betrachtet und mit den  $j(U)$ -Kennlinien in Zusammenhang gebracht.

### 6.2.2 Elektrolumineszenz

Die opto-elektronische Charakterisierung der OLEDs erfolgte mit dem Konfokalmikroskopieaufbau, der auch im vorherigen Kapitel verwendet wurde. Aufgrund der relativ schwachen Emission wurde auf ein Pinhole verzichtet, um die detektierte Lichtintensität zu erhöhen. Zur reproduzierbaren Bestimmung der Elektrolumineszenz wurde die angelegte Spannung schrittweise erhöht und anschließend gehalten, um jeweils ein Spektrum der Elektrolumineszenz aufzunehmen. Diese wurden integriert, um ein vergleichbares Maß für die Gesamt-EL zu bestimmen. Aus der numerischen Apertur und dem Brechungsindex des verwendeten Immersionsöls ergibt sich ein Öffnungswinkel von ca  $158^\circ$ . Es wird somit aufgrund der Messgeometrie nur das durch die ITO-Anode in diesem Öffnungswinkel transmittierte Licht detektiert.

In Abb. 6.3 ist die Elektrolumineszenz einer Referenz-OLED und einer OLED mit Silbrenanostruktur in Abhängigkeit der angelegten Spannung (a) und der Stromdichte (b) dargestellt. In Teilabbildung (a) ist ab einer angelegten Spannung von 10 V ein steiler Anstieg der EL der plasmonischen OLED im Vergleich zur Referenz-OLED, deren Anstieg bei etwa 11 V beginnt und flacher verläuft, zu erkennen. Die Auftragung der EL über die angelegte Spannung ist sinnvoll, um die nötige Betriebsspannung zu bestimmen und um diese für unterschiedliche Probenkonfigurationen zu vergleichen. Zudem ist sie ein Indikator für das Überwinden der jeweiligen Injektionsbarrieren für Elektronen und Löcher. Ein Vergleich mit Abb. 6.2 (a) macht die Korrelation zwischen einsetzender EL und starkem Anstieg der  $j(U)$ -Kennlinie deutlich. Letztendlich ist das Entwicklungsziel metall/organischer Hybridbauteile die externe Quanteneffizienz zu erhöhen, also im Fall der OLEDs eine höhere Leuchtkraft bei geringer angelegter Spannung (und Strom) zu erzielen. Eine höhere Emission bei gleicher angelegter Spannung wurde hier somit bereits erreicht.

Um die Emissionserhöhung aber vor dem Hintergrund der elektrischen Betriebsleistung zu

bewerten und um die zugrundeliegenden physikalischen Prozesse genauer zu analysieren, ist es jedoch erforderlich, die EL in Abhängigkeit der Stromdichte bzw. der elektrischen Leistung aufzutragen (Abb. 6.3(b,c)). Die EL der Referenz-OLED (schwarze Symbole) zeigt einen linearen Anstieg mit wachsender Stromdichte bzw. Leistung. Das bedeutet, der Anteil der injizierten Ladungsträger, aus denen sich Exzitonen bilden, die anschließend strahlend rekombinieren, bleibt auch bei höheren Stromdichten konstant.

Die EL der plasmonischen OLED zeigt dagegen ein anderes Verhalten. Zunächst ist bis zu Stromdichten von etwa  $126 \text{ mA/cm}^2$  die EL der Referenz-OLED größer als die der plasmonischen OLED, die erst ab etwa  $23 \text{ mA/cm}^2$  beginnt nicht-linear anzusteigen und bei  $126 \text{ mA/cm}^2$  die EL der Referenz kreuzt. Aus der doppelt-logarithmischen Auftragung in Abb. 6.3(d) ergibt sich ein Bereich mit einem Anstieg der  $EL \propto j^{4,5}$ . Ab etwa  $100 \text{ mA/cm}^2$  flacht der Anstieg ab.

Zur Klärung dieses Verhaltens muss zunächst überprüft werden, ob eine Kopplung zwischen der LSPR der Silbernanoprismen und der Emission der ZnPc bzw. Alq<sub>3</sub>-Moleküle durch das PEDOT:PSS überhaupt möglich ist. Dazu muss die Dicke dieser Zwischenschicht betrachtet werden, wozu in Abb. 6.4 (a) und (b) AFM-Aufnahmen von Silbernanoprismen vor und nach dem Aufbringen der PEDOT:PSS Lage gezeigt sind. Es ist deutlich zu sehen, dass die Leerräume zwischen den Prismen durch das Polymer aufgefüllt werden und infolge dessen die Höhendifferenz auf und neben den Prismen abnimmt. Dies wird quantitativ durch das Höhenprofil über jeweils ein Prisma aus (a) und (b) in Abb. 6.4(c) bestätigt. Die Höhendifferenz nimmt um die Hälfte von etwa 35 nm auf etwa 17 nm ab. Zudem werden die Kanten der Prismen abgeflacht, was für eine Bedeckung mit PEDOT:PSS spricht. In Teilabbildung (d) ist schließlich die Höhenverteilung in den beiden Aufnahmen (a) und (b) dargestellt. Aus der Verbreiterung der Verteilung bei niedrigen Höhen kann auf eine größere Rauigkeit der PEDOT:PSS-Schicht zwischen den Prismen (rot) im Vergleich zu der von ITO (schwarz) geschlossen werden. Jedoch kann aus den AFM-Ausnahmen nicht direkt geschlossen werden, welche Dicke das PEDOT:PSS auf den Prismen aufweist. Ein Aufschleudern mit denselben Parametern wie hier angewendet ergibt für ein glattes ITO-Substrat ohne Ag Prismen eine PEDOT:PSS-Schicht von ca. 40 nm. Nimmt man diesen Wert als Referenz für die Schichtdicke zwischen den Prismen, so ergibt sich mit den Höhenprofilen eine Schichtdicke von ca. 20 nm auf den Prismen. Für eine ausreichende Kopplung mit den Molekülen der optisch-aktiven Schicht wäre dies bereits eine recht große Entfernung. Jedoch ist zum einen der Abstand an den Prismenkanten, an denen die elektrisch Felderhöhung ohnehin am stärksten ist,

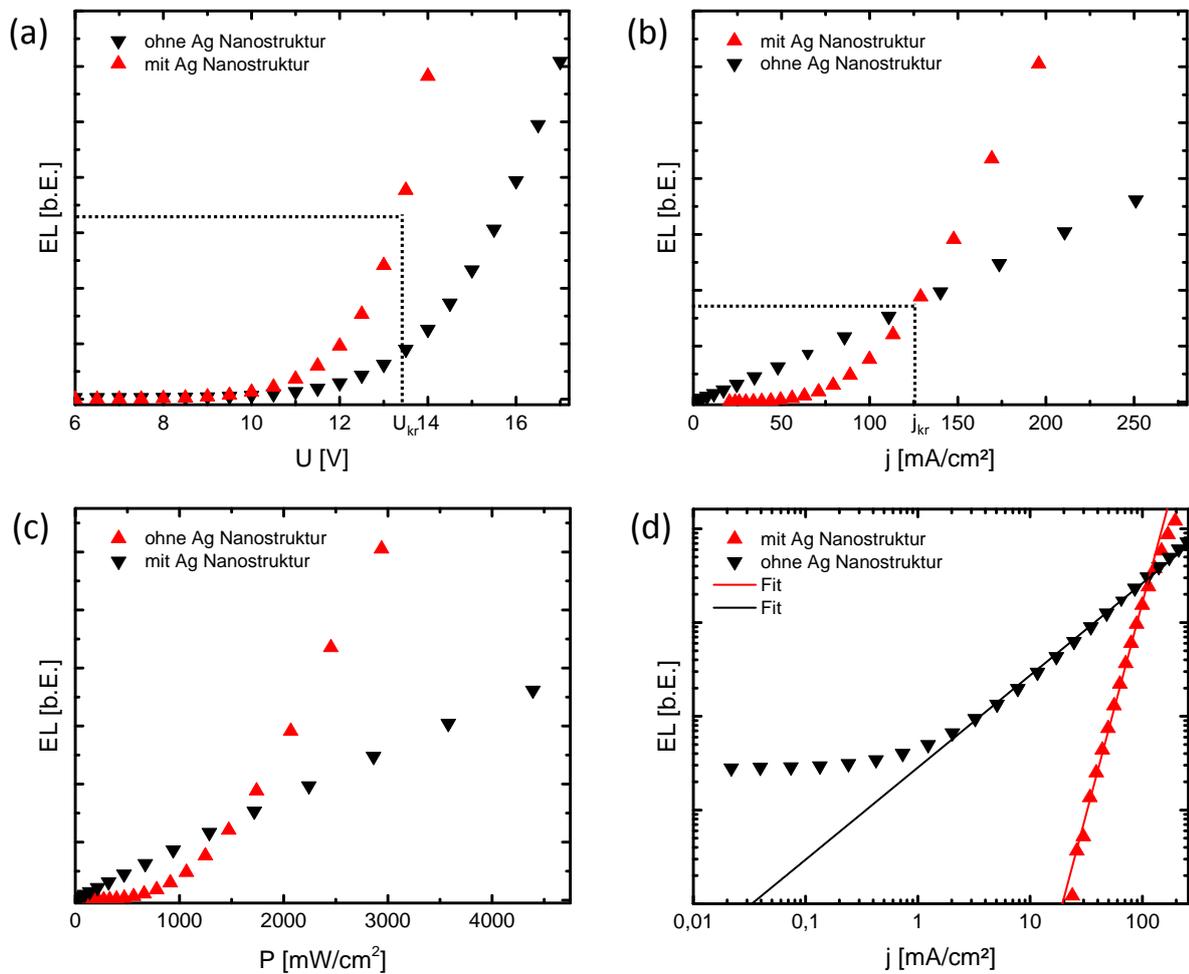


Abbildung 6.3: (a) EL der OLEDs ohne (schwarze Symbole) und mit darunterliegender Silbernanostruktur (rote Symbole) in Abhängigkeit der Spannung. (b) EL in Abhängigkeit der Stromdichte. (c) EL in Abhängigkeit der elektrischen Leistung und (d) EL in Abhängigkeit der Stromdichte in doppelt-logarithmischer Auftragung.

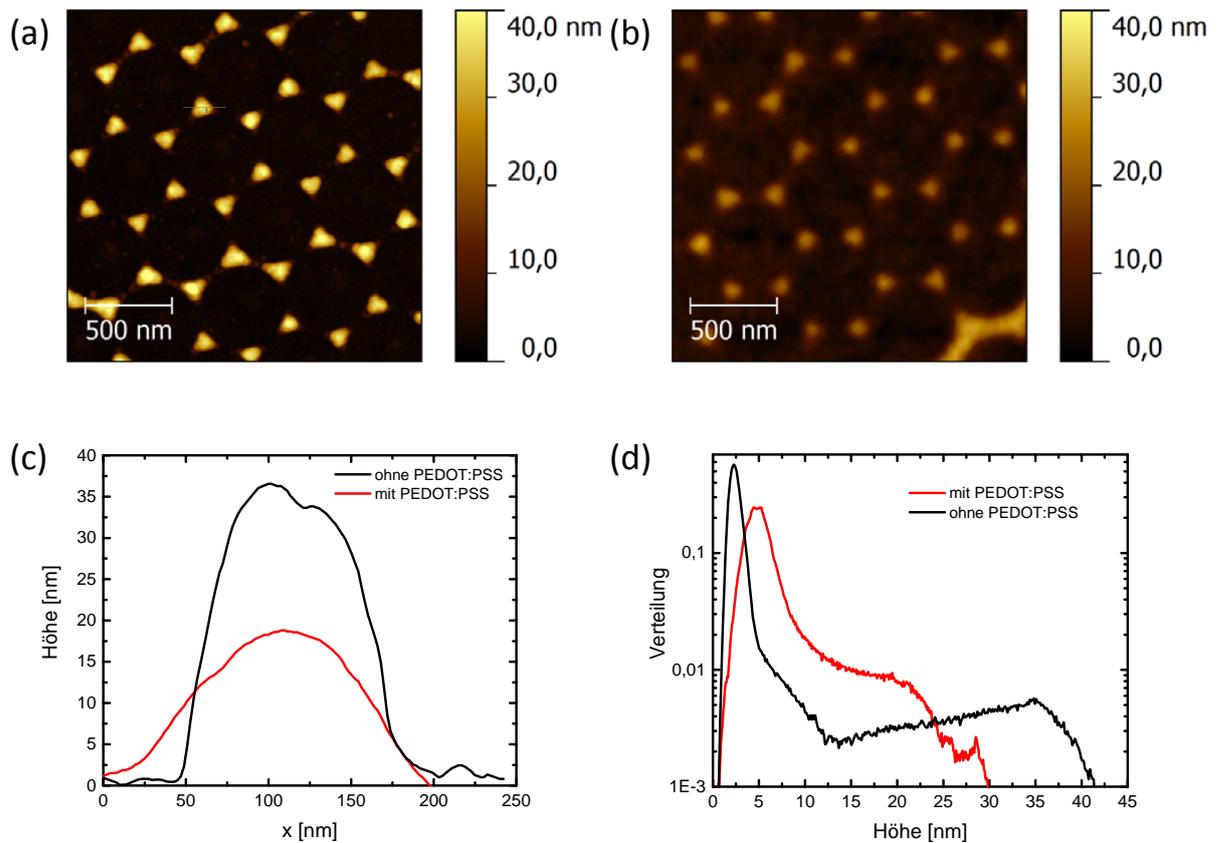


Abbildung 6.4: AFM-Aufnahme von Ag Nanoprismen vor (a) und nach (b) dem Aufschleudern von PEDOT:PSS. (c) Höhenprofil über jeweils ein Prisma aus (a) und (b); (d) Höhenverteilung der gezeigten AFM-Aufnahmen.

zur optisch-aktiven Schicht geringer, zum anderen handelt es sich hierbei um eine obere Abschätzung, da die reale PEDOT:PSS-Schichtdicke im vorliegenden Fall durchaus geringer als 40 nm sein kann. Eine Kopplung der LSPR an die Emission der Moleküle erscheint also aufgrund des Abstandes durchaus möglich, zudem ebenso eine Kopplung der Silbernanoprismen mit der Ca/Al-Kathode und dadurch eine Änderung der spektralen Lage der LSPR und der Feldverteilung innerhalb der OLED (s. weiter unten). Darüberhinaus agiert die PEDOT:PSS-Schicht als Exzitonen-blockierende Schicht, sodass diese nicht an den Silbernanoprismen gequencht werden können.

