

# Tintenstrahldruck wellenlängenselektiver optischer Detektoren zur Integration in mikrofluidische Lab-on-a-Chip Systeme

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

Friedrich-Schiller-Universität Jena



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

von

Dipl. Ing. Falk Kemper

geboren am 11.05.1987 in Rostock

## **Gutachter**

**1. Prof. Dr. Andreas Tünnermann**  
Friedrich-Schiller-Universität Jena

**2. Prof. Dr. Klaus Dieter Jandt**  
Friedrich-Schiller-Universität Jena

**3. Dr. Stefan Nagl**  
The Hong Kong University of Science and Technology

**Tag der Disputation: 05.12.2019**

## Kurzzusammenfassung

Mikrofluidische Lab-on-a-Chip Systeme haben aufgrund ihrer Kompaktheit ein hohes Potenzial zur Etablierung einer dezentralen Point-of-Care Diagnostik in Laborqualität. Ein wichtiges Ziel ist dabei die kostengünstige Integration verschiedener Funktionalitäten, die eine vielseitig einsetzbare Analytik ermöglichen. Schlüsselkomponenten bilden optische Messverfahren auf Chipbasis, mit denen sich sehr geringe Konzentrationen verschiedener chemisch, medizinisch und biologisch relevanter Substanzen nachweisen lassen. Ein in der Analytik häufig verwendetes Verfahren ist die Fluoreszenzlichtdetektion. Die hybride Integration in mikrofluidische Chips macht die Chips jedoch teuer und damit für Point-of-Care Anwendungen uninteressant. Die Entwicklung monolithisch integrierbarer Fluoreszenzlichtdetektoren ist daher Grundvoraussetzung für die Etablierung mikrofluidischer Chips im Point-of-Care-Bereich.

Auf dieser Grundlage wurde im Rahmen dieser Dissertation ein Verfahren zur kostengünstigen tintenstrahlgedruckten Fertigung eines Detektors zur Fluoreszenzlichtanalyse entwickelt. Den Sensor bildet eine vollständig gedruckte, breitbandig absorbierende Photodiode zur Messung von Fluoreszenzlicht im VIS-Bereich. In Kombination mit einem ebenfalls entwickelten, spektral adaptierbaren Lichtfilter auf Basis von Silber-Nanopartikeln ist der gesamte Detektor wellenlängenselektiv und damit für eine Vielzahl verschiedener im VIS-Bereich emittierender Fluoreszenzfarbstoffe einsetzbar.

Die Photodiode ist als 4-Schicht-Stapel ausgelegt. Die Sensitivität wurde durch eine neu entwickelte Materialkombination zur Anpassung der Austrittsarbeit der Kathode optimiert. Dadurch kann das gleiche druckbare Material sowohl als Kathode als auch als Anode fungieren und der Herstellungsprozess vereinfacht werden. Die entwickelten organischen Photodioden zeigen Wirkungsgrade um  $\eta = 1,7\%$  bei einer maximalen externen Quantenausbeute von  $\text{EQE} \approx 33\%$ .

Die entwickelten plasmonischen Lichtfilter bestehen aus in einer Polyethylenimin-Matrix (PEI) eingebetteten Silber-Nanopartikeln. Ihre Absorptionseigenschaften basieren auf der Oberflächen-Plasmonenresonanz der Partikel. Es wurde eine photochemische Syntheseroute der Nanopartikel im PEI entwickelt, sodass das Absorptionsspektrum der Filter durch das eingestrahlte Licht angepasst werden kann. Die Nanopartikel wachsen durch eine erzwungene Plasmonenschwingung in einer bestimmten Vorzugsorientierung und beginnen, das eingestrahlte Licht zu absorbieren. Basierend auf diesem Konzept können effektive Emissionsfilter zur Absorption des Anregungslichts der Fluoreszenz aufgebaut werden.

In einem handelsüblichen Mikrofluidikchip konnte mithilfe des entwickelten monolithisch integrierbaren Fluoreszenzdetektors der Zielwert einer Rhodamin 6G Konzentration von 100 nM erfolgreich nachgewiesen werden.

## Abstract

Because of their compactness microfluidic lab-on-a-chip systems (LoC) possess high potential to establish a decentralized point-of-care diagnostics with high quality. In order to realize this goal different functionalities have to be integrated including the implementation of versatile analytics. Chip-based optical measurement methods are key components to analyze different concentrations of chemical, medical or biological substances. One widely used method is fluorescence spectroscopy. However, its hybrid integration into microfluidic chips highly increases chip costs, and thus disables a usage in point-of-care applications. Therefore, a fundamental requirement for the development of chip-based decentralized point-of-care diagnostics is the monolithic integration of fluorescence detection into microfluidic chips.

Within this dissertation, a cost effective inkjet-based manufacturing routine of detectors for fluorescence spectroscopy was developed. To detect a fluorescence light signal in the VIS-range an organic photodiode is fully inkjet-printed. In combination with an adaptable light filter based on plasmon resonance of silver nanoparticles a wavelength selective detector is generated. This detector is compatible with various VIS-light emitting fluorescent dyes.

The photodiode is designed as a 4-layer stack. The sensitivity was optimized by a newly developed combination of materials to adjust the work function of the cathode. As a result, the same printable material can function both as a cathode and as an anode, and the manufacturing process can be simplified. The developed photodiodes show efficiencies of  $\eta = 1,7\%$  with a maximum external quantum efficiency of EQE  $\approx 33\%$ .

The plasmonic light filters consist of silver nanoparticles embedded in a polyethylene imine (PEI) matrix. The absorption properties of the particles depend on their surface plasmon resonance frequency (SPR). To influence this SPR a photochemical synthesis for silver nanoparticles in PEI was developed. As a result of the wavelength of incident light the resulting plasmon oscillations force the nanoparticles to grow in specific orientations, shapes, and sizes. Therefore, the absorption spectrum of the resulting filters can be tailored effectively. Based on this concept, emission filters for fluorescence spectroscopy can be fabricated.

A commercially available microfluidic chip was equipped with the developed detector of fluorescence light by monolithic integration. The target concentration of 100 nM Rhodamin 6G was successfully detected.

---

## Inhaltsverzeichnis

|  |           |
|--|-----------|
| <b>Kurzzusammenfassung</b> .....   | <b>I</b>  |
| <b>Abstract</b> .....  | <b>II</b> |
| <b>1 Einleitung</b> .....  | <b>1</b>  |
| <b>2 Stand der Technik organischer Photodioden in Kombination mit optischen Filtern</b> .....                            | <b>5</b>  |
| 2.1 Herstellungsverfahren organischer Elektronik.....  | 6         |
| 2.2 Organische Photodioden – Aufbau, Funktion und Fertigung .....  | 8         |
| 2.3 Fluoreszenzlichtdetektoren in mikrofluidischen Chips .....   | 11        |
| 2.4 Silbrenanopartikel – Eigenschaften und Syntheseverfahren .....   | 15        |
| 2.4.1 Optische Eigenschaften .....   | 16        |
| 2.4.2 Syntheseverfahren .....  | 17        |
| <b>3 Auslegung gedruckter Fluoreszenzlichtdetektoren</b> .....   | <b>20</b> |
| 3.1 Aufbau des Sensors - Fertigungsprozesskette.....   | 21        |
| 3.2 Materialauswahl.....   | 22        |
| 3.2.1 Elektrodenmaterialien (Kathode und Anode) .....  | 22        |
| 3.2.2 Materialien zur Anpassung der Austrittsarbeit der Kathode.....   | 23        |
| 3.2.3 Aktive Schicht .....   | 24        |
| 3.2.4 Materialien für die plasmonischen Lichtfilter .....  | 27        |
| 3.2.5 Verkapselung der Detektoren .....  | 28        |
| 3.2.6 Zusammenfassung .....  | 28        |
| 3.3 Modellierung optischer Eigenschaften von Ag-Nanopartikeln.....   | 29        |
| 3.3.1 Theoretische Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen Metall-Nanopartikeln mit elektromagnetischen Feldern ..... | 29        |
| 3.3.2 Simulation der Absorption verschiedenförmiger Silber-Nanopartikel.....   | 32        |
| 3.3.3 Zusammenfassung .....  | 40        |
| <b>4 Herstellung und Charakterisierung der plasmon. Filter</b> .....   | <b>41</b> |
| 4.1 Syntheseansatz zur Herstellung plasmonischer Lichtfilter.....  | 41        |
| 4.1.1 Nanopartikelsynthese vor der Lichtfilter-Schichtherstellung .....  | 41        |
| 4.1.2 Nanopartikelsynthese nach der Lichtfilter-Schichtherstellung .....   | 45        |
| 4.2 Charakterisierung der plasmonischen Lichtfilter.....   | 46        |
| 4.2.1 Photochemisch induzierte Nanopartikel-Evolution .....  | 47        |
| 4.2.2 Plasm. Lichtfilter: Charakterisierung der optischen Eigenschaften .....  | 52        |
| 4.2.2.1 Photochemisches Nanopartikelwachstum in PEI-Schichten.....   | 53        |
| 4.2.2.2 Abhängigkeit der Eigenschaften von der Reaktionstemperatur .....   | 53        |
| 4.2.2.3 Abhängigkeit der Eigenschaften von der Silber-Konzentration.....   | 57        |
| 4.2.2.4 Abhängigkeit der Eigenschaften von der Belichtungsintensität .....   | 61        |

---

|          |   |   |
|----------|---|---|
| 4.2.2.5  | Zusammenfassung .....   | 63  |
| <b>5</b> | <b>Herstellung und Charakterisierung der Photodioden .....</b>      | <b>65</b>                                 |
| 5.1      | Optimierung der lösungsbasierten Prozessierung der Photodiode ..... | 65  |
| 5.1.1    | Tintenstrahldruck der Kathode .....                                 | 65  |
| 5.1.2    | Tintenstrahldruck der Anpassungsschicht.....                        | 68  |
| 5.1.3    | Tintenstrahldruck der aktiven Schicht .....                         | 71  |
| 5.1.4    | Tintenstrahldruck der Anode .....                                   | 74  |
| 5.1.5    | Herstellungsprozess vollständig gedruckter Photodioden .....        | 75  |
| 5.2      | Charakterisierung der Photodioden .....                             | 76  |
| 5.2.1    | Elektrische und optische Charakterisierung .....                    | 77  |
| 5.2.2    | Vollständig gedruckte Photodioden.....                              | 81  |
| 5.2.3    | Zusammenfassung .....   | 83  |
| <b>6</b> | <b>Integration der Dioden und Filter in Mikrofluidikchips .....</b> | <b>85</b>                                 |
| 6.1      | Hybrid integrierter Fluoreszenzsensor .....                         | 85  |
| 6.1.1    | Aufbau des Sensors .....  | 85  |
| 6.1.2    | Messergebnisse .....  | 87  |
| 6.2      | Vollständig lösungsbasiert hergestellter Fluoreszenzsensor .....    | 89  |
| 6.2.1    | Aufbau des Sensors .....  | 90  |
| 6.2.2    | Charakterisierung des Sensors.....                                  | 91  |
| 6.2.3    | Messergebnisse .....  | 92  |
| 6.3      | Zusammenfassung und Fertigungsrichtlinien .....                     | 93  |
| 6.3.1    | Zusammenfassung .....   | 93  |
| 6.3.2    | Fertigungsrichtlinien.....  | 94  |
| <b>7</b> | <b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>                            | <b>96</b>                                 |
|          | <b>Literaturverzeichnis .....</b>                                   | <b>III</b>                                |
|          | <b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>                                  | <b>XVIII</b>                              |
|          | <b>Anhang .....</b>   | <b>XXII</b>                               |
|          | Experimentelles zu den Messmethoden .....                           | XXII                                      |
|          | Charakterisierung der Nanopartikel in Wasser.....                   | XXIV                                      |
|          | <b>Veröffentlichungsliste.....</b>                                  | <b>XXXIV</b>                              |
|          | <b>Danksagung.....</b>  | <b>XXXVII</b>                             |
|          | <b>Ehrenwörtliche Erklärung.....</b>                                | <b>XXXVIII</b>                            |
|          | <b>Lebenslauf .....</b>   | <b>Fehler! Textmarke nicht definiert.</b> |

# 1 Einleitung

Mikrofluidische Lab-on-Chip-Systeme (LoC) gewinnen als miniaturisierte Plattformen zur Aufbereitung und Diagnostik zahlreicher verschiedener Analyten in der Medizin, der Biologie, der Chemie und allgemein der Lebenswissenschaften zunehmend an Bedeutung. Sie beschleunigen aufgrund ihrer Kompaktheit die Beurteilung der auszuwertenden Proben, verringern durch die einfache Handhabbarkeit das Fehlerpotenzial und bieten eine kostengünstige, mobile Lösung zur manuellen, semi-automatisierten oder automatisierten Diagnostik. Damit eröffnen sie zahlreiche neue Einsatzfelder sowohl in der professionellen Analytik als auch im Consumerbereich mit Anwendungen als Point-of-care-Applikation mit einer dezentralen, personalisierten Auswertung in Laborqualität. Trotz zahlreicher Entwicklungen im Bereich der LoC<sup>1,2</sup> und der kommerziellen Herstellung mikrofluidischer Chips aus verschiedenen Materialien, werden die meisten für die Probenaufbereitung und Analyse nötigen Funktionalitäten durch externe Geräte in einer Laborumgebung bereitgestellt. Daher wurden kommerzielle Point-of-care-Lösungen komplexer Diagnostiken und besonders Einmalanwendungen bisher nicht realisiert. Die konsequente monolithische Integration aller für den autonomen Betrieb solcher Systeme nötigen Funktionen ist somit eines der Hauptforschungsfelder im Bereich der Mikrofluidik. In den vergangenen Jahren wurden zahlreiche Entwicklungen integrierter Funktionen veröffentlicht, darunter Mikropumpen, Heizstrukturen und verschiedene Sensoren und sensorische Oberflächen.<sup>3-8</sup>

Zentrale Methoden zur qualitativen und quantitativen Analyse in mikrofluidischen Systemen bilden optische Detektionsverfahren und in diesem Zusammenhang besonders die Fluoreszenzanalyse. Als zuverlässiges, selektives und hochgenaues Verfahren zur Vermessung auch sehr kleiner Analytvolumina im Bereich weniger Mikroliter wird sie bereits vielseitig in den verschiedenen Disziplinen der Lebenswissenschaften eingesetzt.<sup>9</sup> Dennoch lassen sich bisher nur wenige Beispiele kompakter Fluoreszenzsensoren finden, die in LoC integriert wurden.<sup>10-12</sup> Ein Hauptgrund ist die in diesem Fall notwendige hybride Integration anorganischer Lichtquellen und Lichtdetektoren, die die LoC teuer machen und somit für den Einmalgebrauch ausschließen. Die typischen Herstellungsverfahren Silizium-basierter Bauelemente schließen hohe Temperaturen, Vakuumprozesse und chemische Ätzprozesse ein, weshalb eine monolithische Integration so hergestellter Komponenten in polymerbasierte Chips unmöglich wird.<sup>13</sup> Die Entwicklung von Lichtquellen und Photodetektoren auf Basis additiver Herstellungsverfahren und die Applikation auf polymerbasierten Chips mit kompatiblen Prozessparametern ist eine zentrale Aufgabe zur Herstellung komplexer LoC für den Einsatz im Point-of-care-Bereich.<sup>14</sup>

Seit einigen Jahren rücken zunehmend Verfahren ins Zentrum der Forschung, bei denen die funktionalen Materialien aus einer Lösung/Dispersion abgeschieden werden. Diese können die engen Prozessanforderungen erfüllen, die die Verwendung von

Polymersubstraten erfordern und gelten zudem als kostengünstige Alternativen zu den klassischen aus der Mikro- und Nanoelektronik bekannten PVD- und CVD-Prozessen. Unter anderen eignet sich besonders das Drop-on-Demand(DoD)-Tintenstrahldruck-Verfahren als additives und damit materialsparendes, sehr flexibles und skalierbares Verfahren zur Aufbringung und Strukturierung verschiedener Materialien aus einer Lösung/Dispersion. Die Überführung zahlreicher funktionaler Materialien in Nanopartikeldispersionen oder Lösungen steht damit ebenfalls im Fokus der Forschungsaktivitäten. Beim Tintenstrahldruck handelt es sich um ein kontaktloses Verfahren, welches bei Raumtemperatur an Normalatmosphäre durchgeführt werden kann. Damit ist das Verfahren mit einer Vielzahl verschiedener Substratmaterialien wie Glas, Polymeren und Papier kompatibel und setzt zudem keine besonderen Substratgeometrien voraus. Daher eignet es sich in hohem Maße zur Integration komplexer Funktionalitäten in 3D-strukturierte Mikrofluidikchips und somit zur Herstellung von LoC. Als digitales Verfahren lassen sich mit ihm zudem Losgrößen von 1 bis  $10^5$  adressieren, was sowohl Rapid Prototyping als auch die Produktion mittlerer Losgrößen kostengünstig ermöglicht. Im Rahmen dieser Arbeit wird das DoD-Tintenstrahldruck-Verfahren genutzt, um kostengünstige Fluoreszenzsensoren für den Einsatz in mikrofluidischen LoC zu entwickeln.