Der Vergleich des EL(U)- und des EL(j)-Diagramms zeigt, dass bei der plasmonischen OLED die Elektrolumineszenz bei geringeren Spannungen einsetzt, ihr Beginn jedoch erst mit größeren Stromdichten einhergeht. Die Interpretation der j(U)-Kennlinien hat eine verbesserte Injektion der Löcher in die OLED mit Silbernanostruktur ergeben. Es

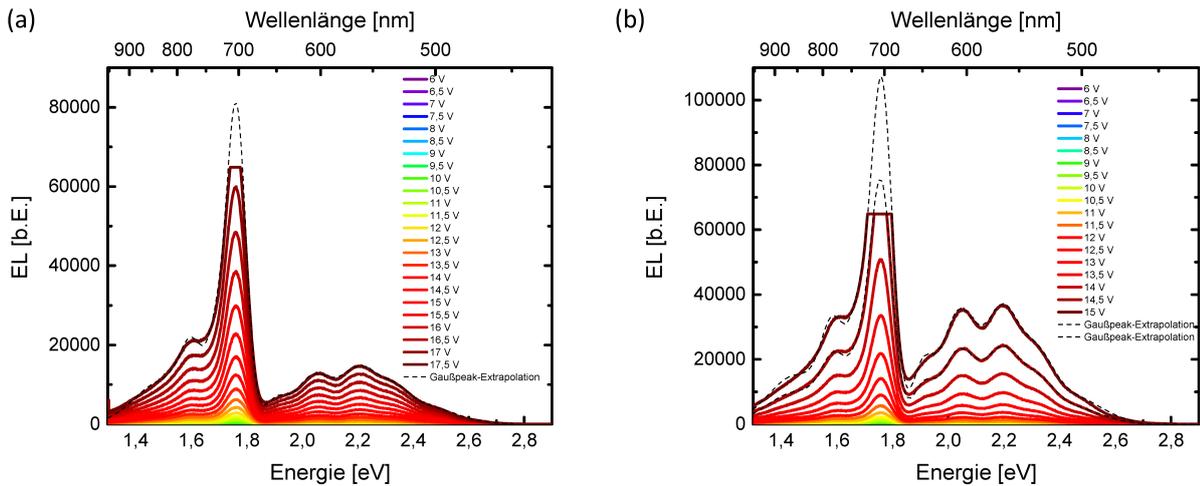


Abbildung 6.5: (a) EL-Spektren der OLED ohne Silbernanostruktur in Abhängigkeit der angelegten Spannung. (b) PL-Spektren der OLEDs mit Silbernanostruktur in Abhängigkeit der angelegten Spannung.

erscheint deshalb plausibel, dass bei niedrigen Stromdichten von  $j < 25 \text{ mA/cm}^2$  bereits Exzitonen in der plasmonischen OLED gebildet werden, diese jedoch nicht-strahlend rekombinieren. Da zunächst bevorzugt Löcher injiziert werden, bildet sich eine hohe Löcherkonzentration an der Grenzfläche zur Kathode. Bei einsetzender Elektroneninjektion findet die Exzitonenbildung also auch in nächster Nähe zu dieser statt. Da auf eine Exzitonen-blockierende Schicht verzichtet wurde, ist hier die nicht-strahlende Rekombination an der Al/Ca/Organik-Grenzfläche sehr hoch. Mit steigender Elektroneninjektion wandert die Rekombinationszone aufgrund der höheren Beweglichkeit von Elektronen im Alq<sub>3</sub> von der Kathodengrenzfläche weg, und die Verluste durch Quenching an der Metall/Organik-Grenzfläche nehmen ab [146]. Mit diesem Ansatz kann auch das nicht-lineare Emissionsverhalten erklärt werden. Die Quenchingrate weist eine  $d^{-3}$  Abhängigkeit mit dem Abstand  $d$  zur Kathode auf [115]. Die Verlustmechanismen nehmen also mit dem Abstand nicht-linear ab. In Kombination mit einer linearen Zunahme der gebildeten Exzitonen mit der Stromdichte, ergibt dies insgesamt ein nicht-lineares EL( $j$ )-Verhalten. Der genaue Verlauf hängt hierbei jedoch von der Verschiebung, bzw. Vergrößerung, der Rekombinationszone, bzw. der Zone der Exzitonenbildung, in Abhängigkeit der Stromdichte ab, welche schwer zu bestimmen ist.

Schließlich bleibt noch die Ursache der erhöhten EL im Fall der plasmonischen OLED für  $j > j_{kr}$  zu diskutieren. Naheliegender ist aufgrund der Analogie zur Probenstruktur des vorherigen Kapitels eine ähnliche Kopplung der LSPR der Silbernanoprismen an die ZnPc

Emission. Um dies zu verifizieren sind in Abb. 6.5(a) und (b) die EL Spektren der beiden OLED-Typen für verschiedene Spannungswerte dargestellt. Auch hier ist aus den EL Spektren der Referenz-OLED ein linearer Anstieg der emittierten Lichtintensität mit der Spannung zu erkennen, während die plasmonische OLED für hohe Spannungswerte einen überproportionalen Anstieg aufweist. Zudem zeigt sich, dass neben der ZnPc-Emission zwischen 1,3 eV und 1,85 eV auch der Alq<sub>3</sub>-Anteil im Spektralbereich zwischen 1,8 und 2,7 eV an der Emission erhöht wird; scheinbar sogar in größerem Maß als der des ZnPcs. Um dies spektral selektiv zu betrachten, sind in Abb. 6.6 exemplarisch jeweils Spektren der Referenz- und der plasmonischen OLED bei gleicher Stromdichte ober-, unterhalb und bei der kritischen Stromdichte  $j_{kr}$  gezeigt. Konkret sind das die Spektren mit den zugehörigen Stromdichten  $j_o \approx 170 \text{ mA/cm}^2$  ( $U_{ref}=16,5 \text{ V}$ ,  $U_{Ag}=14,5 \text{ V}$ ),  $j_u \approx 90 \text{ mA/cm}^2$  ( $U_{ref}=15 \text{ V}$ ,  $U_{Ag}=12 \text{ V}$ ) und  $j_{kr} \approx 126 \text{ mA/cm}^2$  ( $U_{ref}=15,5 \text{ V}$  bzw.  $16 \text{ V}$ ,  $U_{Ag}=13,5 \text{ V}$ ). Da im Kreuzungsbereich der beiden EL-Verläufe bei  $j_{kr}$  kein nahegelegener Datensatz der Referenz-OLED verfügbar war, wurden die beiden benachbarten Spektren dargestellt. Das Spektrum der plasmonischen OLED in Teilabbildung (c) überschreitet bei der vorgegebenen Integrationszeit die maximale Kapazität der CCD Kamera. Um auch diese Spektren auswerten zu können, wird die ZnPc Emission mithilfe von Gauß-Peaks, deren Halbwertsbreiten und Positionen aus den Fits der übrigen Spektren bestimmt wurden, extrapoliert (gestrichelte Linien). Allerdings ist zu berücksichtigen, dass in diesem Bereich die Nachweisempfindlichkeit der Kamera nicht mehr notwendigerweise linear verläuft.

In Teilabbildung 6.6(a) sind zusätzlich die Einzel-Gaußpeak-Anpassungen eingezeichnet. Im EL-Spektrum des ZnPc zwischen 1,3 eV und 1,8 eV konnten die Monomer Emission bei 1,76 eV mit zugehöriger vibronischer Progressionen bei 1,60 eV und eine zweite Monomer-Komponente bei 1,68 eV mit vibronischer Progression bei 1,52 eV angepasst werden. Es handelt sich hierbei vermutlich um eine Davydov Aufspaltung der Monomer Emission des ZnPc. In der Alq<sub>3</sub>-EL ist in der Literatur meist nur ein relativ breiter Emissionspeak bei etwa 2,3 eV auszumachen [97, 101]. Hier sind dagegen fünf Emissionsbeiträge im Abstand von jeweils 150 meV zu erkennen, was einer typischen Energie vibronischer Zustände entspricht. Möglicherweise sind diese durch den Dotanden ZnPc bedingt, der die Morphologie der Alq<sub>3</sub>-Dünnschicht so verändert, dass die Einzelbeiträge der vibronischen Progression zum Vorschein kommen.

In Teilabbildung 6.6(b) erkennt man am besten das Verhalten der unterschiedlichen EL Anteile der beiden Materialien. Während die Intensität des ZnPc Peaks bei der plasmonischen OLED bei 1,79 eV zwischen der der beiden Referenzspektren liegt, übersteigt die

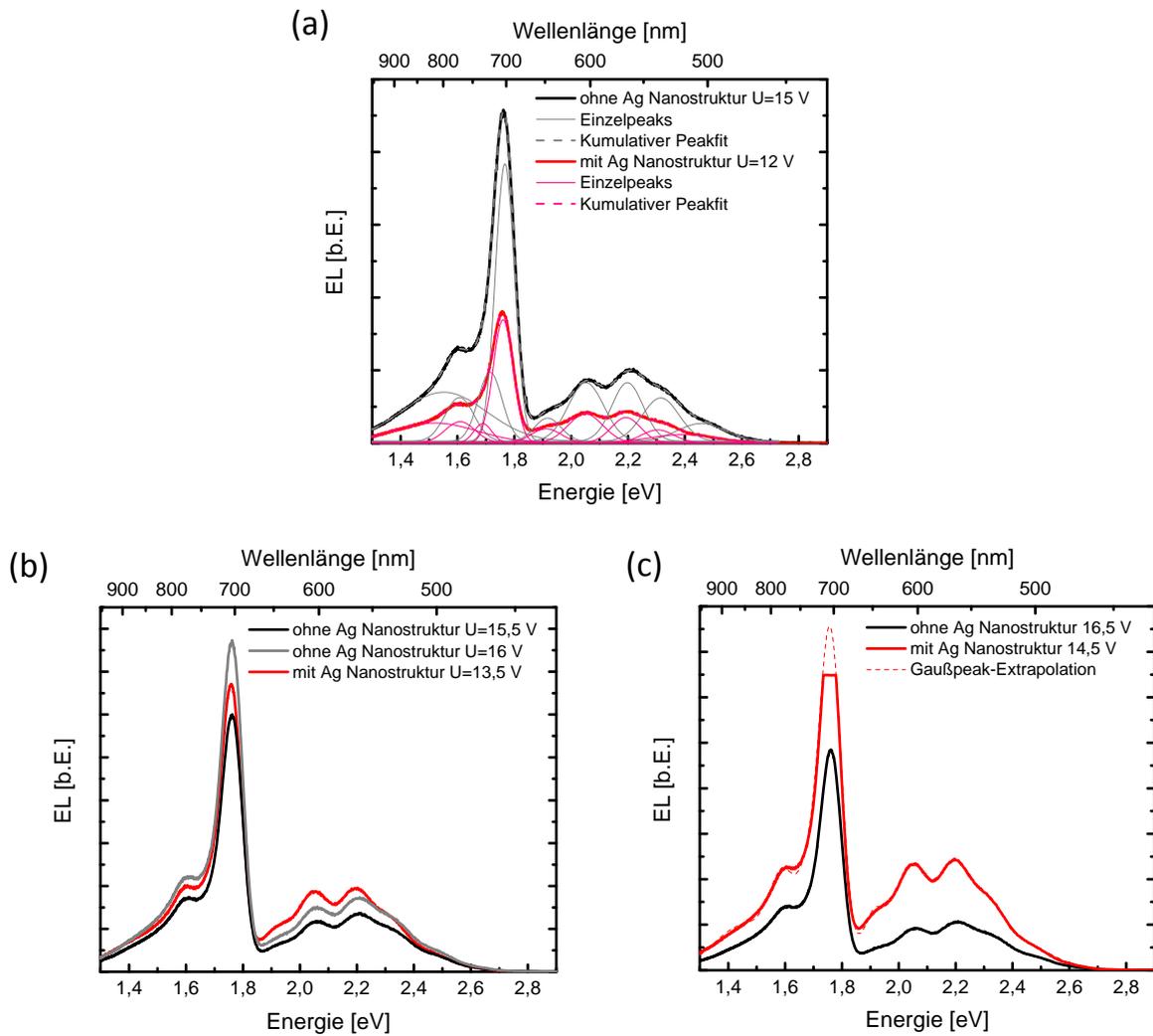


Abbildung 6.6: PL Spektren der Referenz-OLEDs (schwarz, blau) und der plasmonischen OLEDs (rot) bei jeweils gleicher gemessener Stromdichte: (a)  $j_u \approx 90 \text{ mA/cm}^2$ , (b)  $j_{kr} \approx 126 \text{ mA/cm}^2$  und (c)  $j_o \approx 170 \text{ mA/cm}^2$ .

Alq<sub>3</sub> Peakintensität bereits die der beiden Referenzspektren. D.h. also, dass bei dieser Stromdichte zuerst die Alq<sub>3</sub>-Exzitonen-Rekombination und/oder deren Auskopplung effizienter als in der Referenz-OLED stattfindet, während dies für die ZnPc-Emission erst bei höheren Stromdichten auftritt. In den Ergebnissen des vorherigen Kapitels 5.4.2 zeigte sich in den FDTD-Simulationen kein spektraler Überlapp der LSPR mit dem Emissionsspektrum des Alq<sub>3</sub>. Es ist jedoch möglich, dass hier die Aluminiumkathode mit der LSPR der Silbernanostrukturen wechselwirkt und diese so beeinflusst, dass es nun zu einer Überschneidung kommt. Daher wurden erweiterte FDTD Simulationen für die Probenstrukturen der OLEDs mit und ohne Aluminiumkathode durchgeführt, deren Ergebnisse in Abb. 6.7 (a) dargestellt sind. Die schwarze Linie zeigt den simulierten Streuquerschnitt der Silbernanopartikel in einer nanostrukturierten OLED ohne Aluminium-Kathode, der aufgrund der ähnlichen Probenstruktur den Simulationsergebnissen der co-evaporierten Dünnschichten des letzten Kapitels (5.12) ähnelt. Die rot gezeichneten Verläufe stellen den Verlauf des Streuquerschnitts mit Al-Kathode dar und zeigen nun auch einen Beitrag im Bereich der Alq<sub>3</sub>-Emission zwischen 1,8 eV und 2,5 eV. Um auszuschließen, dass dieser Beitrag allein durch die Existenz der Aluminiumkontaktfläche zustande kommt, zeigen die grünen Linien zusätzliche Simulationsergebnisse einer OLED mit Al-Kathode, jedoch ohne plasmonische Nanostrukturen. Hier tritt aufgrund des senkrechten Einfallswinkels der Strahlung keine Streuung auf und die Absorption wird allein durch die Aluminiumkathode verursacht, da sämtliche organischen Schichten mit verschwindendem Extinktionskoeffizienten definiert wurden. Der höherenergetische Beitrag zur LSPR wird also zweifelsfrei von der Kopplung zwischen Al-Kathode und Silbernanoprismen verursacht.

Eine solche Kopplung verändert auch die E-Feldverteilung innerhalb der OLED. Ohne Al-Kathode nimmt das E-Feld der Silbernanoprismen in z-Richtung, d.h. entlang des Schichtstapels exponentiell ab. Bei Auftreten einer Kopplung mit der Kathode ist dies nicht mehr der Fall, wie in Abb. 6.7(b) zu sehen ist.

Um zu bestimmen, in welcher Weise die einzelnen Emissionsbeiträge verstärkt werden, wurden die EL-Spektren mit jeweils neun Gaußkurven angepasst (s. beispielhaft in Abb. 6.6(a) gezeigt), von denen vier der ZnPc Emission zwischen 1,45 eV und 1,76 eV zuzuordnen sind und fünf der Alq<sub>3</sub> Emission zwischen 1,91 eV und 2,43 eV. Die Summe der Gaußflächen des jeweiligen Materials in Abhängigkeit der Stromdichte ist in Abbildung 6.8(a) dargestellt. Sowohl die ZnPc- als auch die Alq<sub>3</sub>-Emission der plasmonischen OLED steigen demnach nicht-linear an, während beide in der Referenz-OLED ein lineares Verhalten zeigen. Das FDTD-Simulationsspektrum der nanostrukturierten OLED (rote Linie in

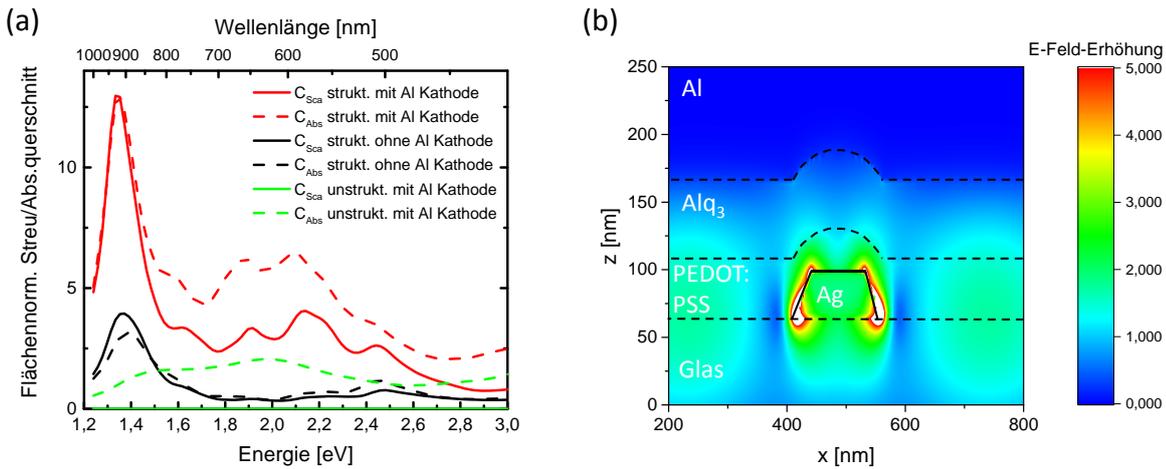


Abbildung 6.7: (a) FDTD Simulation des flächennormierten Streuquerschnitts- (durchgezogene Linien) und Absorptionsquerschnitts (gestrichelte Linien) der nanostrukturierten OLED (rot), derselben OLED-Struktur ohne Kathode (schwarz) und einer unstrukturierten OLED Referenzstruktur (grün). (b) FDTD-Simulation der E-Feld-Verteilung innerhalb der OLED bei senkrecht einfallender, in x-Richtung polarisierter Strahlung der Wellenlänge  $\lambda = 647$  nm.

Abb. 6.7) zeigt jedoch ein Minimum des Streuquerschnitts bei dem beobachteten Hauptpeak der ZnPc-Monomer-Emission im Elektrolumineszenzspektrum bei 1,76 eV. Würde der nicht-lineare Anstieg durch die Kopplung der LSPR an die Emission der organischen Moleküle verursacht, sollte sich ein Unterschied zwischen dem Anstieg der Alq<sub>3</sub>- und der ZnPc-Emission in dieser Bauteilstruktur zeigen. Dass dies nicht der Fall ist, bekräftigt die obige Annahme, dass das nicht-lineare Verhalten in dem Zusammenspiel zwischen Exziton-Quenching an der Metall/Organik-Grenzfläche und einer Verschiebung der Rekombinationszone weg von der Kathode begründet ist.

In Teilabbildung 6.8(b) ist das Verhältnis der ZnPc-EL zur Alq<sub>3</sub>-EL sowohl für die plasmonische OLED (rote Symbole) als auch für die Referenz-OLED (schwarze Symbole) als Funktion der Stromdichte dargestellt. Die EL der Referenz-OLED zeigt bei niedrigen Stromdichten zunächst einen Anstieg des ZnPc-Anteils gegenüber dem des Alq<sub>3</sub>, bevor sich ab etwa 25 mA/cm<sup>2</sup> ein gegenläufiger Trend entwickelt, der sich schließlich auf einen stabiles Verhältnis von etwa 1,8 einstellt. Der Verlauf des EL Intensitätsverhältnisses der plasmonischen OLED weist im gemessenen Strombereich keine Sättigung auf. Stattdessen nimmt der Alq<sub>3</sub>-Beitrag kontinuierlich zu. Da die FDTD Simulation gezeigt hat, dass prä-

ferentiell ein Überlapp der LSPR mit der Elektrolumineszenz des Alq<sub>3</sub> existiert, erklärt dies, dass dieser Beitrag auch stärker erhöht wird. Mit zunehmender Stromdichte bzw. EL verstärkt sich dieser Effekt selber, da die LSPR erst durch die Alq<sub>3</sub> Emission angeregt wird.

In Teilabbildung (c) ist schließlich das Intensitätsverhältnis zwischen der ZnPc bzw. Alq<sub>3</sub> EL der plasmonischen OLED mit der ZnPc bzw. Alq<sub>3</sub> EL der Referenz-OLED dargestellt. Da sich die zugehörigen Stromdichten der aufgenommenen Spektren stark unterscheiden, wurden die Datenpunkte aus Teilabbildung (a) interpoliert und diese miteinander in Relation gesetzt. Zu Beginn weisen die relativen ZnPc und Alq<sub>3</sub> Emissionen einen ähnlichen Verlauf auf. Ab etwa 85 mA/cm<sup>2</sup> zeigt sich jedoch ein steilerer Anstieg im Intensitätsverhältnis von Alq<sub>3</sub>. Der Anstieg der Alq<sub>3</sub>-Emission kann durch den Überlapp mit der LSPR-Anregung erklärt werden. Die höhere ZnPc-EL in der plasmonischen OLED wird dagegen mangels Überlapp mit der LSPR vermutlich durch einen effizienteren FRET vom Alq<sub>3</sub> oder die Reabsorption von Photonen der Alq<sub>3</sub>-EL verursacht. Vor allem der zweite Prozess scheint relevant zu sein, da diese direkt von der EL des Alq<sub>3</sub> abhängt und somit deren stromabhängiges Verhalten nachbildet.

### 6.3 Kurzzusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der Einfluss plasmonischer Nanostrukturen auf die opto-elektronischen Eigenschaften von Alq<sub>3</sub> : ZnPc OLEDs untersucht. Im wesentlichen wurden zwei wichtige Unterschiede zu unstrukturierten OLEDs festgestellt. Zum einen zeigten die  $j(U)$ -Kennlinien eine verbesserte Injektion von Löchern durch die Silbernanoprismen, die vermutlich durch hohe E-Feldstärken an den Kanten der Prismen verursacht wird. Hierdurch beginnt die OLED bereits bei niedrigeren Spannungen als das Referenzbauteil zu leuchten, obwohl gleichzeitig die Elektrolumineszenz größere Stromdichten im Fall der plasmonischen OLED benötigt. Die verbesserte Injektionscharakteristik zeigt neben der erhöhten Emission durch die Kopplung an lokale Oberflächenplasmonenresonanzen eine weitere Möglichkeit, die externe Quanteneffizienz von OLEDs durch den Einsatz metallischer Nanostrukturen gezielt zu steigern.

Die plasmonische OLED wies, im Gegensatz zur sich linear verhaltenden Referenz-OLED, einen nicht-linearen Anstieg der Elektrolumineszenz mit steigender Stromdichte auf. Dieses Verhalten führt dazu, dass ab einer kritischen Stromdichte von  $j_{kr} = 126 \text{ mA/cm}^2$  die EL der plasmonischen OLED die der Referenz übersteigt. Das nicht-lineare Verhalten