**(1) Hauptziel dieser Arbeit ist die Entwicklung eines vollständig lösungsbasiert hergestellten, wellenlängenselektiven Detektors zur Fluoreszenzanalyse und die Demonstration der Funktionalität auf einem mikrofluidischen Chip.**

Der Fokus liegt auf der Herstellung eines flexibel adaptierbaren Emissionsfilters und der zur Lichtdetektion nötigen Photodiode. Die entwickelte Kombination aus Diode und Filter soll mit möglichst vielen verschiedenen Fluoreszenzfarbstoffen im sichtbaren Spektralbereich kompatibel sein. Dadurch ergeben sich folgende Anforderungen an die Bauelemente und Herstellungsbedingungen:

- 1) Eine spektral breitbandig empfindliche Photodiode ist Voraussetzung, um zur Detektion von Fluoreszenzlicht im VIS-Bereich genutzt werden zu können.
- 2) Der Lichtfilter zur Absorption des Anregungslichts innerhalb des Fluoreszenzsensors und damit zur flexiblen Anpassung der spektralen Empfindlichkeit der Photodiode muss aus der Lösung/Dispersion herstellbar sein.
- 3) Für eine einfache Integrierbarkeit ist die Kompatibilität der Strukturen und Prozesse mit den LoC nötig.
- 4) Der realistische Einsatz des entwickelten Photodetektors in LoC setzt eine hohe Sensitivität und spektrale Selektivität voraus.

Vollständig tintenstrahldruckgedruckte Photodioden sind bereits Gegenstand verschiedener Untersuchungen.<sup>15,16</sup> Aufgrund der hohen Komplexität der aufzubauenden Dioden-Schichtstapel und der damit verbundenen geringen Ausbeute an funktionalen vollständig

gedruckten Dioden werden die Elektroden und die zur Funktion der Dioden nötigen Anpassungsschichten dennoch zumeist aus der Gasphase hergestellt. Zur Entwicklung eines lösungsbasiert herstellbaren wellenlängenselektiven Detektors zur Fluoreszenzanalyse ist daher die Etablierung einer in ihrer Komplexität reduzierten Prozesskette zum vollständigen Tintenstrahldruck von Photodioden entscheidend und damit ein wichtiges Teilziel der Arbeit.

**(2) Es wird eine Prozesskette zum vollständigen Tintenstrahldruck von Photodioden mit einfacher vier-Schicht-Architektur entwickelt. Dabei kommen ausschließlich umweltschonende Lösungsmittel zum Einsatz.**

Die zweite wichtige Komponente des Detektors ist der spektral anpassbare Lichtfilter, der die Messung verschiedener Fluoreszenzfarbstoffe ermöglicht. In der Literatur beschriebene Polarisationsfilter eröffnen prinzipiell diese Möglichkeit, lassen sich jedoch nicht aus der Lösung herstellen.<sup>17</sup> Farbstofffilter sind wiederum aus der Lösung herstellbar, in ihrem Absorptionsspektrum jedoch eingeschränkt.<sup>18–20</sup> Für einen kostengünstigen und flexibel einsetzbaren wellenlängenselektiven Detektor zur Fluoreszenzanalyse sind daher Lichtfilter nötig, welche die Vorteile von Polarisationsfiltern und Farbstofffiltern vereinen, also lösungsbasiert herstellbar und gleichzeitig mit einer Vielzahl von Fluoreszenzfarbstoffen kompatibel sind.

**(3) Ziel ist die Entwicklung eines lösungsbasiert herstellbaren Lichtfilters, dessen Absorptionspeak im visuellen Spektralbereich variabel einstellbar und dessen Absorptionsspektrum damit an verschiedene Einsatzszenarien anpassbar ist.**

Zu diesem Zweck werden in dieser Arbeit Lichtfilter auf Basis der Oberflächen-Plasmonenresonanz von Silber-Nanopartikeln entwickelt, deren Absorptionsspektrum sich durch die Beleuchtung mit der im Fluoreszenzsensor verwendeten Lichtquelle zur Absorption des eingestrahlten Lichtspektrums flexibel einstellen lässt. Die vollständig tintenstrahldruckgedruckte Photodiode soll dabei in Kombination mit den entwickelten Lichtfiltern für den Einsatz als wellenlängenselektiver Detektor zur Fluoreszenzanalyse in einem mikrofluidischen System geeignet sein. Dies setzt geeignete Messsignale und Lichtfiltereigenschaften des Detektors voraus. Daher werden Zielwerte angestrebt, die mit mittels Gasphasenabscheidung hergestellten Detektoren realisierbar, mit lösungsbasiert hergestellten Detektoren aber anspruchsvoll sind.

**(4) Der Wirkungsgrad der Dioden soll > 1% bei Kurzschlussstromdichten von > 5 mA/cm<sup>2</sup> betragen. Die Transmission des Filters soll im Transmissionsbereich mindestens zwei Größenordnungen über der des Absorptionsbereichs liegen.**

Zur Evaluierung des entwickelten Detektors erfolgt der Aufbau einer gedruckten Photodiode mit einem plasmonischen Lichtfilter auf Basis der Silber-Nanopartikel. Mit diesem

Setup werden verschiedene Konzentrationen des Fluoreszenzfarbstoffs Rhodamin 6G in Wasser nachgewiesen. Die Anregung der Fluoreszenz erfolgt durch einen grünen Laser (Emissionswellenlänge  $532 \pm 10$  nm). Damit soll erstmals ein vollständig lösungsbasiert hergestellter Fluoreszenzlichtdetektor in einem realen Einsatzszenario demonstriert werden. Zum Vergleich wird eine tintenstrahlgedruckte Photodiode zusammen mit kommerziellen Polarisationsfiltern in einen Glaschip integriert. Die Anregungsquelle in diesem Setup stellt eine lösungsbasiert hergestellte Lichtquelle dar. Mit diesem Aufbau erfolgt der Nachweis verschiedener Konzentrationen des Fluoreszenzfarbstoffs Fluorescein. Dabei wird erstmals die Kombination einer vollständig lösungsbasiert hergestellten Lichtquelle und einer vollständig gedruckten Photodiode zur Fluoreszenzlichtanregung und -detektion demonstriert.

Kapitel 2 zeigt den aktuellen Stand der Technik zu organischer und gedruckter Elektronik und hier im speziellen zu organischen Photodioden. Es werden die Fluoreszenzsensorik mit Fokus auf die Mikrofluidik diskutiert, bisher verwendete Lichtfilter thematisiert und die Synthese und die optischen Eigenschaften von Silber-Nanopartikeln zur Herstellung plasmonischer Filter aufgezeigt. In Kapitel 3 werden die zur Erreichung der genannten Ziele notwendigen Bedingungen theoretisch konzipiert sowie die zu verwendenden Materialien evaluiert. Zudem erfolgt die Modellierung von Silber-Nanopartikeln, um deren optisches Verhalten im Zusammenhang mit ihrem Wachstum in der in dieser Arbeit zu entwickelnden Synthese zu verstehen. In Kapitel 4 erfolgt dann die Beschreibung zur Entwicklung der plasmonischen Lichtfilter und deren Charakterisierung. Dabei wird unter Einbeziehung der Betrachtungen aus Kapitel 3 ein Modell zum Wachstum der Silber-Nanopartikel unter Beleuchtung entwickelt und der Einfluss der Lichtwellenlänge, der Temperatur, der Silberkonzentration und der Lichtintensität auf die resultierenden Absorptionsspektren der Filter untersucht. Kapitel 5 beschäftigt sich anschließend mit der Entwicklung der Prozesskette zur Herstellung der vollständig tintenstrahlgedruckten Photodioden. In Anschluss erfolgt deren Charakterisierung unter besonderer Betrachtung der Materialien zur Anpassung der Austrittsarbeit der Kathode. Ein Fluoreszenzlichtsensor als Kombination aus lösungsbasiert hergestelltem, plasmonischen Lichtfilter und gedruckter Photodiode wird in Kapitel 6 beschrieben. Zudem erfolgt der Vergleich mit einem Sensor bestehend aus gedruckter Photodiode und Polarisationsfiltern. Die Zusammenfassung der Arbeit und ein Ausblick erfolgen in Kapitel 7.

## 2 Stand der Technik organischer Photodioden in Kombination mit optischen Filtern

Mikrofluidische Lab-on-a-Chip Systeme gewinnen zunehmend an Bedeutung, da sie potenziell eine kostengünstige Alternative zu konventioneller Labordiagnostik darstellen. Gerade im Point-of-Care Bereich stellen qualitativ hochwertige Einmal-Testsysteme, die insbesondere schnelle Auswertungen in Laborqualität ermöglichen, eine attraktive Alternative zur Auswertung in Zentrallaboren dar. Bisher sind jedoch nur einige Streifen-testsysteme auf dem Markt etabliert. Komplexe Analysen, die zumeist komplexe Auswerteprotokolle und –geräte nötig machen, sind bislang nicht als Lab-on-a-Chip Systeme verfügbar. Hauptgrund ist die aktuell unzureichende Integrierbarkeit kostengünstiger, sensorischer Funktionalitäten in derartige Polymerchips für den Einmalgebrauch. Daher gibt es zahlreiche Bestrebungen, solche Funktionen kostengünstig integrierbar zu machen. Ein wichtiges Ziel ist die Ermöglichung einer einfachen Fluoreszenzlichtanalyse auf Chipbasis, da – abhängig vom verwendeten Bioassay – mit einem solchen System verschiedene Analysen durchgeführt werden könnten. Um eine Fluoreszenzlichtanalyse durchführen zu können, ist eine Anregungslichtquelle, ein anzuregender Analyt mit Fluoreszenzfarbstoff und ein Fluoreszenzlichtdetektor nötig. Abbildung 1 zeigt ein fiktives Lab-on-a-Chip System mit integrierter Fluoreszenzlichtanalytik.

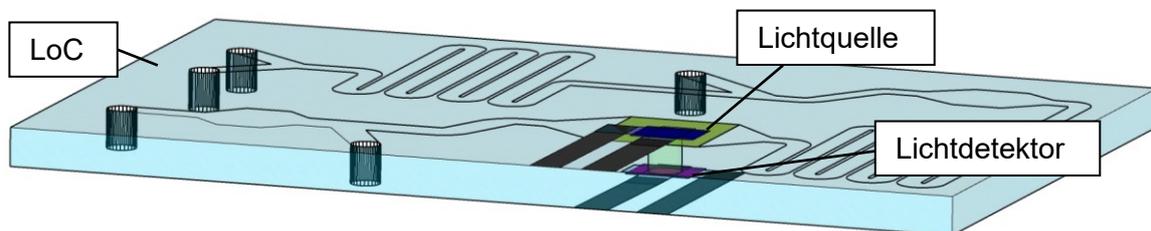


Abbildung 1: Fiktives Lab-on-a-Chip System mit integrierter Fluoreszenzlichtanalytik.

Ein wichtiger Teil des gesamten Setups ist der Fluoreszenzlichtdetektor. Dieser besteht typischerweise aus einem VIS-Lichtdetektor und einem Lichtfilter, der das Anregungslicht der Fluoreszenz selektiv vom emittierten Fluoreszenzlicht trennt. Eine kostengünstige und flexible Integrierbarkeit eines solchen Detektors erfordert material- und energiesparende Herstellungsverfahren. Die lösungsbasierte Herstellung bietet hier einige Vorteile gegenüber konventionellen vakuum- und gasphasenbasierten Herstellungsverfahren. Um einen Fluoreszenzlichtdetektor jedoch vollständig lösungsbasiert herstellbar zu machen, bedarf es der Entwicklung neuer Materialien und Materialkombinationen sowohl für die Herstellung der Lichtfilter als auch für die Herstellung des Lichtdetektors. Ziel der Arbeit ist die Entwicklung eines wellenlängenselektiven Detektors zur Fluoreszenzanalyse, bestehend aus einer organischen Photodiode und einem anpassbaren plasmonischen Lichtfilter.

Dieses Kapitel gibt einen Überblick über den Stand der Technik der wichtigsten diese Arbeit betreffenden Technologiefelder. Zunächst werden die organische Elektronik im Allgemeinen beleuchtet und einzelne wichtige Beispiele zu verdruckten Materialien und Bauelementen aufgezeigt. Besondere Aufmerksamkeit wird dabei auf die Herstellung von Drucken auf temperaturempfindlichen Polymersubstraten gerichtet. Im Anschluss werden organische Photodioden sowohl hinsichtlich ihrer Funktionsweise als auch ihres Aufbaus und der damit verbundenen Herstellung diskutiert. Daraufhin erfolgt eine Einordnung der in dieser Arbeit beschriebenen Lichtdetektoren mit Lichtfiltern in die verschiedenen Anwendungen solcher Systeme in mikrofluidischen Chips. Zuletzt wird ein Überblick über die optischen Eigenschaften metallischer Nanopartikel und die Beschreibung der wichtigsten Syntheseverfahren von Silber-Nanopartikeln gegeben.

## 2.1 Herstellungsverfahren organischer Elektronik

Seit der Erfindung des Transistors 1947<sup>21</sup> hat sich die anorganische Elektronik stetig weiterentwickelt und in fast allen Bereichen des täglichen Lebens etabliert. Computer- und Robotertechnik in Form von Smartphones, Fernsehern, Automobilen und vielen anderen täglich genutzten Geräten werden immer kostengünstiger und gehören daher zur Standardausstattung der Haushalte weltweit. Die kostengünstige Herstellung wird dabei durch die Miniaturisierung und die Massenproduktion aller nötigen Komponenten, vor allem der auf Silizium basierenden Elektronik, erreicht. Allerdings limitieren die zur Herstellung typischerweise nötigen Hochtemperatur- und Vakuumprozesse die adressierbaren Anwendungen auf Massenprodukte. Hochindividualisierte Produkte mit flexiblen Designs lassen sich damit nicht kostengünstig in geringen Stückzahlen produzieren. Die sich in den vergangenen 30 bis 40 Jahren stetig entwickelnde so genannte organische und gedruckte Elektronik adressiert genau diese Marktnischen. Durch lösungsbasierte Herstellungsverfahren, bei denen die funktionalen Materialien nicht aus der Gasphase, sondern aus der Lösung/Dispersion abgeschieden werden, und durch die Verwendung organischer Materialien, lässt sich die Zahl der nötigen Vakuumprozesse reduzieren und in einigen Fällen vollständig vermeiden. So kann eine effektive Preissenkung der hergestellten Komponenten erreicht werden.<sup>22</sup>

Die organische Elektronik beschäftigt sich mit der Synthese, der Charakterisierung und der Anwendung von elektrisch leitfähigen organischen Verbindungen.<sup>23</sup> Die physikalischen Eigenschaften der organischen Verbindungen lassen sich durch eine geeignete chemische Synthese einstellen und so hochflexible Bauelemente herstellen.<sup>24</sup> In den vergangenen 40 Jahren ermöglichte die Entwicklung organischer Leiter und Halbleiter die Herstellung zahlreicher elektrischer Bauelemente der klassischen Elektronik mithilfe organischer Substituenten. So wurden neben einfachen elektrischen Leitern auch

komplexere Funktionen wie organische LEDs<sup>25</sup>, Photodioden<sup>26,27</sup> und Transistoren<sup>28,29</sup> entwickelt. Neben der in der klassischen Halbleitertechnik verwendeten Gasphasenabscheidung organischer und anorganischer Materialien lassen sich zur Herstellung dieser Bauelemente alternativ lösungsbasierte Verfahren nutzen.<sup>24</sup> Zu diesen zählen unter anderem Spincoating<sup>30</sup>, Sprühbeschichten<sup>31</sup>, Tauchbeschichten<sup>32</sup>, Slot-die coating<sup>33</sup> und verschiedene Drucktechnologien. Das Spincoating sowie das Sprüh- und Tauchbeschichten stellen sehr einfache Verfahren dar, mit denen sich großflächig dünne Schichten eines funktionalen Materials aus einer Lösung abscheiden lassen. Es handelt sich jedoch um vollflächige Beschichtungsverfahren, mit denen sich strukturierte Schichten ausschließlich durch die Verwendung von separaten Maskierungsschichten oder anderen Maskierungstechniken erzeugen lassen.