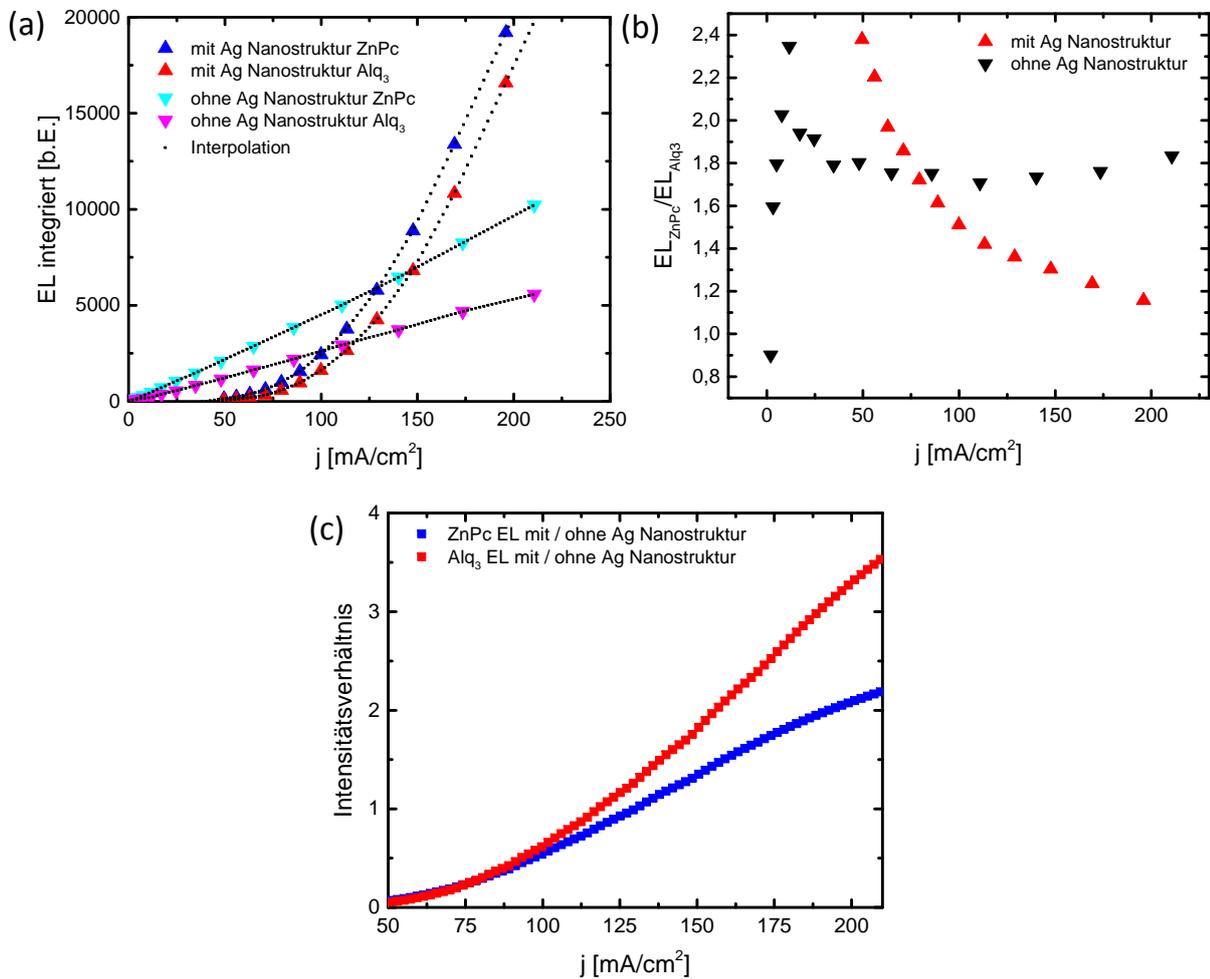


Abbildung 6.8: Vergleich der EL-Intensitäten von ZnPc und Alq<sub>3</sub> anhand der Flächen der jeweils angefitzten Gauß-Peaks: (a) Gesamt-EL der einzelnen Materialkomponenten (ZnPc: blau, cyan; Alq<sub>3</sub>: rot, pink), (b) Intensitätsverhältnis der ZnPc-EL zur Alq<sub>3</sub>-EL und (c) Intensitätsverhältnis der ZnPc-EL der plasmonischen OLED gegenüber der der Referenz (blaue Symbole) und gleiches für die Alq<sub>3</sub>-EL (rote Symbole), berechnet aus den interpolierten Datenpunkten aus (a).

wurde mit der Verschiebung der Rekombinationszone, weg von der Kathodengrenzfläche, und den damit einhergehenden reduzierten Quenching-Verlusten erklärt.

Durch Vergleich der spektralen Elektrolumineszenz mit der simulierten Lage der LSPR in den OLED-Strukturen konnte geschlossen werden, dass nur die Alq<sub>3</sub>-Emission durch diese verstärkt wird, nicht aber die ZnPc-Monomer-Emission. Ein Überlapp würde nur mit der ZnPc Exzimer Emissionsbande bestehen, die jedoch im EL-Spektrum nicht auftrat. Die Erhöhung des ZnPc-Anteils an der EL wird daher vorrangig durch einen effizienteren Förster-Energietransfer von der Alq<sub>3</sub>-Matrix oder durch die Reabsorption von dort emittierten Photonen des Alq<sub>3</sub> verursacht.



# Zusammenfassung

Opto-elektronische Bauelemente auf Basis organischer Moleküle haben in den letzten Jahren nicht nur in Nischenbereichen, wie der Kombination organischer Photovoltaik mit gebäudeintegrierten Konzepten, sondern vor allem auch in der Entwicklung von kommerziell verfügbaren OLED (organische lichtemittierende Dioden) Bauteilen, wie 4K TV-Geräten und Handy Displays, an Bedeutung gewonnen. Im Vergleich zu anorganischen Bauteilen weisen jedoch vor allem organische Solarzellen noch weitaus geringere Effizienzen auf, weswegen die Erforschung ihrer Funktionsweise und der Einflüsse der einzelnen Bestandteile auf mikroskopischer Ebene für die Weiterentwicklung und Verbesserung des Leistungspotentials dieser Technologie unabdingbar ist.

Um dies zu erreichen, wurde in dieser Arbeit die Wechselwirkung zwischen der lokalisierten Oberflächenplasmonenresonanz (LSPR) metallischer Nanopartikel mit den optischen Anregungen organischer Dünnschichten in dafür eigens präparierten opto-elektronischen Hybrid-Bauteilen aus kleinen Molekülen untersucht. Durch die Implementierung und Kopplung an solche plasmonischen Nanostrukturen kann die Absorption bzw. Emission durch das lokal um die Strukturen erhöhte elektrische Feld gezielt beeinflusst werden. Hierbei ist der spektrale Überlapp zwischen LSPR und den Absorptions- bzw. Emissionsspektren der organischen Emitter entscheidend. In dieser Arbeit wurden durch Ausnutzen dieses Mechanismus sowohl die Absorption in organischen photovoltaischen Zellen erhöht, als auch eine verstärkte Emission in nanostrukturierten OLEDs erzeugt.

Besonderer Fokus wurde bei diesen Untersuchungen auf mikroskopische Effekte durch neu entstehende Grenzflächen und die sich verändernden Morphologien der aktiven organischen Schichten gelegt, da deren Einflüsse bei optischen Untersuchungen oftmals nur unzureichend berücksichtigt werden. In der Arbeit wurden daher die nicht zu vernachlässigenden Folgen der Einbringung von metallischen Nanostrukturen auf die Morphologie und Grenzflächen zusammen mit den spektralen Veränderungen der Absorptions- und Emissionscharakteristik organischer Moleküle analysiert und in Zusammenhang gebracht,

wodurch eine Verbesserung der Effizienzen opto-elektronischer Bauteile erreicht werden soll.

### **Funktionalisierte Silbernanopartikel in organischen Solarzellen**

Zunächst wurde der Effekt der LSPR auf die Absorption organischer Materialien in photovoltaischen Zellen mit implementierten Silbernanopartikeln analysiert und bewertet. Da bereits in einer früheren Arbeit gezeigt wurde, dass kubische Silbernanopartikel die Absorption in Diindenoperylen (DIP)/Fulleren C<sub>60</sub> Dünnschichtsolarzellen verbessern können, jedoch aufgrund der dabei entstehenden Metall/Organik-Grenzflächen vermehrt nicht-strahlende Verlustkanäle an diesen auftreten und die Effizienz der Solarzellen negativ beeinflussen, wurde, als materialspezifische Neuerung, bei den hier durchgeführten Studien eine Ummantelung dieser Silbernanopartikel mit einer isolierenden Hülle verwendet und deren Einfluss auf die resultierenden opto-elektronischen Eigenschaften untersucht. Die Herstellung der kubischen Silbernanopartikel erfolgte mittels einer Polyolsynthese und die Ummantelung durch eine sich selbst anordnende Monolage (SAM) aus Decanthiolen CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>SH. Da die Lage der LSPR der Silbernanopartikel stark von deren Form abhängt, wurden mit Hilfe von *Finite Difference Time Domain* (FDTD) Simulationen die theoretischen Streuquerschnitte geometrisch verschieden geformter Partikel simuliert. Durch Vergleich mit den experimentellen UV/VIS Messungen konnten sehr gut die Größe und Form der Nanopartikel, sowie deren morphologische Variation bestimmt werden. Diese Methode zur Bestimmung der Partikelgeometrie liefert, je nach Anforderung an die Monodispersivität der Nanopartikel, eine gute Alternative zur deutlich aufwendigeren Kontrolle mittels Transmissionselektronenmikroskopie.

Auch der Nachweis der erfolgreichen Bildung einer Monolage aus Decanthiolen auf der Oberfläche der Silbernanopartikel konnte durch die Kombination von UV/VIS-Messungen vor und nach dem Verkapselungsprozess und FDTD Simulationsrechnungen nachgewiesen werden. Dabei zeigte sich im Experiment eine Verschiebung der LSPR um etwa 5 nm zu größeren Wellenlängen. Dieser Wert liegt genau zwischen den simulierten Verschiebungen für sphärische ( $\Delta\lambda=4$  nm) und stark abgerundete kubische Partikel ( $\Delta\lambda=6$  nm) und bestätigt dadurch unabhängig die zuvor bestimmte Partikelgeometrie. Zudem konnte durch den SAM eine Abnahme der Agglomeration der Partikel in der Lösung und dadurch auch in den Solarzellen erreicht werden.

Das Einbringen der Partikel in die Bilagensolarzellen erfolgte durch Spin-Coaten zusammen mit der PEDOT:PSS Lochleiterschicht und führte zu einer Absorptionserhöhung von

etwa 10 %. Jedoch wurde diese nicht nur im Spektralbereich der Absorption des DIP festgestellt, sondern auch in einem Bereich, in dem ausschließlich das  $C_{60}$  absorbiert. Da sich durch den Herstellungsprozess die Partikel in oder auf der Lochleiterschicht anlagern, war eine Erhöhung der Absorption des  $C_{60}$  aufgrund einer elektrischen Felderhöhung wegen der verwendeten Schichtstruktur hier nicht zu erwarten. Daher wurde dieser zusätzliche Absorptionsbeitrag auf bis in die  $C_{60}$  Schicht hineinragende Agglomerate aus Silbernanopartikeln sowie eine erhöhte Streuung durch die LSPR anderweitig geformter Partikel, wie z.B. Nanostäbe, zurückgeführt.

Anschließend folgte die Untersuchung der opto-elektronischen Eigenschaften der Solarzellen mittels Aufnahme der Strom-Spannungs-Kennlinien und Messung des spektral aufgelösten Photostroms unter Kurzschlussbedingungen (EQE: Externe Quanteneffizienz). Hierbei wurde eine, um im Mittel 4 % erhöhte Kurzschlussstromdichte in den funktionalisierten photovoltaischen Bauelementen festgestellt, die auf die erhöhte Absorption der organischen Materialien zurückgeführt werden konnte. Durch die höhere Kurzschlussstromdichte und die leicht erhöhte offene Klemmspannung ergab sich für die Silbernanopartikelbasierten Zellen eine relative Effizienzsteigerung um 12 %, auf ca 2 % absolut.

Die Analyse der externen Quanteneffizienz ergab keine konsistente Verbesserung des spektralen Photostroms. Nur in dem Spektralbereich, in dem ausschließlich die  $C_{60}$  Moleküle Licht absorbieren, ließ sich durchgehend eine höhere EQE der plasmonischen Solarzellen feststellen. Währenddessen schwankte die EQE im Bereich der DIP Absorption stark von Zelle zu Zelle. Dies wird auf die individuelle Verteilung der Silbernanopartikel in den einzelnen Zellen und die daraus entstehenden Unterschiede im Quenching-Verhalten und in der Anzahl und energetischen Tiefe der erzeugten Fallenzustände zurückgeführt. Da die Fallenzustände aber mit höherer Lichtleistungsdichte in zunehmenden Maße gefüllt werden, tritt dieser Effekt bei den  $j(U)$ -Kennlinien, die bei deutlich höherer Beleuchtungsstärken aufgenommen wurden, nicht so deutlich hervor.

Zusammenfassend konnte in diesem Kapitel gezeigt werden, dass plasmonische Nanopartikel mit einer einhüllenden Isolationsschicht aus Alkanthiolen grundsätzlich in der Lage sind, die Effizienz organischer Solarzellen zu erhöhen.

### **Photophysikalische Untersuchung hybrider Metall/Organik-Nanostrukturen**

Da metallische Nanopartikel je nach Überlapp ihrer plasmonischen Resonanz mit den jeweiligen spektralen Merkmalen organischer Materialien nicht nur die Absorption sondern auch die Emission beeinflussen können, wurde dieser Aspekt im zweiten Teil der Arbeit

anhand des organischen Halbleitermaterials Zink Phthalocyanin (ZnPc) untersucht. Hierzu wurden, anders als bei den organischen Solarzellen, keine nasschemisch synthetisierten, in der Schicht statistisch verteilten Partikel verwendet, sondern durch eine Schattenmaske aufgedampfte, regelmäßig angeordnete Silbernanostrukturen.

Die hergestellten Schattenmasken aus Polystyrol Kugeln mit einem Durchmesser von 500 nm, sowie die damit präparierten Silbernanostrukturen wurden zunächst morphologisch untersucht. Dabei wurden leichte Variationen der Kantenlänge von  $150 \pm 30$  nm und der Eckenabrundung der etwa 30 nm hohen Silbernanoprismen festgestellt. Auch die Auswirkungen einer thermischen Nachbehandlung bei bis zu  $250^\circ\text{C}$  auf die LSPR der Nanostrukturen wurde untersucht. Die dadurch stärker abgerundeten Ecken der Silbernanoprismen sorgten für eine Blau-Verschiebung der LSPR um 130 nm auf 520 nm.