Die Verwendung von Drucktechnologien ermöglicht hingegen, auf photolithographische Verfahren und damit auf Maskierungsschichten und Ätztechniken zu verzichten. Typische Prozesstemperaturen von < 200°C zur Funktionalisierung gedruckter Schichten ermöglichen zudem die Verwendung temperaturempfindlicher Polymer- und Papiersubstrate. Die meisten Drucktechnologien sind in einen kontinuierlichen Rolle-zu-Rolle Prozess integrierbar, was die großflächige Herstellung einer Vielzahl von Bauelementen in kürzester Zeit ermöglicht. Die direkte Applizierung funktionaler Schichten auf viele verschiedene Substrate ermöglicht die monolithische Integration verschiedener Funktionen.

Zu den am häufigsten genutzten Rolle-zu-Rolle fähigen Druckverfahren gehören Gravurdruck, Flexodruck und Offsetdruck, bei denen die in Lösung oder Dispersion gebrachten Materialien durch einen direkten mechanischen Kontakt einer gravierten Metallrolle, einer flexiblen Druckplatte oder eines Offsetzylinders auf das zu bedruckende Substrat übertragen werden.<sup>34</sup> Auch kontaktlose Verfahren wie Tintenstrahldruck<sup>35</sup> und Aerosoldruck<sup>36</sup> werden zur Herstellung von organischer Elektronik verwendet. Tabelle 1 zeigt typische Druckverfahren zur Herstellung organischer Elektronik und damit erzielbare Parameter.

*Tabelle 1: Überblick über typische Druckverfahren zur Herstellung organischer Elektronik*<sup>37</sup>

| Drucktechnik      | Auflösung (µm) | Geschwindigkeit (m/min) | Schichtdicke (µm) | Tintenviskosität (mPas) |
|-------------------|----------------|-------------------------|-------------------|-------------------------|
| Flexodruck        | 30 – 75        | 50 – 500                | 0,5 – 8           | 50 – 500                |
| Gravurdruck       | 20 – 75        | 20 – 1000               | 0,1 – 5           | 50 – 200                |
| Offsetdruck       | 20 – 50        | 15 – 1000               | 0,5 – 2           | 20000 – 100000          |
| Tintenstrahldruck | 30 – 75        | 1 – 100                 | 0,3 – 20          | 1 – 40                  |
| Aerosoldruck      | ≈ 10           | 6 – 12                  | 0,1 – 2           | 1 – 10000               |

Tintenstrahldruck ist zwar nur bedingt und Aerosoldruck gar nicht für eine Rolle-zu-Rolle Produktion geeignet, anders als bei den oben genannten Druckverfahren ist die Tintenabscheidung jedoch nicht auf planare Substrate beschränkt. Daher sind sowohl der Tintenstrahldruck als auch der Aerosoldruck besonders für die Herstellung von elektrischen Funktionalitäten auf gekrümmten und 3D-strukturierten Substraten geeignet. Für die Funktionsintegration in mikrofluidische Chips, bei denen neben planaren Flächen auch in Kanalstrukturen und über Kanten bzw. strukturierte Oberflächen beschichtet werden muss, kommen somit sowohl Tintenstrahldruck als auch Aerosoldruck in Frage. Vorteil beider Verfahren ist zudem, dass sie neben einem kontinuierlichen Betrieb auch als digitale Verfahren (Drop-on-Demand) genutzt werden können. Die Applizierung der Tinten erfolgt dabei über einzelne Tropfen, die aus einer Düse verdruckt werden. Über die gezielte Ansteuerung verschiedener Düsen und die kontinuierliche Repositionierung der Substrate können so komplexe Designs ohne die Verwendung von Druckmasken oder ähnlichem gedruckt werden. Dies ermöglicht eine schnelle Designanpassung und gestattet eine hohe Designfreiheit. Im Gegensatz zum Aerosoldruck eignet sich der DoD-Tintenstrahldruck neben der Herstellung einzelner Bauelemente auch für die Herstellung von Losgrößen bis  $10^5$  in vertretbarer Zeit.

Aufgrund der Kompatibilität zu mikrofluidischen Polymerchips ist der Tintenstrahldruck ein geeignetes Verfahren zur monolithischen Funktionsintegration in derartige Systeme. In dieser Dissertation werden daher Fluoreszenzlichtdetektoren entwickelt, die sich mit diesem Verfahren herstellen lassen. Wegen der begrenzten Auswahl an für Tintenstrahldruck geeigneten, kommerziell erhältlichen Materialien wird die Arbeit auf organische Photodetektoren und Lichtfilter mit Silber-Nanopartikeln fokussiert. Als Photodetektoren kommen Widerstände, Dioden oder Transistoren in Frage. Aufgrund der angestrebten Sensitivität des Detektors in Kombination mit einer sehr schnellen Signalantwort, wie sie bei zeitaufgelöster Fluoreszenzdiagnostik nötig ist, werden in dieser Arbeit organische Photodioden entwickelt.

## 2.2 Organische Photodioden – Aufbau, Funktion und Fertigung

Organische Photodioden bestehen ähnlich den anorganischen Dioden aus zwei elektrisch leitfähigen Elektroden und einer sich dazwischen befindlichen halbleitenden aktiven Schicht. Die Bezeichnung „Organische Photodioden“ leitet sich aus der Verwendung organischer p-Halbleiter als Elektronendonatoren und organischer n-Halbleiter als Elektronenakzeptoren zur Herstellung der aktiven Schicht (pn-Übergang) der Dioden ab.<sup>38</sup> Der prinzipielle Aufbau von organischen Photodioden ist in Abbildung 2 dargestellt.

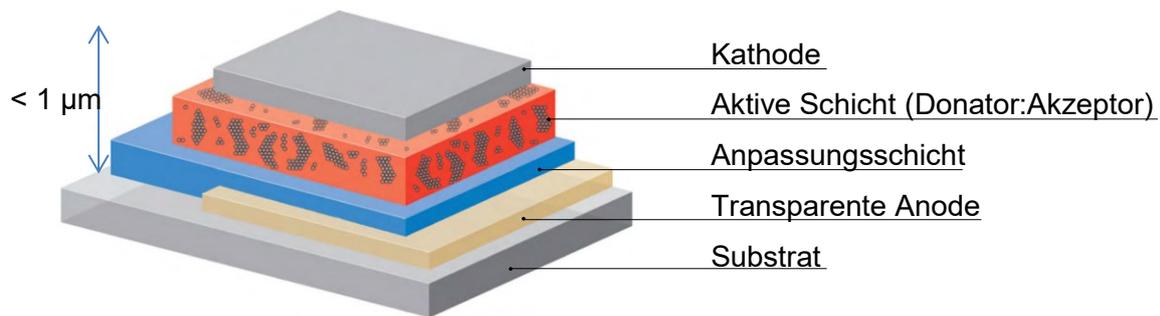


Abbildung 2: Schematischer Aufbau einer organischen Photodiode mit Donator und Akzeptor in der aktiven Schicht, Elektroden und Anpassungsschichten.

Die Photodioden bestehen aus mindestens einer transparenten Elektrode und einer sich zwischen zwei Elektroden befindlichen aktiven Schicht.<sup>39</sup> Ihre Gesamtdicke beträgt weniger als  $1 \mu\text{m}$ ; die Einzelschichten weisen Dicken von  $50 \text{ nm}$  bis maximal  $500 \text{ nm}$  auf.

Die aktive Schicht der Photodioden kann aus metallorganischen Komplexen, Monomeren oder Polymeren bestehen.<sup>40</sup> Bei der lösungsbasierten Herstellung von organischen Photodioden werden aufgrund der vergleichsweise guten Filmbildungseigenschaften und Löslichkeiten vorrangig Gemische aus p-leitenden Polymeren und n-leitenden Fullerenderivaten als sogenannter Bulk- Heteroübergang verwendet.<sup>41–44</sup> Hierbei wird kein klassischer, bei anorganischen Halbleitern üblicher Schichtaufbau aus n-Leiter und p-Leiter in zwei separaten Schichten gewählt. Stattdessen werden p-leitende Polymere mit n-leitenden Fullerenen oder Fullerenderivaten aus einer einzigen Lösung abgeschieden, wodurch ein phasensepariertes, bikontinuierliches Netzwerk aus den jeweiligen Halbleitern entsteht. Damit lässt sich die entstehende Übergangsfläche stark vergrößern und die Effizienz der Bauelemente deutlich steigern.<sup>42–44</sup>

Die generelle Funktion von organischen Photodioden lässt sich in mehrere Phasen unterteilen. In Abbildung 3 ist der Ablauf der Ladungsträgergeneration schematisch gezeigt.

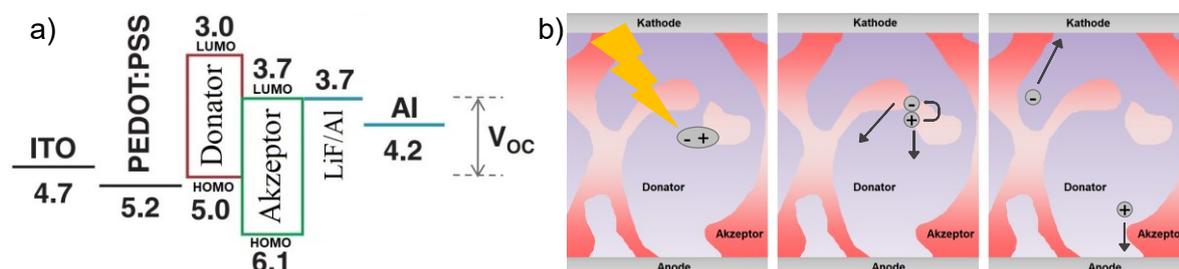


Abbildung 3: a) Typisches Banddiagramm einer organischen Photodiode.<sup>45,46</sup>  $V_{oc}$  ist die Leerlaufspannung.<sup>47</sup> b) zeigt schematisch die Funktionsweise einer organischen Photodiode.

Zunächst werden Exzitonen (gebundene Elektronen-Loch-Paare) durch die Absorption von Photonen im Donormaterial der aktiven Schicht gebildet. Diese Exzitonen diffundieren anschließend zur Grenzfläche zwischen Donator und Akzeptor.<sup>48</sup> Ihre freie Weglänge beträgt rund  $10 \text{ nm}$ , d.h. sie haben nur eine sehr kurze Lebensdauer.<sup>48</sup> Sollte

innerhalb der freien Weglänge der Exzitonen kein Akzeptor vorliegen, kommt es zur Rekombination ohne Ladungsträgergeneration. Beim Übergang der Elektronen auf den Akzeptor findet dann die eigentliche Ladungsträgergeneration statt; es kommt zur Auflösung der Exzitonen. Die Elektronen werden anschließend über die Akzeptorphase zur Kathode und die Löcher über die Donatorphase zur Anode transportiert. Schlussendlich gehen die Ladungsträger auf die Elektroden über, was als Photostrom messbar wird.

Hauptverantwortlich für die Funktion der Photodiode ist das p-leitende Polymer, welches als Elektronendonator wirkt. Die Kohlenstoffatome der Hauptkette sind  $sp^2$ -hybridisiert, bilden also jeweils eine  $\sigma$ -Bindung zu ihren zwei benachbarten Kohlenstoffatomen und einem dritten Nachbarn (Wasserstoff, Seitenkette, etc.) aus. Die vierte Bindung kommt über das nicht hybridisierte p-Orbital als  $\pi$ -Bindung zustande. Diese  $\pi$ -Bindungen sind über die Kohlenstoffkette konjugiert, d.h. sie überlappen, wodurch sich die enthaltenen Elektronen nicht mehr konkreten Atomen zuordnen lassen. Dies führt zu einer Delokalisierung der Zustände und ermöglicht eine elektrische Leitfähigkeit.<sup>49,50</sup>

Die Energiedifferenz zwischen bindenden  $\pi$ -Orbitalen und der antibindenden  $\pi^*$ -Orbitalen stellt die Bandlücke des organischen Halbleiters dar und liegt bei solchen Polymeren im Bereich um 2 eV.<sup>51</sup> Deshalb lassen sich  $\pi$ -Elektronen durch Absorption von Licht mit Wellenlängen von weniger als 620 nm anregen. Die  $\pi$ -Orbitale sind die besetzten Molekülorbitale mit dem höchsten Energieniveau (HOMO – highest occupied molecular orbital) und die  $\pi^*$ -Orbitale die unbesetzten Molekülorbitale mit dem geringsten Energieniveau (LUMO – lowest unoccupied molecular orbital) (vgl. Abbildung 3).

Auch die Akzeptormaterialien weisen vergleichbare Orbitalkonfigurationen mit molekülstrukturbedingt geänderten Niveaus von HOMO und LUMO auf. Innerhalb des Bulk-Heteroübergangs sollte der Akzeptor für eine effektive Ladungstrennung so gewählt werden, dass sein LUMO mindestens 0,3 eV unter dem LUMO des Donators liegt.<sup>52</sup> Ist dies der Fall, erfolgt der Ladungstransfer schneller als alle konkurrierenden Prozesse.<sup>53</sup>

Neben der energetischen Anpassung des internen Donator-Akzeptor-Übergangs müssen sowohl die Austrittsarbeit der Kathode an das LUMO des Akzeptors als auch die Austrittsarbeit der Anode an das HOMO des Donators angepasst sein, damit ein effizienter Ladungsträgerübergang zu den Elektroden stattfinden kann.<sup>54</sup> Zudem ist zur optimalen Lichteinkopplung in die aktive Schicht mindestens eine transparente Elektrode Voraussetzung. Als transparentes Anodenmaterial wird zumeist Indium-Zinnoxid (ITO), ein transparentes, elektrisch leitfähiges Oxid, verwendet.<sup>55</sup> Die Austrittsarbeit  $W_A$  von 4,7 eV liegt allerdings noch über den typischen  $\approx -5,0$  eV des HOMO der Donatoren. Daher wird ITO häufig mit einer PEDOT:PSS-Schicht ergänzt (vgl. Abbildung 3). Je nach Verarbeitung können bei diesem transparenten, elektrisch leitfähigen Polymer Austrittsarbeiten von 4,8 eV bis 5,5 eV erzeugt werden.<sup>56</sup> Als Kathodenmaterialien kommen unterschiedliche Metalle,

vorrangig jedoch Aluminium ( $W_A \approx -4,2$  eV) und Silber ( $W_A \approx -4,3$  eV) zum Einsatz.<sup>57</sup> Auch hier müssen die Austrittsarbeiten an das LUMO des Akzeptors von  $\approx -3,0$  eV bis  $-3,7$  eV angepasst sein. Typische Anpassungsschichten bilden Erdalkalimetalle wie Barium und Kalzium bzw. leitfähige Verbindungen wie Lithiumfluorid.<sup>57</sup> Abbildung 2 zeigt den typischen Aufbau einer organischen Photodiode mit den genannten Materialien. Alle genannten Elektrodenmaterialien und Anpassungsschichten werden aus der Gasphase abgeschieden, da bisher keine aus der Lösung oder Dispersion abscheidbaren Varianten vorliegen.

Zur vollständig lösungsbasierten Herstellung von organischen Photodioden kann jedoch auf die genannten Materialien zugunsten lösungsbasiert herstellbarer Materialien verzichtet werden. Als Elektrodenmaterialien kommen hier vorrangig transparentes, elektrisch leitfähiges PEDOT:PSS und druckbare Silber-Nanopartikel-Dispersionen zum Einsatz. Beide Materialien weisen jedoch geringere Leitfähigkeiten auf, als die aus der Gasphase abgeschiedenen Schichten. Als lösungsbasiert herstellbare Anpassungsschichten werden vorrangig Zinkoxid und Polyethylenimin verwendet.<sup>58</sup> Aufgrund der begrenzten elektrischen Leitfähigkeit dieser Materialien muss die Schichtdicke mit  $< 40$  nm aber entsprechend dünn gewählt werden, da es sonst zur Einbringung von Isolatorschichten in den Diodenschichtstapel und damit zur Reduzierung der Leistungsparameter der Dioden kommt. Daher wird bei der Herstellung solcher Schichten zumeist auf Beschichtungsverfahren wie das Spincoating zurückgegriffen, mit dem sich dünnere und homogenere Schichten herstellen lassen, als es beispielsweise mit dem Tintenstrahldruck möglich ist. Die Herstellung solcher Schichten mittels Drucktechnologien, mit denen sich eher Schichtdicken von  $> 50$  nm adressieren lassen, ist nach dem derzeitigen Stand der Technik in reproduzierbarer Qualität nur limitiert möglich. Um dennoch Druckverfahren für die Herstellung von Anpassungsschichten nutzen zu können, müssen daher neue Materialien oder Materialkombinationen entwickelt werden, die neben der nötigen Austrittsarbeit eine entsprechende elektrische Leitfähigkeit aufweisen.

Organische Photodioden degradieren an Normalatmosphäre sehr schnell. Die organischen Halbleiter bilden Sauerstoffkomplexe, die die Ladungsträgermobilität senken und damit zu einer deutlichen Verringerung der Stromdichte führen.<sup>59</sup> Zusätzlich werden Metallkontakte bzw. die Anpassungsschichten wie Lithiumfluorid und die Erdalkalimetalle durch Sauerstoff und Wasser oxidiert. Damit entsteht eine Isolatorschicht im Schichtstapel, die die Funktion der Photodiode zerstört.<sup>60</sup> Die Photodioden sind daher zwingend unter Inertgas herzustellen und zu verkapseln.

### 2.3 Fluoreszenzlichtdetektoren in mikrofluidischen Chips

Die Fluoreszenzlichtanalyse und die hierfür vorrangig eingesetzte Fluoreszenzmikroskopie gilt als sehr sensitives Verfahren zum Nachweis geringer Konzentrationen

zahlreicher verschiedener Analyten.<sup>61</sup> Hierbei wird eine Probe mit einer Anregungslichtquelle beleuchtet und durch die Auswertung des angeregten Fluoreszenzsignals auf die Konzentration des nachzuweisenden Analyten geschlossen. Der langwellige Spektralbereich des Anregungslichts wird durch einen Anregungsfilter absorbiert oder reflektiert, sodass nur der kurzwellige Spektralbereich zur Anregung des Fluoreszenzfarbstoffs genutzt wird. Ein Emissionsfilter absorbiert den kurzwelligen Spektralbereich des emittierten Lichts der Lichtquelle, nicht aber das Fluoreszenzlicht. Dadurch trifft nur das Fluoreszenzlicht auf den Photodetektor. Über die gemessene Intensität lassen sich Aussagen über Konzentrationen von Analyten treffen.

Die typischerweise verwendeten Strahlteiler, Anregungsfilter, Emissionsfilter und Detektoren zum Aufbau eines Fluoreszenzlichtdetektors werden mittels klassischer Siliziumtechnologie, PVD oder CVD-Verfahren hergestellt und sind aktuell nicht durch die Abscheidung von Schichten aus der Lösung herstellbar. Neben der Mikroskopie gibt es Bestrebungen, Photodioden in mikrofluidische Chips zu integrieren, um diese als integrierte Fluoreszenzlichtdetektoren zu verwenden. Abbildung 4 zeigt schematisch den Aufbau eines Setups zur Fluoreszenzlichtanalyse in mikrofluidischen Systemen.

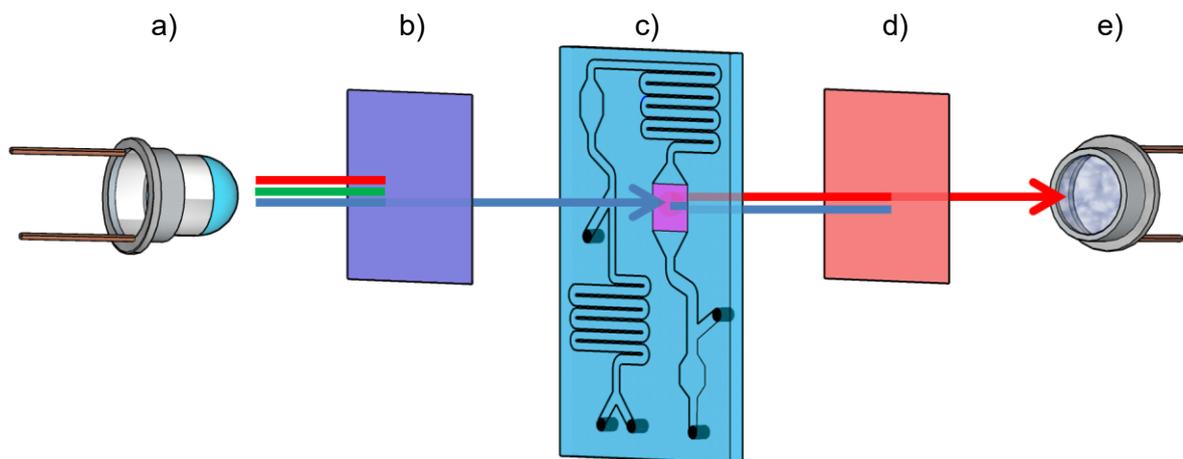


Abbildung 4: Schematischer Aufbau eines Setups zur Fluoreszenzmessung mit einer Lichtquelle (a), einem Anregungsfilter (b), dem Mikrofluidikchip mit Analyten (c), einem Emissionsfilter (d) und einem Photodetektor (e). Die blauen Pfeile stellen das Anregungslicht und der rote Pfeil das emittierte Fluoreszenzlicht dar.

Neben teuren, hybrid zu integrierenden, siliziumbasierten Dioden<sup>62–65</sup> und hochpräzisen Emissionsfiltern<sup>66–70</sup> werden bereits organische Photodioden<sup>17,71–75</sup> als Detektoren eingesetzt. Die organische Elektronik bietet durch lösungsbasierte Herstellungsverfahren die Möglichkeit der Integration der Photodioden direkt auf den mikrofluidischen Chips und somit einen kostengünstigen monolithischen Aufbau der Systeme. Bisher veröffentlichte Fluoreszenzsensoren mit organischen Photodioden nutzen jedoch aufgedampfte oder gesputterte Elektroden und sind damit ungeeignet für die monolithische Integration von Fluoreszenzlichtdetektoren in mikrofluidische Chips.

Neben den Dioden müssen auch die Filter monolithisch in den Aufbau integriert werden. Im Zusammenhang mit organischen Photodioden gibt es zahlreiche Beispiele für integrierte Emissionsfilter.<sup>17–20,76,77</sup> Diese nutzen unterschiedliche physikalische Prinzipien zur Trennung von Anregungs- und Emissionslicht mit entsprechenden Vor- und Nachteilen. Unter anderem wird die Nutzung von linearen Polarisationsfiltern<sup>17</sup> beschrieben, die es durch eine entsprechende Anordnung ermöglichen, das gesamte Anregungslicht vor dem Detektor herauszufiltern, das Fluoreszenzlicht jedoch transmittieren zu lassen. Da die Filterwirkung über die Polarisation zumeist auf Wellenlängen im gesamten sichtbaren Spektralbereich wirkt, lassen Polarisationsfilter die Verwendung zahlreicher verschiedener Fluoreszenzfarbstoffe mit unterschiedlichsten Absorptions- und Emissionseigenschaften zu. Insbesondere lassen sich unter Nutzung solcher Filter Fluoreszenzfarbstoffe mit einer sehr geringen Stokes-Verschiebung ( $< 50$  nm), d.h. mit einem sehr geringen Abstand zwischen Absorptionspeak und Emissionspeak, verwenden. Bisher können Polarisationsfilter nur hybrid in mikrofluidische Systeme integriert und nicht lösungsbasiert hergestellt werden. Neben Polarisationsfiltern ist die Verwendung von Interferenzfiltern<sup>76</sup> und Flüssigkristallfiltern<sup>18</sup> möglich. Die Interferenzfilter müssen in ihrer Schichtdicke sehr genau auf die Anregungslichtwellenlänge abgestimmt sein und lassen sich aufgrund der sehr geringen Toleranzen ebenfalls nicht lösungsbasiert herstellen. Die Herstellung der Flüssigkristallfilter erfolgt durch das Einspritzen von Flüssigkristallen in zuvor abgeformte Kavitäten und ist daher auch nicht für die Herstellung durch lösungsbasierte Prozesse zur Generierung fester Schichten geeignet. Einzig Farbstofffilter lassen sich bisher durch die Einbettung verschiedener Farbstoffe in eine transparente Polymermatrix aus der Lösung herstellen.<sup>18–20</sup> Durch die Wahl des eingebetteten Farbstoffs beschränkt sich jedoch der Einsatz der Detektoren auf wenige Fluoreszenzfarbstoffe, wodurch das Potenzial breitbandiger Photodioden als Detektoren nicht ausgeschöpft wird.

Zur Verwendung von weißem Anregungslicht sind alle genannten spektral absorbierenden Filter idealerweise Bandpassfilter, zeigen also eine hohe Transmission im gewünschten Wellenlängenbereich und eine hohe Absorption/Reflektion außerhalb dieses spektralen Bereichs. Die transmittierten Bereiche der Filter dürfen sich dabei nicht überschneiden, damit am Detektor ausschließlich das Fluoreszenzlicht gemessen wird. Die Flanken der Transmissionsbanden sind idealerweise sehr steil. Liegen die Transmissionsbanden nahe beieinander, können Fluoreszenzfarbstoffe mit einer geringen Stokes-Verschiebung ( $< 50$  nm) gemessen werden. Abbildung 5 zeigt beispielhaft die Transmissionseigenschaften eines Bandpass-Filtersystems zur Messung von Fluorescein. Wird LED- oder Laserlicht zur Anregung der Fluoreszenz verwendet, können auch Bandblockfilter eingesetzt werden. In diesem Fall müssen sich die Absorptionsbereiche der Filter überschneiden, sodass der Detektor effektiv vor dem Anregungslicht geschützt wird.

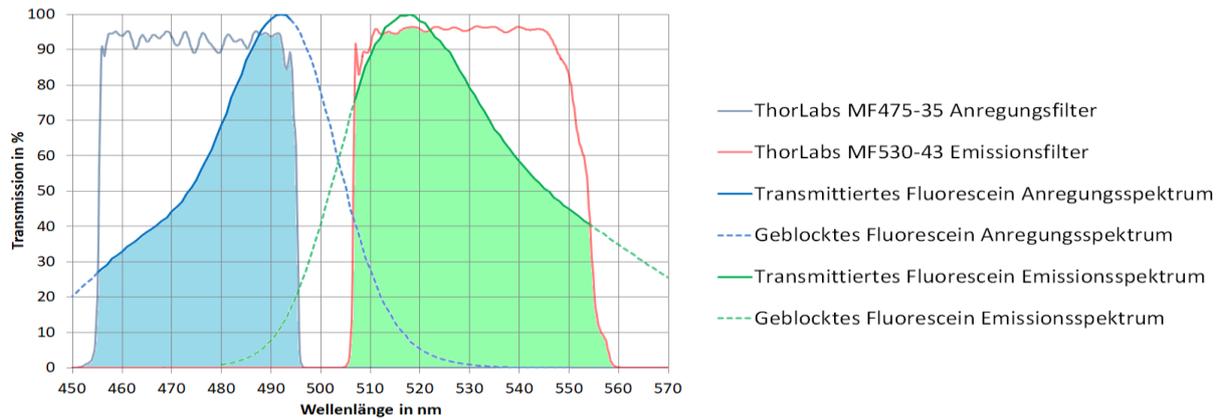


Abbildung 5: Transmissionseigenschaften eines Interferenz-Bandpass-Filtersystems von ThorLabs zur Vermessung des Farbstoffs Fluorescein. Die markierten Flächen zeigen das verwendbare Anregungsspektrum und das messbare Emissionsspektrum.

Lösungsbasiert herstellbare Farbstofffilter sind zumeist Bandblockfilter, die zudem keine steilen Flanken aufweisen. Mit ihnen können ausschließlich Fluoreszenzfarbstoffe mit einer großen Stokes-Verschiebung ( $> 50$  nm) verwendet werden, da durch die flachen Flanken ein großer Teil des Anregungslichts sonst nicht zur Anregung verwendet bzw. des Fluoreszenzlichts nicht gemessen werden kann. Abbildung 6 zeigt beispielhaft die Absorptionseigenschaften von Brilliant Blau und Acid Red + Sunset Yellow als Farbstofffilter und die Anregungs- und Emissionsspektren des Fluoreszenzfarbstoffs R-Phycoerythrin (Stokes-Verschiebung  $> 50$  nm).

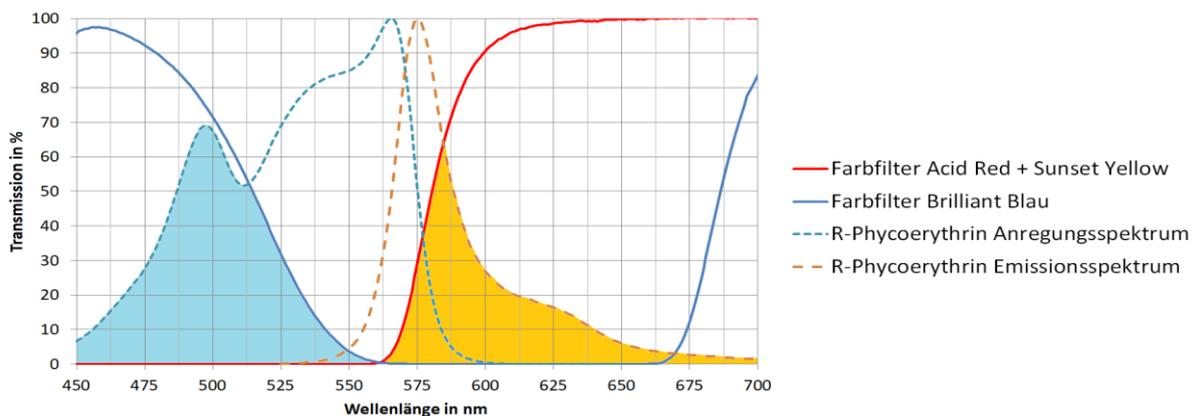


Abbildung 6: Transmissionseigenschaften von Brilliant Blau und Acid Red + Sunset Yellow als Filtersystem für R-Phycoerythrin. Die markierten Flächen zeigen das verwendbare Anregungsspektrum und das messbare Emissionsspektrum.