Da die Gegenwart metallischer Nanostrukturen nicht nur eine elektromagnetische Wechselwirkung mit den umgebenden molekularen Emittlern mit sich bringt, sondern auch morphologische Veränderungen der aufwachsenden organischen Schichten, z.B. aufgrund einer unterschiedlichen Wechselwirkung mit den verschiedenen Unterlagen, verursachen kann, wurden systematisch unterschiedliche Probenstrukturen untersucht. Begonnen wurde mit reinen ZnPc Dünnschichten auf den hexagonal angeordneten Silbernanostrukturen, die bereits eine unterschiedliche Morphologie auf und zwischen den Silberpartikeln aufwiesen. Dies zeigte sich sowohl in den AFM Aufnahmen anhand unterschiedlicher Kristallitgrößen, als auch in den konfokal gemessenen Photolumineszenzspektren der nanostrukturierten Proben in Form eines ein zusätzlichen Emissionsbeitrags, der der Monomeremission von ZnPc, bekannt aus ungeordneten Schichten, zugeordnet werden konnte. So ergab sich ein spektral selektiver PL-Verstärkungsfaktor für die Dünnschichten mit und ohne Silbernanostrukturen, der zwei Maxima bei 850 nm und 700 nm aufwies; das niederenergetische um den Faktor drei erhöht, hervorgerufen aufgrund der Kopplung an die LSPR der Metallstrukturen, und das höherenergetische, verursacht durch den nur bei der strukturierten Probe auftretenden ZnPc Monomeranteil. Die Lage der LSPR in dieser Probenkonfiguration wurde zusätzlich mit FDTD Simulationen bestimmt und lag in guter spektraler Übereinstimmung mit dem experimentell bestimmten Verstärkungsfaktor.

Der morphologische Einfluss auf die optischen Eigenschaften der ZnPc Schichten wurde besonders deutlich in der PL von Ag/ZnPc/Ag Nanokavitäten, bei denen die simulierte LSPR um 150 meV rot-verschoben gegenüber dem Maximum des spektral aufgelösten PL-Verstärkungsfaktors lag. Das resultiert aus dem amorpheren Wachstum der ZnPc Schicht in dieser Struktur und der dadurch dominierenden Monomer-Emission, die hier, zusam-

men mit der gerichteten Emission infolge der Totalreflexion an den Säulenwänden, für die PL-Verstärkung verantwortlich ist.

In diesen ZnPc Anordnungen liefert aufgrund der geringen Schichtdicke der emittierenden organischen Lage das Quenching der Exzitonen an den Metall/Organik-Grenzflächen einen nicht zu vernachlässigenden Verlustkanal. Um diesen, zusammen mit anderen möglichen Verlustkanälen zu vermeiden und so die reine Kopplung der LSPR mit den molekularen Emittieren ohne parasitäre Effekte untersuchen zu können, wurden für weitere Probenstrukturen die ZnPc-Moleküle in eine Matrix aus Alq<sub>3</sub> durch Co-Evaporation eingebracht. In solchen Gast-Wirt-Nanokavitäten konnten, unter Anwendung eines die Probengeometrie berücksichtigenden Korrekturfaktors, spektrale Verstärkungsfaktoren von bis zu 700 gegenüber den unstrukturierten Referenzschichten erreicht werden. Aber auch in dieser Anordnung beeinflusst die säulenartige Geometrie möglicherweise immer noch die Lichtauskopplung. Um dies abzuschätzen, wurden zusätzlich durch die Schattenmaskenlithographie hergestellte, reine organische Nanosäulen untersucht. Durch Vergleich der PL-Spektren dieser Strukturen mit denen der Metall/Organik Nanokavitäten und den unstrukturierten molekularen Dünnschichten konnte schließlich die plasmonische Komponente der PL-Verstärkung von der morphologisch bedingten getrennt werden. Hierbei wurde festgestellt, dass im Fall des reinen ZnPc aufgrund des unterschiedlichen Kristallitwachstums der morphologische Anteil an der PL-Erhöhung überwiegt, während dieser bei den co-evaporierten Säulen nur einen geringen Beitrag durch die geometrisch bedingte, gerichtete Lichtauskopplung liefert und stattdessen durch die plasmonische Kopplung mit den Silbernanostrukturen die PL-Zunahme dominiert wird. Diese erreicht eine 10-20 fache Verstärkung in einem Spektralbereich zwischen 1,4 eV und 1,8 eV.

Um zu verifizieren, dass die Emissionsverstärkung durch eine verkürzte Exzitonenlebensdauer aufgrund der hohen elektrischen Felder in der unmittelbaren Umgebung der Nanopartikel verursacht wird, wurde diese abschließend mittels zeitkorrelierter Einzelphotonenzählung (TCSPC) bestimmt. Dabei konnte der Exzimeremission eine Lebensdauer von etwa 0,5 ns zugeordnet werden, während die Monomeremission der co-evaporierten Strukturen Lebensdauern zwischen 0,9 ns und 2,5 ns aufwies. Die Emission der Metall/Organik-Nanokavitäten zeigte zudem eine, um mindestens den Faktor Zehn kürzere Lebensdauer, die genau mit dem Anteil der Photolumineszenzverstärkung übereinstimmt, der einer Kopplung zwischen der LSPR der Silbernanostrukturen und der Emission der ZnPc-Moleküle in diesen Strukturen zugeschrieben wurde.

## Organische Leuchtdioden auf Basis plasmonischer Nanostrukturen

Aufgrund ihrer hohen PL-Verstärkungsfaktoren wurden im letzten Teil der Arbeit die Dünnschichten mit und ohne Silbernanostrukturen als Grundlage für die Herstellung organischer Leuchtdioden verwendet. Die nanostrukturierten plasmonischen OLEDs zeigten eine verbesserte Lochinjektion, die auf eine erhöhte elektrische Feldstärke an den Rändern und Kanten der Silbernanostrukturen zurückgeführt wurde. Hierdurch werden für das Einsetzen der Elektrolumineszenz trotz höherer erforderlicher Schwellen-Stromdichten, geringere Spannungen als in einer Referenz-OLED ohne Silbernanostrukturen benötigt. Neben einer verbesserten Emissionscharakteristik zeigt dies einen weiteren mikroskopischen Mechanismus auf, der zu einer verbesserten externen Quanteneffizienz nanostrukturierter Metall/Organik-Hybrid-OLEDs führen kann.

Die plasmonischen OLEDs zeigten im Gegensatz zu den Referenz-OLEDs keine linearen Verläufe der  $EL(j)$ -Kennlinien. Der überproportionale Anstieg der Intensität mit der Stromdichte wurde auf die früher beginnende Injektion von Löchern gegenüber Elektronen zurückgeführt, wodurch die Rekombinationszone zunächst sehr nahe an der Kathodengrenzfläche liegt und hier Exziton-Quenching-Verluste eine Rolle spielen, deren Beitrag mit zunehmender Elektroneninjektion abnimmt. Durch dieses Verhalten übersteigt die EL der plasmonischen OLED erst ab einer kritischen Stromdichte von  $j_{kr} = 126 \text{ mA/cm}^2$  die der Referenz-OLED.

Ein Vergleich der spektral aufgelösten Elektrolumineszenz mit FDTD-Simulationen der LSPR entsprechender OLED-Strukturen legt nahe, dass durch die LSPR der Nanostrukturen nur die  $Alq_3$ -EL erhöht wird, nicht aber die der ZnPc Moleküle. Ein Überlapp mit dem Emissionsspektrum letzterer wäre nur bei Auftreten eines Exzimer-Anteils in der Lumineszenz möglich, der jedoch für elektronische Anregung nicht beobachtet wurde. Die Erhöhung der ZnPc-EL wird daher vorrangig durch einen effizienten Förster-Energietransfer von den benachbarten  $Alq_3$  Molekülen und durch die Reabsorption von Photonen der  $Alq_3$ -Matrix-Elektrolumineszenz verursacht.

Insgesamt wurde durch die Studien in dieser Arbeit gezeigt, dass es für eine gezielte Verbesserung der Effizienzen von organischen Solarzellen und OLEDs durch plasmonische Nanostrukturen essentiell ist, die mikroskopischen Effekte durch neu entstehende Grenzflächen und sich unterscheidende Morphologie zu untersuchen, um negativen Einflüssen entgegenzuwirken und positive zu verstärken. Dies wurde durch die Ummantelung metallischer Nanopartikel in Solarzellen erreicht, während die morphologischen und plas-

monischen Einzelbeiträge in der PL von Metall/Organik-Hybridstrukturen separiert und dadurch das Potential säulenförmiger  $\text{Alq}_3\text{:ZnPc}$  Strukturen für eine effiziente Lichtauskopplung in opto-elektronischen Bauelementen gezeigt werden konnte. Dabei konnte ein grundlegendes Verständnis der mikroskopischen Prozesse aufgebaut und das technologische Potential der vorgestellten Nanostrukturen gezeigt werden.



# Summary

In recent years, opto-electronic devices based on organic molecules have drawn increasing attention, not only in niche markets like building-integrated photovoltaics, but also in the development of organic light emitting diodes (OLEDs) for 4K TV and smartphone displays. Compared to devices based on inorganic semiconductors, especially, organic solar cells lack in efficiency. Therefore, the investigation and understanding of microscopic effects influencing the overall performance are crucial for further efficiency improvements of these technologies.

These circumstances have motivated the topic of this thesis namely the investigation of the electromagnetic interaction between metallic nanostructures and molecular semiconductors, the latter constituting the key unit in organic opto-electronics thin film devices. The unique properties of metal nanostructures and nanoparticles, in particular, their localized surface plasmon resonances (LSPR) and the accompanying enhancement of the local electrical field and the scattering of incoming light are able to enhance both, the absorption and the emission of organic molecules in close proximity.

In this thesis, both phenomena were used to enhance the absorption of small molecule organic solar cells, as well as the emission in nanostructured OLEDs. Especially, the effect of artificially generated interfaces and the induced change in morphology due to nanoparticles are investigated with respect to the optical properties of the organic emitters and absorbers.

## **Functionalized silver nanoparticles in organic solar cells**

The effect of the LSPR of implemented silver nanoparticles on the absorption characteristics of diindenoperylene (DIP) / fullerene C<sub>60</sub> photovoltaic cells was under investigation. As shown in a previous thesis, cubic silver nanoparticles are able to enhance the absorption in such structures, but also revealed a non-radiative loss channel in their presence.

The newly formed metal/organic-interfaces lead to an enhanced exciton quenching and thus, to an overall negative influence on the solar cell efficiency. Therefore, in this thesis nanoparticles with an isolating, monolayer thick encapsulation were used to prevent this dissipative behaviour.

The cubic nanoparticles were produced via a polyolsynthesis and encapsulated with a self assembling monolayer (SAM) of decanethiols ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{SH}$ ). The spectral position of the particles' LSPR is depending on their shape. Therefore, finite difference time domain (FDTD) simulations were performed for various morphologies from cubic to spherical. By comparing the resulting scattering cross sections with the measured UV/VIS absorption spectra, size and shape of the particles could be assigned. This method provides a good alternative for the more elaborate control via transmission electron microscopy.

The presence of a monolayer of decanethiols on the nanoparticle surface could also be evaluated by the UV/VIS absorption spectra before and after processing the SAM with the corresponding FDTD simulations, as the dielectric constant of the SAM shifts the LSPR to higher wavelengths. The SAM leads to shift of the absorption maximum by 5 nm to larger wavelengths. This value is half-way of the expected shift for spherical ( $\Delta\lambda=4$  nm) and truncated cubic particles ( $\Delta\lambda=6$  nm) and therefore, confirms independently the beforehand estimated particle geometry. Additionally, it was shown that the presence of the SAM caused a reduction in the agglomeration of the particles.

In the bilayer organic solar cells the implemented nanoparticles cause an absorption enhancement of up to 10 %. Though, the increase was detected in the spectral region of  $\text{C}_{60}$  absorption and not, as expected, in the DIP absorption region. The main reason for this lies in the deposition process of the silver nanoparticles, which were spin-coated together with the PEDOT:PSS hole-injection layer. As a result, the particles are located within or on top of this layer and therefore, an increase in absorption by the enhanced electrical field in the particles' surrounding could not be expected. As such, it was concluded, that the observed gain in the  $\text{C}_{60}$  spectral region is related to bigger agglomerates extending into this layer and increasing its absorption. Additionally, rod-shaped nanoparticles possess LSPRs in the fullerenes spectral region and thus, can contribute to enhanced light scattering by a longer optical path length at this wavelength.

After this neat optical investigation, the influence of the nanoparticles on the optoelectronic properties was judged by evaluating the current-voltage-characteristics and by spectrally resolved measurements of the external quantum efficiency (EQE) of plasmonic solar cells versus that of non-plasmonic reference cells. This resulted in a 4 % short-circuit

current density  $j_{sc}$  enhancement for the functionalized cells caused by their increased absorption of the active organic layers. The enhanced short-circuit current and the slightly higher open-circuit voltage yield to an efficiency enhancement by 12 % to 2 % absolut. The examination of the external quantum efficiency (EQE) showed a higher photo current for plasmonic devices only in the spectral absorption region of C<sub>60</sub>, whereas the EQE strongly varied in spectral regions of higher enrgies, where the additional DIP absorption is located. This variation from cell to cell can be ascribed to varying particle concentrations and the resulting variation in quenching behaviour. As traps being present in the organic layers are efficiently filled by photogenerated charge carriers at higher intensity of the incoming light, this variation is not prominent in the corresponding IV-characteristics. All in all, in this chapter, the principle ability of decanethiol-encapsulated silver nanoparticles to enhance the solar cell efficiency was succesfully demonstrated.

### **Photophysical investigations of metal/organic hybrid nanostructures**

Since metallic nanostructures are able to not only enhance the absorption, but also the emission of organic molecules, this mechanism is investigated in this chapter on the example of the organic small molecule zinc phthalocyanine (ZnPc). Here, the plasmonic nanostructures are prepared by shadow nanosphere lithography, which results in periodically ordered silver nanoprism arrays.