Die Absorptionseigenschaften der Farbstofffilter lassen sich durch die Wahl verschiedener Farbstoffe einstellen. Mit der Festlegung auf einen Farbstofffilter ist das Absorptionsspektrum jedoch fest und die Wahl möglicher Fluoreszenzfarbstoffe eingeschränkt. Lösungsbasiert herstellbare, adaptierbare Lichtfilter, die ähnlich einem Farbstofffilter wirken, jedoch ein einstellbares Absorptionsspektrum zeigen, sind bisher nicht bekannt. Ein hohes Potenzial zur Herstellung solcher adaptierbaren Filter ergibt sich aus der

Verwendung von Metall-Nanopartikeln, die sich bereits aus der Lösung abscheiden lassen und deren optische Eigenschaften über verschiedene Prozesse einstellbar sind (vgl. Kapitel 2.4). Tabelle 2 zeigt zusammenfassend typische Fluoreszenzfarbstoffe mit ihren Anregungs- und Emissionspeaks sowie kostengünstige verwendbare Filter.

*Tabelle 2: Anregungs- und Emissionspeak typischer Fluoreszenzfarbstoffe und die Eignung verschiedener Filtersysteme zur Vermessung.*

| Farbstoff             | Anregungspeak     | Emissionspeak | Maximale Stokes-Verschiebung | Verwendbare Filter                      |
|-----------------------|-------------------|---------------|------------------------------|---|
| Fluorescein (FAM)     | 495 nm            | 520 nm        | 25 nm                        | Polarisationsfilter                     |
| HEX                   | 535 nm            | 556 nm        | 21 nm                        | Polarisationsfilter                     |
| Texas Red (TxRED)     | 583 nm            | 603 nm        | 20 nm                        | Polarisationsfilter                     |
| Cyanine5 (Cy5)        | 647 nm            | 673 nm        | 26 nm                        | Polarisationsfilter                     |
| Rhodamin 6G (R6G)     | 500 nm,<br>525 nm | 548 nm        | 48 nm                        | Polarisationsfilter/<br>Farbstofffilter |
| R-Phycoerythrin (RPh) | 498 nm,<br>565 nm | 573 nm        | 75 nm                        | Polarisationsfilter/<br>Farbstofffilter |

Die hybride Integration von Fluoreszenzsensoren in mikrofluidische Systeme wurde bereits beschrieben. Pais *et al.*<sup>17</sup> integrieren beispielsweise Polarisationsfilter in Kombination mit über Gasphasenabscheidung hergestellten OPDs in einen mikrofluidischen Chip. Durch die verwendeten Polarisationsfilter ist der Fluoreszenzsensor mit verschiedenen Fluoreszenzfarbstoffen kompatibel. Unter Nutzung von Lock-in-Verstärkern können Detektionslimits von 100 nM für Rhodamin 6G und 10  $\mu$ M für Fluorescein erreicht werden. Lefèvre *et al.*<sup>77</sup> berichten über einen Fluoreszenzsensor zur Detektion von Wasser-Verunreinigungen. Neben teilweise lösungsbasiert hergestellten OPDs beinhaltet der Aufbau lösungsbasiert hergestellte Farbstofflichtfilter. Diese besitzen ein fixes Absorptionsspektrum und sind daher nur mit den Absorptions- und Emissionsspektren des von Lefèvre *et al.*<sup>77</sup> gewählten Fluoreszenzfarbstoffs oder vergleichbaren Fluoreszenzfarbstoffen kompatibel.

## 2.4 Silbernanopartikel – Eigenschaften und Syntheseverfahren

Als Silbernanopartikel werden Silberkolloide mit einer Ausdehnung von 1 nm bis maximal 100 nm in allen drei Dimensionen bezeichnet. Sind diese in einer oder zwei Dimensionen größer, so spricht man von Nanofäden oder Nanoplättchen [ISO/TS 80004].

Silber kristallisiert in der kubisch-flächenzentrierten Kristallstruktur (fcc). Die (111)-Ebenen sind die Ebenen dichtester Kugelpackung. Stabile Partikel und Partikelformen können sich nur kristallrichtungsabhängig bilden. Sphärische Nanopartikel sind annähernd rotationssymmetrisch und lassen noch keine Vorzugsorientierung erkennen. Sie können insbesondere einkristallin vorliegen. Nanoplättchen aus Silber haben die (111)-Ebene als

Deckfläche der Partikel.<sup>78</sup> Die Seitenflächen können sich je nach Form der Nanoplättchen aus unterschiedlichen Kristallebenen bilden (vgl. Abbildung 7).

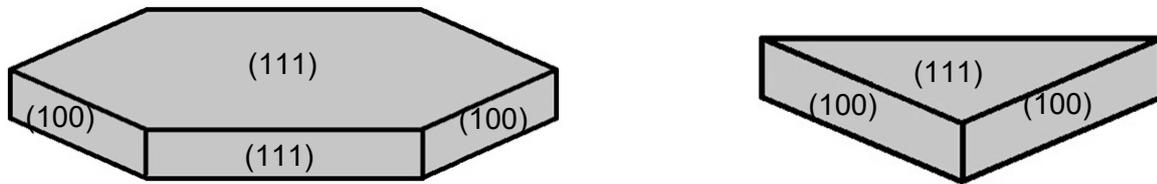


Abbildung 7: Hexagonale und dreieckige Ag-Nanoplättchen mit der (111)-Ebene als Deckflächen und (111)-Ebenen bzw. (100)-Ebenen als Seitenflächen.

Derartige Nanoplättchen können sich in einem fcc-Gitter nur bilden, wenn die Seitenflächen mindestens einen Kristallzwilling aufweisen. Typischerweise bilden sich bei Silber-Nanoplättchen mehrere Zwillinge an den Seitenflächen aus.<sup>78</sup> Dadurch können die Deck- und Seitenflächen der Nanoplättchen in einem Winkel von 90° zueinander stehen. In einkristallinen Partikeln sind solche Winkel zwischen den verschiedenen kristallographischen Richtungen nicht möglich. Ähnlich den Nanoplättchen bilden sich auch Nanofäden aus Silber meist aus verzwilligten Kristalliten.<sup>78</sup> Dabei werden die Deckflächen aus verzwilligten (111)-Ebenen und die Seitenflächen aus (100)-Ebenen gebildet.

Silberpartikel weisen form- und größenabhängige physikalische und chemische Eigenschaften auf, welche sich signifikant von den Eigenschaften eines makroskopischen Feststoffes unterscheiden. Daraus ergeben sich zahlreiche Anwendungen in der Photovoltaik, Biologie und chemischen Sensorik. Dank hoher erreichbarer elektrischer Leitfähigkeiten, hoher Kolloidstabilität und geringen Sintertemperaturen werden Silbernanopartikel beispielsweise in leitfähigen Tinten und Pasten zur Herstellung von Leiterbahnen<sup>79</sup>, RFID-Anwendungen<sup>80</sup>, Kapazitäten<sup>81</sup>, el. Widerständen<sup>82</sup> und MEMS<sup>83</sup> eingesetzt. Weitere Einsatzgebiete finden sich in der Sensorik (beispielsweise oberflächenverstärkte Ramanstreuung (SERS)<sup>84</sup>, oberflächenverstärkte Fluoreszenz<sup>85</sup>) und der Photonik<sup>86,87</sup>. Die zytotoxische Wirkung von Silbernanopartikeln<sup>88</sup> wird in anti-bakteriellen Beschichtungen genutzt. All diese und zahlreiche neue Anwendungen lassen sich nur durch ein genaueres Verständnis der Abhängigkeit der physikalischen und chemischen Eigenschaften von Form und Größe der Nanopartikel ableiten. Für diese Arbeit werden vorrangig die elektrischen Eigenschaften kommerziell erhältlicher Silbertinten und die optischen Eigenschaften selbst synthetisierter Nanopartikel genutzt.

### 2.4.1 Optische Eigenschaften

Durch die Anregung mit elektromagnetischer Strahlung lassen sich die Leitungselektronen der Nanopartikel in kohärente, kollektive Schwingungen versetzen (Dipol-Oberflächen-Plasmonenschwingung, siehe Abbildung 8). Dies führt zu einer Ladungsverschiebung innerhalb der Partikel, welche über die Coulomb-Anziehung eine Rückstellkraft

erfährt. Abhängig von Größe und Form der Partikel weisen diese Dipol-Oberflächen-Plasmonenschwingungen charakteristische Resonanzen auf.<sup>89</sup> In einem begrenzten Wellenlängenbereich um diese Resonanzfrequenzen absorbieren die Nanopartikel die Strahlung stark. Im Falle der Silbernanopartikel liegen diese Dipol-Oberflächen-Plasmonenresonanzen im Bereich des sichtbaren Lichtspektrums.<sup>86</sup> Dadurch ergeben sich größen- und formabhängig charakteristische Absorptionsspektren kolloidaler Silber-Suspensionen.

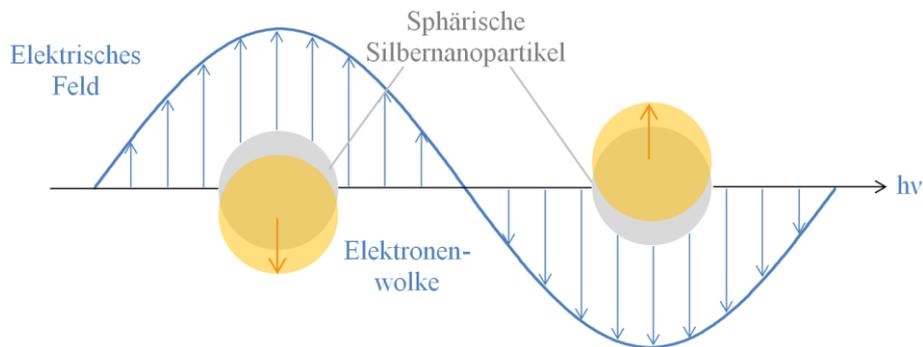


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Dipol-Oberflächen-Plasmonenschwingung von sphärischen Silbernanopartikeln.<sup>89</sup>

Neben Form und Größe der Partikel wird die Dipol-Oberflächen-Plasmonenresonanz auch durch die dielektrischen Eigenschaften der Partikel (über das Partikelmaterial wie Gold, Silber, Platin, etc.) und das dielektrische Verhalten des die Partikel umgebenden Mediums bestimmt.<sup>90</sup>

Die Dipol-Oberflächen-Plasmonenschwingung tritt typischerweise bei kleinen Nanopartikeln auf. Mit steigender Nanopartikelgröße verschiebt sich der Resonanzpeak zu höheren Wellenlängen. Zusätzlich können nun auch Multipol-Schwingungen höherer Ordnung durch Licht angeregt werden.<sup>89</sup> Insbesondere die Quadrupol-Oberflächen-Plasmonenschwingungen werden im Absorptionsspektrum sichtbar und führen zu einer Aufweitung der Dipol-Resonanzpeaks bzw. zu neuen Resonanzen bei anderen Wellenlängen.

## 2.4.2 Syntheseverfahren

Zur Synthese von Silbernanopartikeln sind bereits zahlreiche Verfahren bekannt, die physikalische<sup>91–94</sup>, chemische<sup>95–98</sup>, photochemische<sup>99–102</sup> und biologische<sup>103–106</sup> Methoden einschließen. Die genannten Verfahren haben verschiedene Vor- und Nachteile bezüglich Verfahrenskosten, Skalierbarkeit, Partikelmorphologie, Partikelgröße und Partikelgrößenverteilung. Dabei lassen sich die Größe und Morphologie der synthetisierten Nanopartikel am stabilsten durch chemische und photochemische Verfahren einstellen.

Die chemische Synthese von Silbernanopartikeln erfolgt typischerweise in einem Lösungsmittel als Trägermatrix, welches als Hauptkomponenten für die Synthese Metallprecursor, Reduktionsmittel und Stabilisatoren für die entstehenden Metall-Nanopartikel

enthält. Als Metallprecursor wird häufig Silbernitrat verwendet.<sup>107–109</sup> Zur Reduktion der Silber-Ionen kommen verschiedene organische und anorganische Reduktionsmittel zum Einsatz. Hierzu zählen unter anderem Natriumcitrat, Natriumascorbat, Natriumborohydrid, elementarer Wasserstoff, Paraffin, *N,N'*-Dimethylformamid und Polyethylenglykol.<sup>104,108,110</sup> Zur Stabilisierung der Partikel dienen vorwiegend Polymere, unter anderem Polyvinylalkohol, Polyethylenglycol, Polyvinylpyrrolidon, Polymethylmethacrylat und Polyethylenimin.<sup>110–113</sup> Aber auch die Verwendung kleinerer Moleküle wie Natriumcitrat, Gallussäure und Natriumdodecylsulfat wird in der Literatur beschrieben.<sup>109,114</sup>

Die chemische Synthese der Silber-Nanopartikel wird in die Keimungsphase und die Wachstumsphase unterteilt. Die Morphologie und Größe der entstehenden Partikel hängt maßgeblich von der jeweiligen Dauer beider Phasen ab. Um monodisperse Nanopartikel mit geringer Größenverteilung und damit gleichen Eigenschaften herzustellen, ist die gleichzeitige Keimung aller Partikel notwendig. Dies kann durch die Kontrolle der Temperatur, des pH-Werts und durch die Wahl der verwendeten Chemikalien beeinflusst werden.<sup>115–117</sup>

Auch die photochemische Silbernanopartikel-Synthese kann in einem Lösungsmittel mit den angegebenen Komponenten durchgeführt werden. Das Reduktionsmittel wird jedoch typischerweise erst durch die Bestrahlung mit Licht in Form von angeregten Molekülen oder Radikalen erzeugt.<sup>99,100</sup> Dabei kann das Reduktionsmittel (beispielsweise im Fall von Natriumcitrat) gleichzeitig als Stabilisator der entstehenden Nanopartikel fungieren.<sup>101</sup> Hauptvorteile der photoinduzierten Nanopartikelsynthese gegenüber der rein chemischen Synthese sind die saubere Prozessführung, die hohe räumliche Auflösung, die kontrollierbare *in situ* Generation der Reduktionsmittel und die Vielseitigkeit des Einsatzes. So kann die photoinduzierte Nanopartikelgeneration nicht nur in flüssigen Lösungsmitteln, sondern auch in anderen Trägermaterialien durchgeführt werden. Hier wurden unter anderem Polymerschichten, Gläser und Zellen untersucht.<sup>100,118–120</sup>

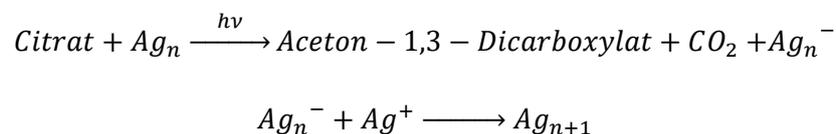
Die kontrollierbare *in situ*-Generation der Reduktionsmittel lässt bei geeigneter Wahl des Stabilisators zudem die Einstellung der Morphologie und Größe der synthetisierten Nanopartikel zu. Maillard *et al.*<sup>121</sup>, Stamplecoskie *et al.*<sup>86</sup>, Lee *et al.*<sup>122</sup> und Zhao *et al.*<sup>123</sup> konnten zeigen, dass sich die Morphologie sphärischer Citrat-stabilisierter Silber-Nanopartikel in Wasser durch Bestrahlung mit Licht verändern lässt. Nach Maillard *et al.*<sup>121</sup> wachsen aus zunächst sphärischen Nanopartikeln runde Nanoplättchen, die jedoch ab einem bestimmten Aspektverhältnis in allen Dimensionen (also kristallrichtungsunabhängig) gleich schnell wachsen sollten. Die Entstehung anderer Formen von Nanoplättchen in Abhängigkeit von der gewählten Lichtwellenlänge wird angedeutet, aber nicht im Detail erläutert. Die Größe der Partikel wird nach Maillard *et al.*<sup>121</sup> ausschließlich durch die Konzentration an Silberionen in der Lösung bestimmt. Das Aspektverhältnis und damit die Form der Partikel wird ausschließlich durch die eingestrahlte Lichtwellenlänge bestimmt.

Damit sollte im Besonderen bei konstanter Lichtwellenlänge die Dicke der Nanoplättchen mit der Größe steigen.

Lee *et al.*<sup>122</sup> zeigen ebenfalls ein photochemisch induziertes Wachstum von Silber-Nanoplättchen. Sie beobachten die Umwandlung hexagonaler in dreieckige Nanoplättchen, d.h. ein Herauswachsen der (111)-Seitenflächen. Dabei tritt eine Rotverschiebung des Absorptionspeaks der wässrigen Dispersion auf. Ein weiteres Wachstum in andere Formen wird nicht beobachtet.

Zhao *et al.*<sup>123</sup> zeigen in ihren Untersuchungen die Bildung hexagonaler aus dreieckigen Nanoplättchen. Dabei kommt es jedoch gleichzeitig zu einem partiellen Auflösen der Spitzen der Dreiecke und zum Wachstum der Partikel senkrecht zu den (100)-Seitenflächen. Zhao *et al.*<sup>124</sup> induzieren demnach keinen reinen Wachstumsprozess. Zudem ist die Umwandlung der Partikel nicht photochemisch getrieben.

Stamplecoskie *et al.*<sup>86,125</sup> beobachten unter Einstrahlung von VIS-Licht auf eine Silber-Nanopartikeldispersion die Entstehung unterschiedlich großer und unterschiedlich geformter Nanoplättchen. Die Größe und Form der wachsenden Nanopartikel hängt dabei maßgeblich von der gewählten Wellenlänge des VIS-Lichts ab. Maillard *et al.*<sup>121</sup> machen das Citrat als Photoreduktionsmittel und Stabilisator hauptverantwortlich für diesen Prozess. Unter Bestrahlung von Licht entstehen durch die Plasmonenschwingung hervorgerufene angeregte Positionen an den Nanopartikeln, an denen adsorbierte Silberionen durch das Citrat reduziert werden. Die Reduktion erfolgt über die chemische Reaktion<sup>121,126,127</sup>



Die gleichzeitige Bildung unterschiedlicher Nanopartikelformen und besonders eine gleiche Dicke verschieden großer Nanoplättchen kann allerdings nicht durch die Theorie von Maillard *et al.*<sup>121</sup> erklärt werden. Ein weiteres Erklärungsmodell für dieses Phänomen wird jedoch auch von Stamplecoskie *et al.*<sup>86,125</sup> nicht gegeben.

Abbildung 9 zeigt schematisch die unter Beleuchtung mit verschiedenen Lichtwellenlängen entstehenden Nanopartikelformen.

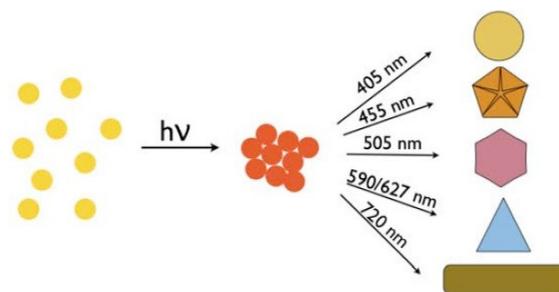


Abbildung 9: Formveränderung sphärischer Silber-Nanopartikel unter Beleuchtung mit VIS-Licht verschiedener Wellenlänge.<sup>125</sup>

### 3 Auslegung gedruckter Fluoreszenzlichtdetektoren

Hauptziel dieser Arbeit ist die Entwicklung eines vollständig lösungsbasiert herstellbaren wellenlängenselektiven Detektors zur Fluoreszenzanalyse. Um an eine Vielzahl von Einsatzszenarien flexibel anpassbar zu sein, wird dieser aus einem breitbandig absorbierenden Photodetektor und einem adaptierbaren Lichtfilter aufgebaut. Als Photodetektor eignen sich nach dem aktuellen Stand der Technik organische Photodioden. Um diese jedoch über den Tintenstrahldruck herstellen zu können, müssen neue Materialien zur Herstellung verwendet werden. Als adaptierbare Lichtfilter werden im Rahmen dieser Arbeit plasmonische Filter entwickelt, deren Absorptionsspektrum im gesamten optischen Spektralbereich flexibel an verschiedene Fluoreszenzfarbstoffe anpassbar ist. Abbildung 10 zeigt schematisch den grundsätzlichen Schichtaufbau der angestrebten Detektoren.

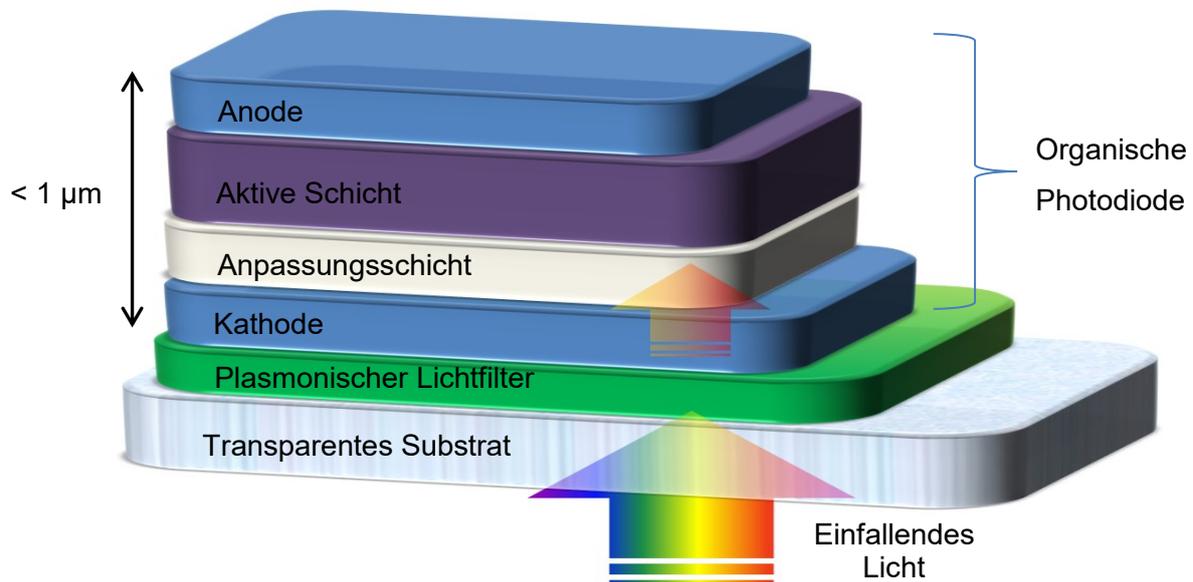


Abbildung 10: Schematischer Aufbau des neuartigen Fluoreszenzdetektors.

Um die gedruckte Kombination aus organischen Photodioden und plasmonischen Lichtfiltern künftig flexibel als Fluoreszenzlichtdetektor einsetzen zu können, sollten folgende Voraussetzungen erfüllt werden:

- (1) Ein spektral einstellbarer Empfindlichkeitsbereich ermöglicht die selektive Detektion verschiedener Fluoreszenzfarbstoffe. Dadurch beschränkt sich der Einsatz des Detektors nicht auf wenige Ausnahmefälle sondern ermöglicht eine Adaptation auf zahlreiche Fluoreszenzfarbstoffe und Einsatzszenarien.
- (2) Eine hohe Sensitivität des Detektors gewährleistet die Messung sehr kleiner Fluoreszenzfarbstoffkonzentrationen. Um mit bereits veröffentlichten organischen Detektoren konkurrieren zu können, sind Nachweisgrenzen  $< 1 \mu\text{M}$  Voraussetzung.
- (3) Die Herstellungsprozesse gewährleisten eine hohe Kompatibilität zu mikrofluidischen Chips und eine gute Integrierbarkeit. Dies setzt insbesondere eine hohe Stabilität der

Polymermaterialien der Chips in den zur Herstellung der Detektoren eingesetzten Lösungsmitteln voraus. Zudem darf die maximale Einsatztemperatur der Chipmaterialien für eine erfolgreiche Detektorherstellung nicht überschritten werden.

- (4) Die Herstellungskosten sowohl der Dioden als auch der Lichtfilter sollten gering sein. Mit dem Tintenstrahldruck kommt bereits ein sehr material- und damit kostensparendes Verfahren zum Einsatz.
- (5) Die verwendeten Materialien sollten stabil und kommerziell erhältlich sein.

### 3.1 Aufbau des Sensors - Fertigungsprozesskette

Der generelle Aufbau der zu entwickelnden organischen Photodioden ist in Abbildung 10 gezeigt. Entgegen dem aktuellen Stand der Technik wird der gesamte Sensor als 5-Schicht-Struktur ausgelegt. Auf eine Anpassungsschicht zwischen Anode und aktiver Schicht wird durch die Wahl der hierfür verwendeten Materialien zugunsten einer vereinfachten Prozessführung verzichtet (vgl. Kapitel 3.2). Die Einzelschichten werden, beginnend mit dem plasmonischen Lichtfilter, nacheinander mittels Tintenstrahldruck aufgebracht. Bei der Herstellung dieses Mehrschichtstapels ist die Kompatibilität der Einzelschichten zueinander von zentraler Bedeutung. Die Wahl geeigneter Lösungsmittel stellt hier eine Schlüsselrolle dar. Die verwendeten Lösungsmittel dürfen weder die Substratmaterialien noch die bereits hergestellten Schichten an- bzw. auflösen. Für einen hohen Wirkungsgrad der Diode müssen zudem die verschiedenen Energieniveaus der verwendeten Materialien sehr genau aufeinander abgestimmt sein, sodass eine geeignete Materialauswahl in Abhängigkeit bereits gewählter Materialien erfolgen muss. Die Auswahl geeigneter Materialien wird daher in Kapitel 3.2 im Detail diskutiert.

Der Fertigungsprozess des gesamten Sensors beginnt mit der Herstellung der plasmonischen Filter. Um eine flexible Einstellbarkeit der Filterwirkung zu ermöglichen, werden die verwendeten Silber-Nanopartikel synthetisiert. Ihre Form und Größe ist damit während des Prozesses beeinflussbar. Für einen flexiblen Einsatz der Filterschichten ist die Einstellbarkeit der Absorptionsspektren der Filter, hergestellt mit der gleichen Ausgangstinte, Voraussetzung. Da die plasmonischen Filter als Emissionsfilter im Sensor das Fluoreszenz-Anregungslicht absorbieren sollen, wird eine photochemische Synthese entwickelt, bei der das Anregungslicht zur Einstellung der optischen Eigenschaften der Nanopartikel genutzt werden kann. Eine theoretische Betrachtung der optischen Eigenschaften der synthetisierten Partikel und die Beschreibung eines neuen Ansatzes des gerichteten Partikelwachstums während der photochemischen Synthese erfolgt in Kapitel 3.3.

Die Herstellung der Filterschichten erfolgt lösungsbasiert. Es ist demnach keine strukturierte Verteilung der Nanopartikel selbst, sondern lediglich eine randomisierte Verteilung der Partikel in einem Matrixmaterial möglich. Die Auswahl einer geeigneten Matrix

wird in Kapitel 3.2 näher beschrieben. Da sich die Filterschicht unter der gesamten Photodiode befinden soll, ist eine Strukturierung nicht nötig. Sie kann demnach für Untersuchungszwecke als einzige Schicht des Schichtstapels mittels Spincoating hergestellt werden.

Alle Folgeschichten der Photodioden werden mittels Tintenstrahldruck aufgebracht. Der Einfluss der verschiedenen Materialien auf die Funktionsweise der Diode wird zunächst an chemisch inerten Glassubstraten mit vorstrukturierten ITO-Elektroden als Kathodenmaterial untersucht. Durch die Verwendung dieser Elektroden kann eine höhere Reproduzierbarkeit bei der Herstellung der Photodioden gewährleistet und somit der Einfluss verschiedener Materialien und Schichtdicken auf das Diodenverhalten besser untersucht werden. Aus diesen Schichtoptimierungen resultieren ITO-freie Dioden, die in Kapitel 5.1.5 gezeigt werden.

Die energetische Anpassung der Elektroden und gerade der Kathode an die aktive Schicht ist für den Wirkungsgrad der Dioden von zentraler Bedeutung. Zur Reduzierung der Komplexität des Gesamtschichtstapels wird daher eine neuartige druckbare Schicht eingeführt, die die Vorteile von zwei bereits in der Literatur beschriebenen Materialien vereint. In Kapitel 5.1.2 wird die Schicht im Detail vorgestellt und ihre Eigenschaften mit bereits in der Literatur beschriebenen druckbaren Schichten verglichen.

Der untersuchte Gesamtschichtstapel umfasst demnach: einen gespincoateten plasmonischen Lichtfilter; eine gedruckte Kathode; eine gedruckte Schicht zur Anpassung der Austrittsarbeit; eine gedruckte aktive Schicht; und eine gedruckte Anode.

## 3.2 Materialauswahl

Die Auswahl geeigneter Materialien zur Herstellung des Fluoreszenzlichtdetektors ist für die Integrierbarkeit in mikrofluidische Chips und die erzielbare Sensitivität entscheidend.

### 3.2.1 Elektrodenmaterialien (Kathode und Anode)

Zur Herstellung von sowohl der Anode als auch der Kathode sind Materialien mit einer hohen elektrischen Leitfähigkeit nötig. Dabei muss mindestens eine Elektrode optisch transparent sein, um Licht in die aktive Schicht effektiv einzukoppeln und Elektronen-Loch-Paare zu generieren. Hierfür dient bei der Herstellung organischer Photodioden hauptsächlich ITO<sup>55</sup>, da es neben einer hohen Transmission im visuellen Spektralbereich (> 90%) eine hohe elektrische Leitfähigkeit von  $> 5.000 \text{ Scm}^{-1}$  aufweist.<sup>128</sup> In dieser Arbeit wird ITO ausschließlich genutzt, um den Einfluss der anderen Schichten auf die Diodenleistung zu untersuchen; für eine lösungsbasierte Abscheidung ist es ungeeignet. Aufgrund der für eine Anode geringen Austrittsarbeit von 4,7 eV wird es zudem nach der Funktionalisierung mit der unten beschriebenen Anpassungsschicht als Kathode verwendet.

Als druckbares Elektrodenmaterial kommt in dieser Arbeit das transparente, elektrisch leitfähige Polymer PEDOT:PSS zum Einsatz. Die Eigenschaften sind mit denen von ITO vergleichbar, wenngleich seine Leitfähigkeit etwas geringer ist. Eine kommerzielle druckbare PEDOT:PSS-Formulierung der Heraeus Clevious GmbH (Clevious HY JET) beinhaltet zusätzlich zum PEDOT:PSS Silber-Nanodrähte, was bei gleichbleibend hoher Transmission die elektrische Leitfähigkeit der damit hergestellten Schicht deutlich erhöht ( $\approx 3.000 \text{ Scm}^{-1}$ ). Aufgrund der Austrittsarbeit von 5 eV eignet sich PEDOT:PSS sowohl als Anode als auch (nach Funktionalisierung) als Kathode. Damit werden die hergestellten Photodioden semitransparent.

Für eine bessere Kontaktierbarkeit der PEDOT:PSS-Elektroden werden Kontaktpads und elektrische Leiterbahnen aus einer Silber-Nanopartikelntinte mit 20 Gew.% Silberanteil hergestellt (Suntronic EMD5603, Sun Chemical Corporation).