Firstly, the comparison between the morphology of the shadow mask, made of polystyrene nanospheres with a diameter of 500 nm, and the resulting silver nanostructures of 30 nm thickness revealed small variations of the prisms edge length of  $150 \pm 30$  nm and corner rounding. The effect of a thermal post-treatment up to 250 °C on the shape and thus, on the spectral position of the LSPR was identified by a shift of about 150 nm to smaller wavelengths of 520 nm.

The implementation of Ag nanostructures beneath organic layers does not only cause electromagnetic interactions, but can also result in morpholgical disturbances, i.e. in a different film growth mechanism on different substrates. Therefore, it is necessary to analyse systematically different sample structures, as has been done in this chapter. The first investigated sample structure, which consists of a ZnPc thin film evaporated on top of the silver nanostructures, already showed a different ZnPc morphology on top of the nanoprisms and on the glass inbetween. This was unveiled not only by AFM images, but also by an additional emission contribution in the complementary confocal microscopy photoluminescence spectra, which was assigned to the monomer emission of ZnPc in disordered

phases. By this, a spectral selective PL enhancement factor with two maxima at 850 nm and 700 nm was determined by relating the emission intensity of the plasmonic structured to that of the unstructured ZnPc thin film. The low-energy maximum is caused by the coupling of the LSPR to the ZnPc excimer emission and resulted in an enhancement factor of 3, whereas the smaller second maximum at higher energy is caused by the additional monomer emission. For this sample configuration the LSPR position of the silver nanostructures was in good agreement with the enhancement factor, determined by the experimental data.

The morphological influence on the ZnPc emission characteristics is distinctively demonstrated for Ag/ZnPc/Ag nanocavities. The simulated LSPRs of these structures were blue-shifted by 150 meV compared to the peak of the measured PL enhancement factor taking a neat ZnPc thin film as reference. This is caused by a more disturbed growth of ZnPc molecules in this structure and thus, by an enhanced monomer emission, which is, together with a more directional out-coupling of light due to total internal reflection, the main reason for this PL increase.

Because of the thin layers, exciton quenching at the metal/organic interfaces becomes important. To prevent this and other possible loss mechanisms and hence, to be able to investigate the LSPR coupling to the molecule emission without this parasitic influence, an advanced sample structure was prepared, where ZnPc molecules are coevaporated into a matrix of Alq<sub>3</sub>. These nanocavities are able to reach spectral enhancement factors of up to 700, when considering the spatial fill factor of the cavities compared to the closed reference thin film.

Still, it is possible that the geometry influences the emission. Therefore, additional neat organic nanopillars were prepared, which show the geometrical influences but not the LSPR coupling. The comparison of these structures with nanocavities and thin films allows the distinction of plasmonic and morphological contributions. It could be deduced, that in ZnPc nanocavities the morphological contribution is dominant, whereas in co-evaporated Alq<sub>3</sub>:ZnPc nanocavities the contribution of the localized surface plasmons is dominant and reaches enhancement factors up to 10-20 in the spectral region between 1,4 eV and 1,78 eV.

To confirm that the emission increase by locally enhanced electrical fields in the particles' surrounding causes a reduction of the mean exciton lifetime, the latter was determined by time correlated single photon counting (TCSPC). By this, a lifetime of 0,5 ns is assigned to the excimer emission, while lifetimes between 0,9 ns and 2,5 ns were assigned to the

monomer emission in the co-evaporated structures. Additionally, the co-evaporated nanocavities showed a decay time, which was at least ten times shorter, and thus, coincides with the enhancement factor in these structures. Thereby, it could be proven that this contribution originates from a reduced exciton lifetime due to the coupling between the LSPR of the silver nanostructures and the emission of the ZnPc molecules.

### **OLEDs based on plasmonic nanostructures**

Based on the results of high enhancement factors in hybrid metal/organic nanostructures, the last part of this thesis focusses on OLEDs composed of silver nanostructures and Alq<sub>3</sub>:ZnPc as opto-electronic active material.

The plasmonic OLEDs showed a better hole injection, which is explained by the high electrical fields occurring at the corners of the nanoparticles. Although higher current densities were needed for the electroluminescence (EL) onset in those nanostructured OLEDs compared to reference devices, lower voltages were required. In addition to the enhanced emission characteristics, this demonstrates another possibility to improve the external quantum efficiency of those structures.

In contrary to reference devices, the plasmonic OLEDs showed a non-linear EL(*j*) behaviour. Since at low voltages almost exclusively holes are injected, those accumulate at the cathode interface and thus, as electron injection sets in, the recombination zone initially is directly located at this interface, where exciton quenching becomes very dominant. This loss mechanism decays with increasing electron injection as the recombination zone shifts continuously into the bulk. Therefore, the EL of the plasmonic OLEDs exceeds the EL of the reference devices at a critical current density of  $j_{kr} = 126 \text{ mA/cm}^2$ .

The comparison of the spectrally resolved electroluminescence with FDTD simulations of the corresponding nanostructures indicates a plasmonic-related enhancement of the Alq<sub>3</sub>-EL, but not of the ZnPc-EL. A spectral overlap with the latter would only be possible, if excimer emission of ZnPc molecules is present, which, however, was not observed for electrically excited states. Thus, the monitored increase of the ZnPc-EL seemed rather to be caused by an efficient Förster-energy transfer from neighboring Alq<sub>3</sub> molecules and reabsorption of Alq<sub>3</sub> photons.

In summary, this thesis showed the importance and potential of artificially created hybrid-interfaces and morphologies for a systematic improvement of solar cell and OLED efficien-

cies by implementing plasmonic nanostructures. By this approach, loss mechanisms can be eliminated and a gain in absorption and emission can be achieved. This was accomplished e.g. by encapsulation of silver nanocubes in solar cells, or by utilization of morphological and plasmonic contributions to the photoluminescence of metal/organic hybrid nanostructures. Therby, the potential of Alq<sub>3</sub>:ZnPc nanocolumns for an efficient light-coupling of organic thin film structures was succesfully demonstrated.

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Molekülorbital . . . . .	7
1.2	Kristall Termschema . . . . .	8
1.3	Jablonski-Diagramm . . . . .	9
1.4	Franck-Condon-Prinzip . . . . .	10
1.5	Exzitonenarten . . . . .	12
1.6	Energietransfer . . . . .	14
1.7	Metall/Organik-Grenzfläche . . . . .	16
1.8	Energieschema einer Solarzelle . . . . .	18
1.9	Funktionsweise einer Solarzelle . . . . .	19
1.10	IV-Kennlinie einer Solarzelle . . . . .	22
1.11	Funktionsweise einer OLED . . . . .	24
1.12	Verlustprozesse in einer OLED . . . . .	28
1.13	Dielektrische Funktionen . . . . .	31
1.14	Anregung von propagierenden Oberflächenplasmonen . . . . .	34
1.15	LSPR Ag Nanopartikel . . . . .	35
1.16	Streuungseffizienz . . . . .	37
1.17	LSPR-Exzitonen Wechselwirkungen . . . . .	39
1.18	Yee-Zellen . . . . .	40
2.1	Energieniveaus der verwendeten Materialien . . . . .	44
2.2	Strukturformeln . . . . .	46
2.3	DIP-Wachstum . . . . .	48
2.4	SAMs . . . . .	50
3.1	AFM Funktionsprinzip . . . . .	54
3.2	Konfokalmikroskopie Funktionsprinzip . . . . .	56
4.1	Probengeometrie der Solarzellen . . . . .	61

4.2	TEM Bilder der Silbernanopartikel . . . . .	62
4.3	UV/VIS Absorptionsspektrum der Silbernanopartikel . . . . .	63
4.4	FDTD Simulationen verschiedener Nanopartikel in unterschiedlichen Medien	64
4.5	UV/VIS Absorptionsspektren der Solarzellen . . . . .	66
4.6	$j(U)$ -Kennlinien der Solarzellen . . . . .	68
4.7	Externe Quanteneffizienz der Solarzellen . . . . .	70
5.1	SNSL Prinzip . . . . .	76
5.2	Probenschemata . . . . .	77
5.3	AFM Aufnahmen der Schattenmasken . . . . .	78
5.4	AFM Aufnahmen der Nanostrukturen . . . . .	79
5.5	XRD Messung der ZnPc Dünnschichten . . . . .	80
5.6	AFM Aufnahmen thermisch behandelte Ag Nanostrukturen . . . . .	81
5.7	UV/VIS Spektren der Silbernanostrukturen . . . . .	82
5.8	UV/VIS Spektren der verwendeten organischen Materialien . . . . .	83
5.9	PL-Intensitätskarte der Metall/Organik Nanostrukturen . . . . .	84
5.10	PL-Spektren der ZnPc Nanostrukturen . . . . .	86
5.11	Leistungsabhängige PL-Spektren der ZnPc Nanosäulen . . . . .	89
5.12	PL-Spektren der Alq <sub>3</sub> : ZnPc Nanostrukturen . . . . .	91
5.13	PL-Spektren der Alq <sub>3</sub> : ZnPc Nanostrukturen mit Entkopplungsschicht . .	93
5.14	Reflexionsverhalten der Silbernanostrukturen und E-Feldverteilung . . . . .	95
5.15	PL-Spektren der Nanokavitäten und -säulen . . . . .	98
5.16	PL-Spektrum und -Erhöhung der Alq <sub>3</sub> : ZnPc Nanokavitäten . . . . .	100
5.17	Exzitonenlebensdauern . . . . .	101
6.1	Aufbau der Alq <sub>3</sub> : ZnPc OLEDs . . . . .	106
6.2	$j(U)$ -Kennlinien der Alq <sub>3</sub> : ZnPc OLEDs . . . . .	108
6.3	Elektrolumineszenz der Alq <sub>3</sub> : ZnPc OLEDs . . . . .	112
6.4	Bedeckung der Ag-Prismen mit PEDOT:PSS . . . . .	113
6.5	PL-Spektren der Alq <sub>3</sub> : ZnPc OLEDs . . . . .	114
6.6	Vergleich der PL-Spektren der Alq <sub>3</sub> : ZnPc OLEDs gleicher Stromdichten .	116
6.7	LSPR der OLED Strukturen . . . . .	118
6.8	EL Verhältnis der Materialien . . . . .	120

# Literaturverzeichnis

- [1] Atwater, H. A. & Polman, A. Plasmonics for improved photovoltaic devices. *Nature Materials* **9**, 205–213 (2010).
- [2] Fujiki, A. *et al.* Enhanced fluorescence by surface plasmon coupling of Au nanoparticles in an organic electroluminescence diode. *Applied Physics Letters* **96**, 2010–2013 (2010).
- [3] Tang, C. W. Two-layer organic photovoltaic cell. *Applied Physics Letters* **48**, 183–185 (1986).
- [4] Burroughes, J. H. *et al.* Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature* **347**, 539–541 (1990).
- [5] Moliton, A. & Nunzi, J.-M. Alginate fibers: an overview of the production processes and applications in wound management. *Polymer International* **55**, 583–600 (2006).
- [6] LG. LG Display Unveils World’s First 77-inch Flexible and Transparent OLED Display. URL <http://www.lgdisplay.com/eng/prcenter/newsView?articleMgtNo=5080>.
- [7] OSRAM. OLED-Technologie in neuem Audi TT RS. URL <https://www.osram.de/automotive/services/news/oled-technologie-in-neuem-audi-tt-rs/index.jsp>.
- [8] Kolb, V. *Metallische Nanostrukturen für plasmonische Anwendungen in organischen Dünnschicht Solarzellen*. Diplomarbeit, Universität Würzburg (2012).
- [9] Hart, H., Craine, L. E., Kindler, N. & Hadad, C. M. *Organische Chemie* (Wiley-VCH, 2007).

- [10] Schwoerer, M. & Wolf, H. C. *Organic Molecular Solids* (Wiley-VCH, Weinheim, 2007).
- [11] Brütting, W. *Physics of Organic Semiconductors* (Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 2005).
- [12] Kasha, M. Characterization of Electronic Transitions in complex Molecules. *Discuss. Faraday Soc.* **9**, 14–19 (1950).
- [13] Steindamm, A. *Exzitonische Verlustmechanismen in organischen Bilagensolarzellen*. Dissertation, Universität Würzburg (2014).
- [14] Haken, H. & Wolf, H. *Molekülphysik und Quantenchemie* (Springer-Verlag, Berlin, 2006).
- [15] Kasap, S. & Capper, P. *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*. Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials (Springer, 2006).
- [16] Knupfer, M. Exciton binding energies in organic semiconductors. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **77**, 623–626 (2003).
- [17] Chemla, D. S. *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*. Bd. 2 (Elsevier Science, 2012).
- [18] Hiorns, R. C. & Moliton, A. *Optoelectronics of Molecules and Polymers*. Springer Series in Optical Sciences (Springer New York, 2010).
- [19] Ladik, J., André, J. & Seel, M. *Quantum Chemistry of Polymers â Solid State Aspects*. Nato Science Series C: (Springer Netherlands, 2012).
- [20] Kerp, H., Donker, H. & Koehorst, R. Exciton transport in organic dye layers for photovoltaic applications. *Chemical Physics Letters* **298**, 302–308 (1998).
- [21] Marcus, R. A. Chemical and Electrochemical Electron-Transfer Theory. *Annual Review of Physical Chemistry* **15**, 155–196 (1964).
- [22] Coropceanu, V. *et al.* Charge transport in organic semiconductors. *Chemical Reviews* **107**, 926–952 (2007).
- [23] Powell, R. C. & Soos, Z. G. Singlet exciton energy transfer in organic solids. *Journal of Luminescence* **11**, 1–45 (1975).