### 3.2.2 Materialien zur Anpassung der Austrittsarbeit der Kathode

Um ITO und PEDOT:PSS als Kathode nutzen zu können, muss die Austrittsarbeit beider Materialien gesenkt werden. Dies wird durch die Einführung einer Zwischenschicht zwischen Kathode und aktiver Schicht erreicht. Die Anpassung der Austrittsarbeit ist nötig, um einen effektiven Elektronentransfer aus dem LUMO des Akzeptors auf die Kathode zu gewährleisten. Abbildung 11 zeigt beispielhaft das Banddiagramm einer Diode ohne energetische Anpassung und einer Diode mit energetischer Anpassung. Die Energiebarriere des Elektronenübergangs kann durch eine Anpassungsschicht verringert werden.

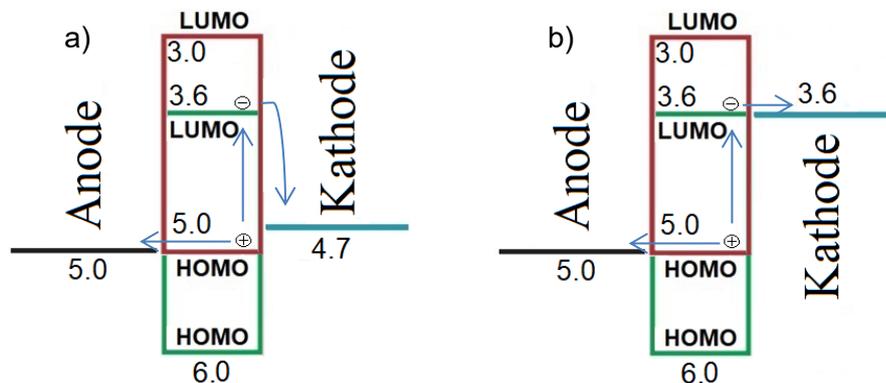


Abbildung 11: Banddiagramm einer organischen Photodiode ohne (a) und mit (b) Anpassung der Austrittsarbeit der Kathode an das Energieniveau des Akzeptors (grün).

In der Literatur werden vorrangig Erdalkalimetalle oder Lithiumfluorid als Zwischenschichten verwendet. Diese Materialien sind aktuell noch nicht kommerziell als Dispersionen oder Lösung zur lösungsbasierten Herstellung verfügbar. Daher müssen sie durch andere geeignete Materialien ersetzt werden. Dazu werden in der Literatur zwei Ansätze verfolgt. Einerseits kann eine dünne ( $< 10 \text{ nm}$ ), elektrisch isolierende Schicht von verzweigtem PEI aufgebracht werden, durch dessen Dipolwirkung sich die Austrittsarbeit

jeder beliebigen Elektrode senken lässt. Andererseits kann eine Zinkoxid-Zwischenschicht (ZnO) eingebracht werden. ZnO hat eine Austrittsarbeit von  $\approx 4$  eV. Wegen seiner geringen elektrischen Leitfähigkeit sollte die Schichtdicke 40 nm nicht überschreiten.<sup>43</sup>

In dieser Arbeit wird eine Tinte aus mit Aluminium dotierten Zinkoxid-Nanopartikeln verwendet (Nanograde N-21X-Slot, Nanograde Ltd). Die Tinte hat einen Feststoffgehalt von 2,5 Gew.% bei einer Dotierung der ZnO-Nanopartikel mit 3,15 mol% Aluminium. Die Austrittsarbeit dieses Materials ist mit 3,9 eV etwas geringer als die von reinem Zinkoxid. Zudem bewirkt die Dotierung eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit, wodurch auch dickere Schichten verwendbar werden.

Um eine deutliche Verringerung der Austrittsarbeit unter Beibehaltung der elektrischen Leitfähigkeit zu erreichen, wird ein neuartiges druckbares Gemisch aus PEI und der Nanopartikelntinte verwendet. Hierzu wurden der Tinte 0,5 Gew.% PEI zugesetzt und dieses Gemisch anschließend verdruckt. Abbildung 12 zeigt die Strukturformel des verwendeten PEI. Zur Einschätzung der Eigenschaften der neuartigen Schicht und deren Auswirkung auf die Leistungsfähigkeit der Photodioden wurden die Leistungsparameter von Dioden mit PEI-Schichten und ZnO:Al-Schichten mit denen von Dioden mit der neuartigen Schicht verglichen (vgl. Kapitel 5.2)

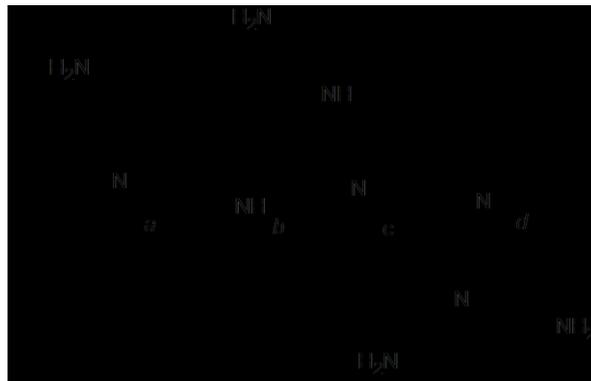


Abbildung 12: Strukturformel von verzweigtem Polyethylenimin. a-d zeigen mögliche Seitenketten an den einzelnen Monomeren.

### 3.2.3 Aktive Schicht

Bei der lösungsbasierten Herstellung der aktiven Schichten organischer Photodioden wird meist der Bulk-Heteroübergang-Ansatz gewählt.<sup>42-44</sup> Dabei werden sowohl ein Elektronendonator als auch ein Elektronenakzeptor in dieselbe Lösung gebracht und zusammen verarbeitet. Die sich ausbildenden interpenetrierenden Netzwerke aus Donatorphase und Akzeptorphase ermöglichen eine optimale Ladungsträgertrennung und Ladungsträgerleitung zu den Elektroden. Als Donatormaterial kommen verschiedene p-leitende Polymere in Frage, als Akzeptormaterial werden zumeist n-leitende Fullerenderivate verwendet. Aufgrund der umfassenden Untersuchung dieses Ansatzes sind bereits zahlreiche kommerzielle Polymere und Fullerenderivate am Markt verfügbar. Neben

Polymeren können im Bulk-Heteroübergang prinzipiell auch oligomere und monomere Donatoren verwendet werden. Diese weisen jedoch geringere Löslichkeiten, schlechtere Filmbildungseigenschaften bei lösungsbasierter Abscheidung und geringere Stabilitäten an Normalatmosphäre auf.<sup>40</sup> Aus diesen Gründen werden sie in dieser Arbeit nicht verwendet. In der Entwicklung befinden sich zudem Polymere, die sowohl Donator- als auch Akzeptorgruppen beinhalten und das Konzept des Bulk-Heteroübergangs durch ihre intrinsische effektive Ladungsträgertrennung und -leitung obsolet machen.<sup>129</sup> Um anwendungsfähige Fluoreszenzdetektoren aus kommerziell erhältlichen Materialien aufzubauen, wird jedoch der klassische Bulk-Heteroübergang genutzt. Tabelle 3 zeigt verschiedene infrage kommende polymere Donatoren.

*Tabelle 3: Verschiedene, nach ihrer Bandlücke geordnete, polymere Donatoren*

| Polymer                   | Bandlücke (eV) | Defektelektronen-Mobilität (cm <sup>2</sup> /V·s) |
|---------------------------|----------------|---|
| MEH-PPV <sup>130</sup>    | 2,3            | 4·10 <sup>-6</sup>                                |
| MDMO-PPV <sup>131</sup>   | 2,2            | 1·10 <sup>-4</sup>                                |
| <b>P3HT<sup>131</sup></b> | <b>1,90</b>    | <b>1·10<sup>-1</sup></b>                          |
| PCDTBT <sup>132</sup>     | 1,90           | 6·10 <sup>-5</sup>                                |
| PTB-7 <sup>133</sup>      | 1,81           | 2·10 <sup>-4</sup>                                |
| PBDTTT-CF <sup>134</sup>  | 1,77           | 7·10 <sup>-4</sup>                                |
| PCPDTBT <sup>135</sup>    | 1,75           | 2·10 <sup>-2</sup>                                |

Die in der Tabelle gezeigten Materialien sind kommerziell erhältlich und in zahlreichen Publikationen zur Herstellung von organischen Photodioden unter Verwendung eines Bulk-Heteroübergangs beschrieben. In dieser Arbeit wird P3HT (Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl)) als Donatormaterial verwendet (vgl. Abbildung 13), da es eine für polymere Donatoren hohe Defektelektronen-Mobilität aufweist. Dadurch lassen sich Schichtdicken erzeugen, die mittels Tintenstrahldruck reproduzierbar hergestellt werden können, ohne hohe Ladungsträgerverluste durch auftretende Rekombination von Ladungsträgern hinnehmen zu müssen. Die im Vergleich mit einigen anderen Polymeren hohe Bandlücke von 1,9 eV und die damit verbundene geringere Empfindlichkeit im roten und infraroten Spektralbereich wird zugunsten eines größeren Prozessfensters beim Druck toleriert. Die so hergestellten Dioden sind bis in einen Bereich um 650 nm empfindlich und damit mit einer Vielzahl an Fluoreszenzfarbstoffen kompatibel.

Neben der hohen Defektelektronen-Mobilität hat P3HT eine ausreichende Stabilität an Normalatmosphäre, was eine schnelle Degradation der Photodioden verhindert. Dennoch ist eine Verkapselung der gedruckten Dioden für ihren Einsatz in Normalatmosphäre nötig. Das zum Druck der Photodioden verwendete Material der Ossila Ltd. hat ein durchschnittliches Molekulargewicht ( $M_n$ ) von 18 kg/mol, ein durchschnittliches

Massengewicht ( $M_w$ ) von 31 kg/mol und eine Polydispersität von 1,7. Außerdem hat das Material eine Regioregularität von 93,6 %. Durch das geringe Molekulargewicht und die vergleichsweise geringere Regioregularität neigen die damit hergestellten Lösungen nicht zur Vergelung und lassen sich somit reproduzierbar verdrucken. Mit höheren Molekulargewichten und Regioregularitäten ließen sich jedoch höhere Effizienzen der Dioden erzielen.

Die Glasübergangstemperatur wird vom Hersteller nicht spezifiziert, liegt aber bei vergleichbaren P3HT-Materialien im Bereich von 9 °C – 13 °C.<sup>136,137</sup> Das HOMO von P3HT liegt im Bereich um -5 eV und das LUMO im Bereich um -3,1 eV. Dies beeinflusst die Auswahl eines geeigneten Akzeptormaterials, da für eine effiziente Ladungsträgertrennung das LUMO des Akzeptors mindestens 0,3 eV unter dem LUMO des Donators liegen sollte (vgl. Kapitel 2.2). Ein hohes LUMO-Niveau des Donators vergrößert somit die Auswahl an Akzeptormaterialien. Das LUMO des Akzeptors sollte für eine hohe Leerlaufspannung der Diode allerdings auch möglichst weit vom HOMO des Donators entfernt sein, da die Differenz aus  $LUMO_{\text{Akzeptor}}$  und  $HOMO_{\text{Donator}}$  Einfluss auf die maximale Leerlaufspannung organischer Photodioden hat (vgl. Kapitel 2.2 Abbildung 3). Als Akzeptormaterial im Bulk-Heteroübergang kommen verschiedene n-leitende organische Verbindungen in Frage. Tabelle 4 zeigt eine Auswahl dieser.

*Tabelle 4: Akzeptormaterialien mit ihrer Elektronenmobilität und LUMO-Niveau*

| Polymer  | LUMO (eV)    | Elektronen-Mobilität (cm <sup>2</sup> /V·s) |
|--|--------------|---|
| PDBPyBT <sup>138</sup>                         | - 4,3        | 6,3   |
| PC <sub>71</sub> BM <sup>139</sup>             | - 3,9        | 6,8·10 <sup>-4</sup>                        |
| ITIC <sup>140</sup>                            | - 3,83       | 2,6·10 <sup>-4</sup>                        |
| <b>PC<sub>61</sub>BM (PCBM)</b> <sup>141</sup> | <b>- 3,7</b> | <b>2·10<sup>-3</sup></b>                    |
| ICBA <sup>142</sup>                            | - 3,67       | 2·10 <sup>-5</sup>                          |

Die in der Tabelle aufgeführten Materialien sind kommerziell erhältlich und in zahlreichen Publikationen zur Herstellung von organischen Photodioden unter Verwendung eines Bulk-Heteroübergangs beschrieben. In der Arbeit wird PC<sub>61</sub>BM ([6,6]-Phenyl-C<sub>61</sub>Buttersäuremethylester; im Folgenden PCBM) von Ossila Ltd. verwendet, da es eine hohe Elektronenmobilität in Kombination mit einem geringen LUMO-Niveau aufweist. Neben den bereits aufgeführten Vorteilen einer hohen Elektronenmobilität führt das geringe LUMO-Niveau zusammen mit den zuvor beschriebenen Eigenschaften des P3HT zu einer potenziell hohen Leerlaufspannung der Photodiode. Durch die Seitenkette am C<sub>60</sub>-Fulleren ist PCBM in zahlreichen Lösungsmitteln ausreichend löslich, um Tinten mit zielführenden Konzentrationen von P3HT und PCBM herstellen zu können. Abbildung 13 zeigt die Strukturformeln von P3HT und PCBM.

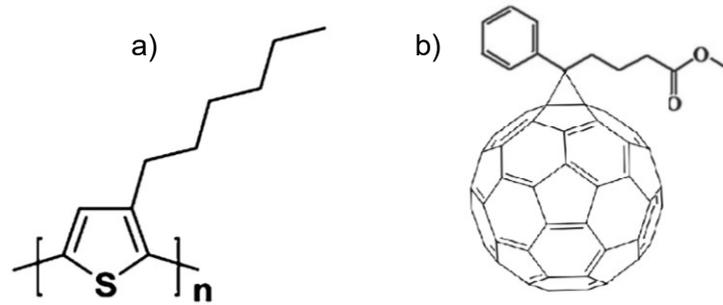


Abbildung 13: Strukturformeln von P3HT (a) und PCBM (b) <sup>49,50</sup>.

Ein sehr häufig verwendeter Bulk-Heteroübergang bestehend aus P3HT und PCBM wird üblicherweise im Massenverhältnis 1:1 beider Komponenten hergestellt.

### 3.2.4 Materialien für die plasmonischen Lichtfilter

Die lösungsbasierte Herstellung plasmonischer Lichtfilter kann ausschließlich über das ungeordnete Einbringen von plasmonisch wirksamen Nanopartikeln in eine Matrix erfolgen, da die für strukturierte plasmonisch wirksame Oberflächen nötige Auflösung mit lösungsbasierten Verfahren nicht erreicht werden kann. Der Verbund aus Matrix und Nanopartikeln weist dann die nutzbaren optischen Eigenschaften auf. Die Matrix muss dabei eine hohe Transmission im adressierten Spektralbereich aufweisen und die Nanopartikel chemisch stabilisieren. In einem ersten Ansatz werden die optischen Eigenschaften der Nanopartikel vor der Dispersion in der Matrix eingestellt. Geeignete Matrixmaterialien müssen keine hohe Silberionendiffusion zulassen. In der Literatur werden verschiedene transparente Polymere als Stabilisatoren für Silber-Nanopartikel beschrieben, die auch als transparente Matrix geeignet sind. Im Besonderen eignen sich Polyvinylalkohol, Polyethylenoxid und Polyvinylpyrrolidon.