- [24] Bässler, H. Localized states and electronic transport in single component organic solids with diagonal disorder. *physica status solidi (b)* **107**, 9–54 (1981).
- [25] Menke, S. M. & Holmes, R. J. Exciton diffusion in organic photovoltaic cells. *Energy Environ. Sci.* **7**, 499–512 (2014).
- [26] Forster, T. 10th Spiers Memorial Lecture. Transfer mechanisms of electronic excitation. *Discuss. Faraday Soc.* **27**, 7–17 (1959).
- [27] Luhman, W. A. & Holmes, R. J. Investigation of energy transfer in organic photovoltaic cells and impact on exciton diffusion length measurements. *Advanced Functional Materials* **21**, 764–771 (2011).
- [28] Baldo, M., Adachi, C. & Forrest, S. R. Transient analysis of organic electrophosphorescence.II. Transient analysis of triplet-triplet annihilation. *Physical Review B* **62**, 10967–10977 (2000).
- [29] Ishii, H., Sugiyama, K. & Ito, E. Energy level alignment and interfacial electronic structures at organic/metal and organic/organic interfaces. *Advanced Materials* **11**, 605–625 (1999).
- [30] Choong, V. *et al.* Dramatic photoluminescence quenching of phenylene vinylene oligomer thin films upon submonolayer Ca deposition. *Applied Physics Letters* **69**, 1492 (1996).
- [31] Wu, Y. *et al.* Metal-induced photoluminescence quenching of tri-(8-hydroxyquinoline) aluminum. *Applied Physics Letters* **87**, 044104 (2005).
- [32] Rand, B. P. & Richter, H. *Organic Solar Cells: Fundamentals, Devices, and Upscaling* (Pan Stanford Publishing, 2014).
- [33] 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. *Journal of Applied Physics* **105**, 053711 (2009).
- [34] Sariciftci, N., Smilowitz, L., Heeger, A. J. & Wudl, F. Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene. *Science* **258**, 1474–1476 (1992).
- [35] Brabec, C., Sariciftci, N. & Hummelen, J. Plastic solar cells. *Advanced Functional Materials* **11**, 15–26 (2001).

- [36] Köhler, A. & Bässler, H. *Electronic Processes in Organic Semiconductors: An Introduction* (Wiley, 2015).
- [37] Kirchartz, T. & Nelson, J. Meaning of reaction orders in polymer:fullerene solar cells. *Physical Review B* **86**, 1–12 (2012).
- [38] Barth, S. *et al.* Current injection from a metal to a disordered hopping system. III. Comparison between experiment and Monte Carlo simulation. *Physical Review B* **60**, 8791–8797 (1999).
- [39] Brütting, W., Berleb, S. & Mückl, A. G. Device physics of organic light-emitting diodes based on molecular materials. *Organic Electronics* **2**, 1–36 (2001).
- [40] Lampert, M. A. & Mark, P. *Current injection in solids*. Electrical science series (Academic Press, 1970).
- [41] Frenkel, J. On pre-breakdown phenomena in insulators and electronic semiconductors [3]. *Physical Review* **54**, 647–648 (1938).
- [42] Tanase, C., Blom, P. W. M. & De Leeuw, D. M. Origin of the enhanced space-charge-limited current in poly(p-phenylene vinylene). *Physical Review B* **70**, 1–4 (2004).
- [43] Buckley, A. *Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs): Materials, Devices and Applications*. Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials (Elsevier Science, 2013).
- [44] Kondakov, D. Y. Triplet - triplet annihilation in highly efficient fluorescent organic light-emitting diodes: current state and future outlook. *Phil. Trans. R. Soc. A* **373**, 1–16 (2015).
- [45] Yersin, H., Rausch, A. F., Czerwieńiec, R., Hofbeck, T. & Fischer, T. The triplet state of organo-transition metal compounds. Triplet harvesting and singlet harvesting for efficient OLEDs. *Coordination Chemistry Reviews* **255**, 2622–2652 (2011).
- [46] Zhang, W., Jin, J., Huang, Z., Zhuang, S. & Wang, L. A new way towards high-efficiency thermally activated delayed fluorescence devices via external heavy-atom effect. *Scientific Reports* **6**, 30178 (2016).

- [47] Saxena, K., Jain, V. K. & Mehta, D. S. A review on the light extraction techniques in organic electroluminescent devices. *Optical Materials* **32**, 221–233 (2009).
- [48] Träger, F. *Springer Handbook of Lasers and Optics*. Springer Handbooks (Springer Berlin Heidelberg, 2012).
- [49] Smith, L. H., Wasey, J. A. E. & Barnes, W. L. Light outcoupling efficiency of top-emitting organic light-emitting diodes. *Applied Physics Letters* **84**, 2986–2988 (2004).
- [50] Nowy, S., Krummacher, B. C., Frischeisen, J., Reinke, N. A. & Brütting, W. Light extraction and optical loss mechanisms in organic light-emitting diodes: Influence of the emitter quantum efficiency. *Journal of Applied Physics* **104**, 123109 (2008).
- [51] Barnes, W. L. Fluorescence near interfaces: the role of photonic mode density. *Journal of Modern Optics* **45**, 661–699 (1998).
- [52] Wedge, S. & Barnes, W. Surface plasmon-polariton mediated light emission through thin metal films. *Optics Express* **12**, 3673–3685 (2004).
- [53] Maxwell, J. C. & Torrance, T. F. *A Dynamical Theory of the Electromagnetic Field*. The Torrance collection (Wipf and Stock, 1996).
- [54] Maier, S. *Plasmonics: Fundamentals and Applications* (Springer, New York, 2007).
- [55] Johnson, P. & Christy, R. Optical constants of the noble metals. *Physical Review B* **6**, 4370–4379 (1972).
- [56] Grady, N. K., Halas, N. J. & Nordlander, P. Influence of dielectric function properties on the optical response of plasmon resonant metallic nanoparticles. *Chemical Physics Letters* **399**, 167–171 (2004).
- [57] Zeman, E. J. & Schatz, G. C. An accurate electromagnetic theory study of surface enhancement factors for silver, gold, copper, lithium, sodium, aluminum, gallium, indium, zinc, and cadmium. *The Journal of Physical Chemistry* **91**, 634–643 (1987).
- [58] Wiley, B., Im, S., Li, Z. & McLellan, J. Maneuvering the surface plasmon resonance of silver nanostructures through shape-controlled synthesis. *Journal of Physical Chemistry B* **110**, 15666–15675 (2006).

- [59] Novotny, L. & Hecht, B. *Principles of Nano-Optics* (Cambridge University Press, Cambridge, 2006).
- [60] Miller, M. M. & Lazarides, A. a. Sensitivity of metal nanoparticle surface plasmon resonance to the dielectric environment. *The Journal of Physical Chemistry. B* **109**, 21556–21565 (2005).
- [61] Zhang, Q., Li, W., Wen, L.-P., Chen, J. & Xia, Y. Facile synthesis of Ag nanocubes of 30 to 70 nm in edge length with  $\text{CF}_3\text{COOAg}$  as a precursor. *Chemistry a European Journal* **16**, 10234–10239 (2010).
- [62] Orendorff, C. J., Sau, T. K. & Murphy, C. J. Shape-dependent plasmon-resonant gold nanoparticles. *Small* **2**, 636–639 (2006).
- [63] Bohren, C. F. & Huffman, D. R. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley Science Series (Wiley, 2008).
- [64] Carminati, R. *et al.* Electromagnetic density of states in complex plasmonic systems. *Surface Science Reports* **70**, 1–41 (2015).
- [65] Bharadwaj, P., Deutsch, B. & Novotny, L. Optical Antennas. *Advances in Optics and Photonics* **1**, 438 (2009).
- [66] Purcell, E. M. Spontaneous Emission Probabilities at Radio Frequencies. *Physical Review* **69**, 681 (1946).
- [67] Inan, U. S. & Marshall, R. A. *Numerical Electromagnetics: The FDTD Method* (Cambridge University Press, 2011).
- [68] Sullivan, D. M. *Electromagnetic Simulation Using the FDTD Method* (Wiley, 2013).
- [69] Kim, H. *et al.* Electrical, optical, and structural properties of indium tin oxide thin films for organic light emitting devices. *Journal of Applied Physics* **86**, 6451 (1999).
- [70] Cui, J. *et al.* Indium tin oxide alternatives - High work function transparent conducting oxides as anodes for organic light-emitting diodes. *Advanced Materials* **13**, 1476–1480 (2001).
- [71] Ikai, M., Tokito, S., Sakamoto, Y., Suzuki, T. & Taga, Y. Highly efficient phosphorescence from organic light-emitting devices with an exciton-block layer. *Applied Physics Letters* **79**, 156–158 (2001).

- [72] Fleissner, A., Schmid, H., Melzer, C. & Von Seggern, H. Trap-controlled hole transport in small molecule organic semiconductors. *Applied Physics Letters* **91**, 242103 (2007).
- [73] Chan, M. Y. *et al.* Efficient organic photovoltaic devices using a combination of exciton blocking layer and anodic buffer layer. *Journal of Applied Physics* **100**, 094506 (2006).
- [74] Steindamm, A., Brendel, M., Topczak, A. K. & Pflaum, J. Thickness dependent effects of an intermediate molecular blocking layer on the optoelectronic characteristics of organic bilayer photovoltaic cells. *Applied Physics Letters* **101**, 143302 (2012).
- [75] Brandes, R. *et al.* *Vieweg Handbuch Elektrotechnik: Grundlagen und Anwendungen für Elektrotechniker* (Vieweg+Teubner Verlag, 2013).
- [76] Chelvayohan, M. & Mee, C. H. B. Work function measurements on (110), (100) and (111) surfaces of silver. *Journal of Physics C: Solid State Physics* **15**, 2305–2312 (1982).
- [77] Fall, C. J., Binggeli, N. & Baldereschi, A. Anomaly in the anisotropy of the aluminum work function. *Physical Review B* **58**, R7544–R7547 (1998).
- [78] Lide, D. R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition*. No. Bd. 85 in *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Ed* (Taylor & Francis, 2004).
- [79] Dürr, A. C. *et al.* High structural order in thin films of the organic semiconductor diindenoperylene. *Applied Physics Letters* **81**, 2276 (2002).
- [80] Heinemeyer, U. *et al.* Exciton-phonon coupling in diindenoperylene thin films. *Physical Review B* **78**, 085210 (2008).
- [81] Wagner, J. *et al.* High Fill Factor and Open Circuit Voltage in Organic Photovoltaic Cells with Diindenoperylene as Donor Material. *Advanced Functional Materials* **20**, 4295–4303 (2010).
- [82] Opitz, A. *et al.* Bipolar charge transport in organic field-effect transistors: Enabling high mobilities and transport of photo-generated charge carriers by a molecular passivation layer. *Organic Electronics* **13**, 1614–1622 (2012).

- [83] Dürr, A. C. *Growth and Structure of DIP Thin-Films and Au Contacts on DIP Thin-Films*. Dissertation, Universität Stuttgart (2002).
- [84] Koch, N. *et al.* Optically induced electron transfer from conjugated organic molecules to charged metal clusters. *Thin Solid Films* **441**, 145–149 (2003).
- [85] Dürr, A. C., Nickel, B., Sharma, V., Täffner, U. & Dosch, H. Observation of competing modes in the growth of diindenoperylene on SiO<sub>2</sub>. *Thin Solid Films* **503**, 127–132 (2006).
- [86] Heiney, P. A. *et al.* Orientational ordering transition in solid C<sub>60</sub>. *Physical Review Letters* **66**, 2911–2914 (1991).
- [87] Krätschmer, W., Lamb, L. D., Fostiropoulos, K. & Huffman, D. R. Solid C<sub>60</sub>: a new form of carbon. *Nature* **347**, 354–358 (1990).
- [88] Peumans, P. & Forrest, S. R. Very-high-efficiency double-heterostructure copper phthalocyanine/C<sub>60</sub> photovoltaic cells. *Applied Physics Letters* **79**, 126–128 (2001).
- [89] Itaka, K. *et al.* High-mobility C<sub>60</sub> field-effect transistors fabricated on molecular-wetting controlled substrates. *Advanced Materials* **18**, 1713–1716 (2006).
- [90] Liao, M. S. & Scheiner, S. Electronic structure and bonding in metal phthalocyanines, metal=Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg. *Journal of Chemical Physics* **114**, 9780–9791 (2001).
- [91] Brendel, M. *et al.* The Effect of Gradual Fluorination on the Properties of F<sub>n</sub>ZnPc Thin Films and F<sub>n</sub>ZnPc/C<sub>60</sub> Bilayer Photovoltaic Cells. *Advanced Functional Materials* **25**, 1565–1573 (2015).
- [92] Bruder, I. *et al.* What determines the performance of metal phthalocyanines (MPc, M = Zn, Cu, Ni, Fe) in organic heterojunction solar cells? A combined experimental and theoretical investigation. *Organic Electronics* **11**, 377–387 (2010).
- [93] Gao, W. & Kahn, A. Controlled p-doping of zinc phthalocyanine by coevaporation with tetrafluorotetracyanoquinodimethane: A direct and inverse photoemission study. *Applied Physics Letters* **79**, 4040–4042 (2001).

- [94] Terao, Y., Sasabe, H. & Adachi, C. Correlation of hole mobility, exciton diffusion length, and solar cell characteristics in phthalocyanine/fullerene organic solar cells. *Applied Physics Letters* **90**, 103515 (2007).
- [95] Wang, H., Zhu, F., Yang, J., Geng, Y. & Yan, D. Weak epitaxy growth affording high-mobility thin films of disk-like organic semiconductors. *Advanced Materials* **19**, 2168–2171 (2007).
- [96] Das, L. *et al.* Motional modes in bulk powder and few-molecule clusters of tris(8-hydroxyquinoline aluminum) and their relation to spin dephasing. *Applied Physics Letters* **98**, 063109 (2011).
- [97] Cölle, M. & Brütting, W. Thermal, structural and photophysical properties of the organic semiconductor Alq<sub>3</sub>. *physica status solidi (a)* **1115**, 1095–1115 (2004).
- [98] Lee, C. B., Uddin, A., Hu, X. & Andersson, T. G. Study of Alq<sub>3</sub> thermal evaporation rate effects on the OLED. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology* **112**, 14–18 (2004).
- [99] Bulović, V. *et al.* Bright, saturated, red-to-yellow organic light-emitting devices based on polarization-induced spectral shifts. *Chemical Physics Letters* **287**, 455–460 (1998).
- [100] Van Gemmern, P. *et al.* Influence of carrier conductivity and injection on efficiency and chromaticity in small-molecule white organic light-emitting diodes based on 4, 4' -bis (2, 2' -diphenylvinyl) -1, 1' -spirobiphenyl and rubrene. *Journal of Applied Physics* **100**, 123707 (2006).
- [101] Matsumoto, N., Nishiyama, M. & Adachi, C. Exciplex formations between tris(8-hydroxyquinolate)aluminum and hole transport materials and their photoluminescence and electroluminescence characteristics. *Journal of Physical Chemistry C* **112**, 7735–7741 (2008).
- [102] Park, H., Shin, D.-S., Yu, H.-S. & Chae, H.-B. Electron mobility in tris(8-hydroxyquinoline)aluminum (Alq<sub>3</sub>) films by transient electroluminescence from single layer organic light emitting diodes. *Applied Physics Letters* **90**, 202103 (2007).
- [103] Fong, H. H. & So, S. K. Hole transporting properties of tris(8-hydroxyquinoline) aluminum (Alq<sub>3</sub>). *Journal of Applied Physics* **100**, 094502 (2006).

- [104] Schreiber, F. Structure and growth of self-assembling monolayers. *Progress in Surface Science* **65**, 151–257 (2000).
- [105] Haugstad, G. *Atomic force microscopy exploring basic modes and advanced applications* (John Wiley & Sons, 2012).
- [106] Langford, J. I. & Wilson, A. J. C. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. *Journal of Applied Crystallography* **11**, 102–113 (1978).
- [107] Topczak, A. K., Roller, T., Engels, B., Brütting, W. & Pflaum, J. Nonthermally activated exciton transport in crystalline organic semiconductor thin films. *Physical Review B* **89**, 201203(R) (2014).
- [108] Hutter, E. & Fendler, J. H. Exploitation of Localized Surface Plasmon Resonance. *Advanced Materials* **16**, 1685–1706 (2004).
- [109] Dannenberger, O., Buck, M. & Grunze, M. Self-Assembly of n-Alkanethiols: A Kinetic Study by Second Harmonic Generation. *The Journal of Physical Chemistry B* **103**, 2202–2213 (1999).
- [110] Rheims, J., Köser, J. & Wriedt, T. Refractive-index measurements in the near-IR using an Abbe refractometer. *Measurement Science and Technology* **8**, 601–605 (1999).
- [111] Bain, C. D. *et al.* Formation of monolayer films by the spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold. *Journal of the American Chemical Society* **111**, 321–335 (1989).
- [112] Anker, J. N. *et al.* Biosensing with plasmonic nanosensors. *Nature Materials* **7**, 442–453 (2008).
- [113] Wagenpfahl, A., Rauh, D., Binder, M., Deibel, C. & Dyakonov, V. S-shaped current-voltage characteristics of organic solar devices. *Physical Review B* **82**, 1–8 (2010).
- [114] Kumar, A., Sista, S. & Yang, Y. Dipole induced anomalous S-shape I-V curves in polymer solar cells. *Journal of Applied Physics* **105**, 094512 (2009).
- [115] Kuhnke, K., Becker, R., Epple, M. & Kern, K. C<sub>60</sub> Exciton Quenching near Metal Surfaces. *Physical Review Letters* **79**, 3246–3249 (1997).

- [116] Zhang, D. *et al.* Plasmon resonance modulated photoluminescence and Raman spectroscopy of diindenoperylene organic semiconductor thin film. *Journal of Luminescence* **131**, 502–505 (2011).
- [117] Hsu, L.-Y., Ding, W. & Schatz, G. C. Plasmon-Coupled Resonance Energy Transfer. *Journal of Physical Chemistry Letters* (2017).
- [118] Zhang, X. *et al.* Experimental and Theoretical Investigation of the Distance Dependence of Localized Surface Plasmon Coupled Förster Resonance Energy Transfer. *ACS Nano* **8**, 1273–1283 (2014).
- [119] Ding, W., Hsu, L. Y. & Schatz, G. C. Plasmon-coupled resonance energy transfer: A real-time electrodynamics approach. *Journal of Chemical Physics* **146**, 064109 (2017).
- [120] Zhao, J., Frank, B., Burger, S. & Giessen, H. Large-area high-quality plasmonic oligomers fabricated by angle-controlled colloidal nanolithography. *ACS Nano* **5**, 9009–9016 (2011).
- [121] Kolb, V. & Pflaum, J. Hybrid metal-organic nanocavity arrays for efficient light out-coupling. *Optics Express* **25**, 6678–6689 (2017).
- [122] Dürr, A. C. *et al.* Interplay between morphology, structure, and electronic properties at diindenoperylene-gold interfaces. *Physical Review B* **68**, 115428 (2003).
- [123] Gerlach, A. *et al.* Adsorption-induced distortion of F<sub>16</sub>CuPc on Cu(111) and Ag(111): An x-ray standing wave study. *Physical Review B* **71**, 205425 (2005).
- [124] Schünemann, C. *et al.* Evaluation and control of the orientation of small molecules for strongly absorbing organic thin films. *Journal of Physical Chemistry C* **117**, 11600–11609 (2013).
- [125] Dick, K., Dhanasekaran, T., Zhang, Z. & Meisel, D. Size-dependent melting of silica-encapsulated gold nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society* **124**, 2312–2317 (2002).
- [126] Alarifi, H., Atis, M., Hu, A., Yavuz, M. & Zhou, Y. Determination of Complete Melting and Surface Premelting Points of Silver Nanoparticles by Molecular Dynamics Simulation. *The Journal of Physical Chemistry C* **117**, 12289–12298 (2013).

- [127] Sherry, L. J., Jin, R., Mirkin, C. a., Schatz, G. C. & Van Duyne, R. P. Localized surface plasmon resonance spectroscopy of single silver triangular nanoprisms. *Nano Letters* **6**, 2060–2065 (2006).
- [128] Bała, W. *et al.* Influence of central metal atom in MPc (M = Cu, Zn, Mg, Co) on Raman, FT-IR, absorbance, reflectance, and photoluminescence spectra. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **11**, 264–269 (2009).
- [129] Szybowicz, M. *et al.* Temperature study of Raman, FT-IR and photoluminescence spectra of ZnPc thin layers on Si substrate. *Journal of Molecular Structure* **830**, 14–20 (2007).
- [130] Jennings, C., Aroca, R., Hor, A.-M. & Loutfy, R. O. Raman spectra of solid films 3-Mg, Cu and Zn phthalocyanine complexes. *Journal of Raman Spectroscopy* **15**, 34–37 (1984).
- [131] Garcia-Vidal, F. J. & Pendry, J. B. Collective Theory for Surface Enhanced Raman Scattering. *Physical Review Letters* **77**, 1163–1166 (1996).
- [132] Perney, N. M. B. *et al.* Tuning localized plasmon cavities for optimized surface-enhanced Raman scattering. *Physical Review B* **76**, 1–5 (2007).
- [133] Wood, S., Hollis, J. R. & Kim, J.-S. Raman spectroscopy as an advanced structural nanoprobe for conjugated molecular semiconductors. *Journal of Physics D: Applied Physics* **50**, 073001 (2017).
- [134] Kakade, S., Ghosh, R. & Palit, D. K. Excited State Dynamics of Zinc à Phthalocyanine Nanoaggregates in Strong Hydrogen Bonding Solvents. *The Journal of Physical Chemistry C* **116**, 15155–15166 (2012).
- [135] Gesquiere, A. J., Uwada, T., Asahi, T., Masuhara, H. & Barbara, P. F. Single molecule spectroscopy of organic dye nanoparticles. *Nano Letters* **5**, 1321–1325 (2005).
- [136] Ng, A. M.-C. *et al.* Organic Nanoclusters on Inorganic Nanostructures for Tailoring the Emission Properties of Organic Materials. *Advanced Functional Materials* **18**, 566–574 (2008).
- [137] Geddes, C. D. & Lakowicz, J. R. Editorial: Metal-enhanced fluorescence. *Journal of Fluorescence* **12**, 121–129 (2002).

- [138] Akselrod, G. M., Tischler, Y. R., Young, E. R., Nocera, D. G. & Bulovic, V. Exciton-exciton annihilation in organic polariton microcavities. *Physical Review B* **82**, 113106 (2010).
- [139] Geffroy, B., le Roy, P. & Prat, C. Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies. *Polymer International* **55**, 572–582 (2006).
- [140] Merlein, J. *et al.* Nanomechanical control of an optical nanoantenna. *Nature Photonics* **2**, 230–233 (2008).
- [141] Mahmoud, M. A., Chamanzar, M., Adibi, A. & El-Sayed, M. A. Effect of the dielectric constant of the surrounding medium and the substrate on the surface plasmon resonance spectrum and sensitivity factors of highly symmetric systems: silver nanocubes. *Journal of the American Chemical Society* **134**, 6434–6442 (2012).
- [142] Settels, V. *et al.* Identification of Ultrafast Relaxation Processes As a Major Reason for Inefficient Exciton Diffusion in Perylene-Based Organic Semiconductors. *Journal of the American Chemical Society* **136**, 9327–9337 (2014).
- [143] Hoang, T. B. *et al.* Ultrafast spontaneous emission source using plasmonic nanoantennas. *Nature Communications* **6**, 7788 (2015).
- [144] Zhou, W. *et al.* Lasing action in strongly coupled plasmonic nanocavity arrays. *Nature Nanotechnology* **8**, 506–511 (2013).
- [145] Wan, A. S., Mäkinen, A. J., Lane, P. A. & Kushto, G. P. Photoemission study of direct hole injection into Alq<sub>3</sub> by PEDOT:PSS polymer anode. *Chemical Physics Letters* **446**, 317–322 (2007).
- [146] Hao, J., Deng, Z. & Yang, S. Relationship between exciton recombination zone and applied voltage in organic light-emitting diodes. *Displays* **27**, 108–111 (2006).



## Veröffentlichungen

- V. Kolb and J. Pflaum, Hybrid Metal/Organic Nanocavity Arrays for Efficient Light Out-Coupling, *Optics Express* **25**, 6678-6689 (2017)
- S. Goetz, D. Li, V. Kolb, J. Pflaum and T. Brixner, Coherent Two-dimensional Fluorescence Micro-spectroscopy, *Optics Express*, **26**, 3915-3925 (2018)



## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, die auf die ein oder andere Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

- Zuerst möchte ich Prof. Dr. Jens Pflaum danken, der für eine ausgezeichnete Betreuung während der Promotion sorgte, oft durch neue Ideen wichtige Impulse gesetzt hat und jederzeit für ertragreiche Diskussionen zur Verfügung stand.
- Vielen Dank auch an Prof. Dr. Jean Geurts für die Übernahme des Zweitgutachtens.
- Ebenfalls möchte ich Prof. Dr. Vladimir Dyakonov für die Möglichkeit, das Glovebox-Labor zu nutzen, danken.
- Ich bedanke mich beim Bayerischen Staatsministerium für Bildung und Kultus, Wissenschaft und Kunst für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des *SolTech* Projekts.
- Auch Diep Phan danke ich für die Unterstützung bei jeglicher Bürokratie.
- Mein Dank gilt auch Dr. Steffen Höhla und Stephan Hirschmann von der Universität Stuttgart für die Bereitstellung der ITO-Substrate und die Materialaufreinigung.
- Ein großer Dank geht auch an die gesamte AG Pflaum, insbesondere auch an die "alten Pflaumis", für kickerreiche Mittagspausen und vergnügliche Abendaktivitäten, sowie auch für Unterstützung bei wissenschaftlichen Themen. Ganz besonders möchte ich hier auch meinen langjährigen Büro-Mitbewohner Flo und meinen Büro-Nachbarn Axel erwähnen, die stets für fröhliche Stunden innerhalb und außerhalb der Uni sorgten.
- Nicht zuletzt möchte ich meinen Eltern für ihre Unterstützung während meines gesamten Studiums und auch der Promotion danken.
- Ein besonderer Dank geht an Florian Staub, der mich auch in der Endphase der Promotion ertragen und moralisch und fachlich unterstützt hat.