In einem zweiten Ansatz werden die Nanopartikel erst nach der Einbettung in die transparente Matrix in ihrer Morphologie und damit in ihrem optischen Verhalten geändert. Um die optischen Eigenschaften der Partikel nach dem Einbringen in die Matrix photochemisch beeinflussen zu können, muss die Matrix einerseits photochemisch wirksam sein und andererseits eine ausreichende Diffusion von Metallionen zulassen, da sonst ein Wachsen von Nanopartikeln durch den Mangel an Atomen/Ionen unmöglich wird. Als ein hierfür geeignetes Material wurde verzweigtes PEI ausgewählt, da es als Stabilisator von Silber-Nanopartikeln bereits vielfältig untersucht wurde,<sup>143–146</sup> aufgrund seiner geringen Glasübergangstemperatur und dem damit verbundenen freien Volumen im Material bereits bei Raumtemperatur eine hohe Diffusionsrate von Metallionen zulässt<sup>147</sup> und photochemisch wirksame  $\text{NH}_2$ -Seitengruppen besitzt.<sup>148</sup> Unter Verwendung dieses Matrixmaterials, eines Metallprecursors und eines Reduktionsmittels werden in dieser Arbeit neuartige photochemisch adaptierbare plasmonische Lichtfilter entwickelt (vgl. Kapitel 4).

Die Modellierung der optischen Eigenschaften von Silber-Nanopartikeln und die theoretische Beeinflussung ihrer Morphologie werden in Kapitel 3.3 behandelt.

### 3.2.5 Verkapselung der Detektoren

Die verwendeten organischen Halbleitermaterialien sind gegenüber Luftsauerstoff und Wasser instabil, sodass die damit hergestellten Dioden nach kurzem Betrieb an Normalatmosphäre degradieren und ihre Funktionalität verlieren. Während des Betriebs der Dioden ist daher eine sauerstoff- und wasserfreie Atmosphäre nötig. Die Degradation durch Sauerstoff und Wasser erfolgt besonders unter Bestrahlung mit UV-Licht, so dass bei der Herstellung der Dioden entweder ein Schutz gegen UV-Strahlung oder eine Prozessierung unter Schutzgas angestrebt wird. Nach der Herstellung der Dioden werden diese unter  $N_2$ -Schutzgas ( $O_2 < 1\text{ ppm}$ ,  $H_2O < 1\text{ ppm}$ ) verkapselt. Hierzu wird ein Epoxidkleber von Ossila Ltd. auf die Dioden aufgetragen und diese mit einem Schutzglas flächig verklebt. Die Aushärtung des Epoxids erfolgt durch die Bestrahlung mit UV-Licht, welches aufgrund des in der Schutzgasatmosphäre fehlenden Sauerstoffs keine Degradation der Dioden hervorruft.

### 3.2.6 Zusammenfassung

Abbildung 14 zeigt zusammenfassend den entwickelten Schichtstapel.

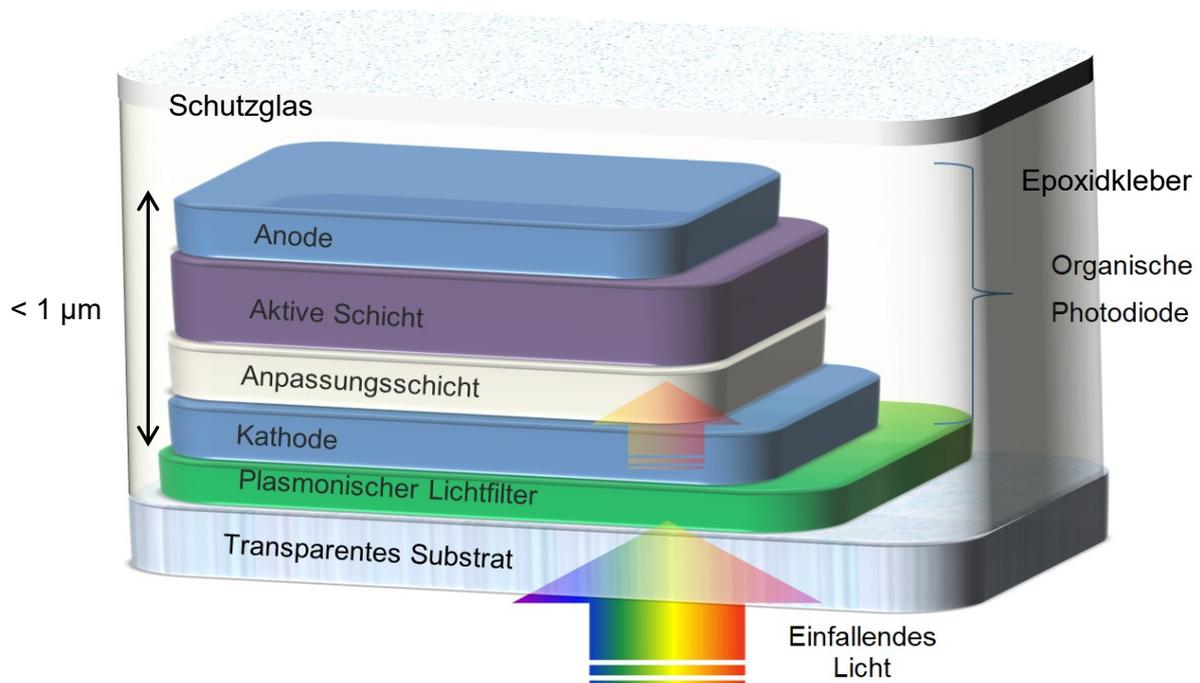


Abbildung 14: Schichtstapel des entwickelten Fluoreszenzlichtdetektors

Zur lösungsbasierten bzw. drucktechnischen Herstellung von Photodioden und plasmonischen Filtern müssen die Materialien jeder Einzelschicht verschiedenen Ansprüchen genügen. Die Filter bestehen aus Silber-Nanopartikeln und einem Matrixmaterial, das im optischen Spektralbereich transparent ist und ggf. eine Diffusion der

Silberionen zu den Partikeln ermöglicht. Hier kann PEI verwendet werden. Der Diodenschichtstapel sollte aus wenigen Schichten bestehen. Alle diese Schichten benötigen hohe elektrische Leitfähigkeiten, sollten aus kommerziell erhältlichen Materialien bestehen und sich einfach verdrucken lassen. Die Elektroden werden daher aus PEDOT:PSS mit darin dispergierten Silber-Nanodrähten verdruckt. Aufgrund der hohen Ladungsträgermobilitäten beider Halbleiter wird die aktive Schicht als Bulk-Heteroübergang aus P3HT und PCBM aufgebaut. Als Schicht zur Anpassung der Austrittsarbeit wird ein ZnO:Al-PEI Gemisch verwendet, das sich in einer für Tintenstrahldruck nötigen Dicke bei gleichzeitiger effektiver Senkung der Austrittsarbeit herstellen lässt. Insgesamt können die Dioden damit aus vier Einzelschichten aufgebaut werden. Ist der gesamte Schichtstapel gedruckt, wird der Detektor zum Schutz vor Sauerstoff und Wasser der Atmosphäre verkapselt.

### 3.3 Modellierung optischer Eigenschaften von Ag-Nanopartikeln

Die optischen Eigenschaften von Silber-Nanopartikeln hängen maßgeblich von der Form, der Größe und der dielektrischen Umgebung ab. Um den Einfluss dieser Parameter auf die Filtereigenschaften zu untermauern, erfolgte die form- und größenabhängige Modellierung der optischen Eigenschaften sowie eine theoretische Betrachtung zum gerichteten Wachstum der Silber-Nanopartikel.

#### 3.3.1 Theoretische Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen Metall-Nanopartikeln mit elektromagnetischen Feldern

Zur Modellierung der Wechselwirkungen zwischen metallischen Nanopartikeln mit elektromagnetischen Feldern gibt es zahlreiche Theorien, die jeweils für bestimmte Randbedingungen valide Aussagen treffen können. Die so genannten *Effective-Medium* Theorien homogenisieren die Partikel und die dielektrische Umgebung zu einem effektiven Material mit einer effektiven Permittivität.<sup>149</sup> Abhängig von den Volumenanteilen der Partikel und des Umgebungsmediums können das Maxwell-Garnet-Modell<sup>150</sup> bzw. das Bruggemann-Modell<sup>151</sup> zur Berechnung der effektiven dielektrischen Eigenschaften herangezogen werden. Das Maxwell-Garnet-Modell liefert nur valide Aussagen bei sehr kleinen Volumenanteilen der Partikel am Gesamtverbund. Das Bruggemann-Modell hingegen kann zur Berechnung bei ähnlichen Volumenanteilen auch mehrerer Materialien herangezogen werden. Beiden Modellen gemeinsam ist jedoch, dass sie das dielektrische Verhalten ausschließlich für sphärische oder über Strukturanpassungskoeffizienten für sphäroide und zylindrische Partikel in guter Näherung abbilden können, da für andere Partikelformen keine Strukturanpassungskoeffizienten existieren. Sie können demnach keine Aussage über das Verhalten von andersförmigen Partikeln in einer dielektrischen Umgebung treffen. Neben solchen Näherungen gelang Gustav Mie bereits 1908 eine exakte Berechnung des

dielektrischen Verhaltens isolierter, sphärischer Metallpartikel unter Berücksichtigung der dielektrischen Umgebung.<sup>152</sup>

Zur Näherung der Wechselwirkungen komplex geformter Partikel mit elektromagnetischen Feldern sind numerische Verfahren nötig. Die Diskrete Dipol Approximation (DDA), bei der beliebig geformte Partikel in kleine Dipole zerlegt werden, ist die am häufigsten verwendete Methode mit Vorhersagen, die in guter Näherung dem tatsächlichen Verhalten von Partikeln entsprechen.

Sowohl die Mie-Theorie als auch die DDA werden im Folgenden näher beschrieben.

### Theorie nach Mie<sup>152</sup>

Auf Basis der Maxwell'schen Elektrodynamik veröffentlichte Gustav Mie 1908 eine exakte Beschreibung der Oberflächen-Plasmonenresonanz isolierter, sphärischer Nanopartikel.<sup>152</sup> Die Wechselwirkungen der Nanopartikel lassen sich mit ebenen elektromagnetischen Wellen unter Berücksichtigung ihrer Größe, ihrer dielektrischen Eigenschaften und der dielektrischen Eigenschaften des Umgebungsmediums betrachten. Hierfür werden die Mie-Koeffizienten  $a_n$  und  $b_n$  zur Berechnung der Streuamplituden des elektromagnetischen Feldes benötigt. Der Index  $n$  gibt die Ordnung der mit wachsender Größe der Nanopartikel zunehmend auftretenden Multipol-schwingungen an. Die für Lichtfilter relevante Größe ist der Extinktionsquerschnitt  $\sigma_{ext}$ , welcher das Verhältnis aus eingestrahelter Intensität  $I_0$  und der durch Streuung und Absorption eliminierten Leistung  $W_{ext}$  angibt:

$$\sigma_{ext} = \frac{W_{ext}}{I_0} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_n (2n+1) \operatorname{Re}(a_n + b_n) \quad (1)$$

Hierbei ist  $k = \vec{k}$  der Wellenvektor der eingestrahelten elektromagnetischen Welle und  $\operatorname{Re}(a_n + b_n)$  der Realteil der Summe aus  $a_n$  und  $b_n$  mit

$$a_n = \frac{m\psi_n(mx)\psi'_n(x) - \psi_n(x)\psi'_n(mx)}{m\psi_n(mx)\xi'_n(x) - \xi_n(x)\psi'_n(mx)} \quad (2)$$

$$b_n = \frac{\psi_n(mx)\psi'_n(x) - m\psi_n(x)\psi'_n(mx)}{\psi_n(mx)\xi'_n(x) - m\xi_n(x)\psi'_n(mx)} \quad (3)$$

sind die Mie-Koeffizienten.  $m$  ist dabei der komplexe Brechungsindex mit  $m = m_p/m_U$ , der sich als Quotient aus dem komplexen Brechungsindex des sphärischen Partikels  $m_p$  und dem komplexen Brechungsindex der Umgebung  $m_U$  zusammensetzt.  $\psi_n$  und  $\xi_n$  sind zylindrische Riccati-Bessel-Funktionen  $n$ -ter Ordnung, die sich über eine Reihenentwicklung nähern lassen.  $x$  ist ein Größenparameter mit  $x = |\vec{k}| \cdot r$ , wobei  $r$  den Radius des betrachteten Partikels darstellt. Damit wird eine exakte Berechnung des Extinktionsquerschnitts möglich. Für die Reihenentwicklung müssen jedoch geeignete Abbruchbedingungen gewählt werden, um einen angemessenen Rechenaufwand und eine hohe Genauigkeit zu gewährleisten. Die Wechselwirkungen von elektromagnetischen Feldern mit

nicht-sphärischen Partikeln lassen sich mit diesen Gleichungen nicht berechnen. Hierfür werden numerische Methoden, wie die Diskrete Dipol Approximation, nötig.

### Diskrete Dipol Approximation (DDA)

Die Diskrete Dipol Approximation ist eine Simulationsmethode, bei der ein beliebig geformtes Objekt als isotrop und homogen mit dem komplexen Brechungsindex  $m$  angenommen wird. Eine genäherte Lösung der Maxwell'schen Gleichungen bei einem einfallenden elektrischen Feld (planare Welle)

$$E_{inc,j} = E_0 \exp(ik \cdot r_j) \quad (4)$$

kann für ein nichtmagnetisches Material berechnet werden. Das Objekt wird als ein Array diskreter, polarisierbarer, kubischer Dipole modelliert, welche sich gegenseitig beeinflussen können. Innerhalb des Arrays aus  $N$  Elementen besitzt das  $j$ -te Element ( $j=1,2,3,\dots,N$ ) die Polarisierbarkeit  $\alpha_j$  mit dem Zentrum  $r_j$ . Dabei werden multipole Polarisierbarkeiten nicht betrachtet. Die Polarisation  $P_j$  jedes Dipols ist gegeben mit

$$P_j = \alpha_j \cdot E_{loc}(r_j) \quad (5)$$

wobei  $E_{loc}(r_j)$  das lokale, elektrische Feld am Dipol  $j$  ist. Es lässt sich über

$$E_{loc}(r_j) = E_0 \exp(ik \cdot r_j) - \sum_{l \neq j} (A_{jl} \cdot P_l) \quad (6)$$

berechnen. Die mit dem einfallenden Feld  $E_{inc,j}$  wechselwirkenden Dipole führen zu einer Interaktionsmatrix  $A_{jl}P_j$ , welche über

$$A_{jl} \cdot P_l = \frac{\exp(ik \cdot |r_{jl}|)}{|r_{jl}|^3} \cdot \left\{ (k^2 \cdot r_{jl}) \times (r_{jl} \times P_l) + \frac{(1 - ik|r_{jl}|)}{|r_{jl}|^2} \times [ |r_{jl}|^2 \cdot P_l - 3r_{jl}(r_{jl} \cdot P_l) ] \right\}_{(l \neq j)} \quad (7)$$

berechnet werden kann.  $r_{jl}$  ist hierbei  $r_{jl} = r_j - r_l$ . Mit der Polarisation  $P_l$  ergeben sich dann die Extinktions- und Absorptionsquerschnitte  $\sigma_{ext}$  und  $\sigma_{abs}$

$$\sigma_{ext} = \frac{4\pi k}{|E_0|^2} \sum_j \text{Im}(E_{inc,j}^* \cdot P_l) \quad (8)$$

$$\sigma_{abs} = \frac{4\pi k}{|E_0|^2} \sum_j \left\{ \text{Im}[P_l \cdot (a_i^{-1})^* P_l^*] - \frac{2}{3} k^3 |P_l|^2 \right\} \quad (9)$$

Nanopartikel geringer Größe führen zu keiner signifikanten Lichtstreuung, sodass ihre Absorptionsspektren und ihre Extinktionsspektren vergleichbar sind.

Ein entscheidender Teil der DDA ist die richtige Wahl der Polarisierbarkeiten  $a_j$ .<sup>89,90,153,154</sup> Purcell und Pennypacker nutzten hierfür die Clausius-Mossotti Polarisierbarkeiten<sup>155</sup>

$$a_j^{CM} = \frac{3d^3 \varepsilon_j - 1}{4\pi \varepsilon_j + 2} \quad (10)$$

wobei  $\varepsilon_j$  die komplexe Permittivität des Partikelmaterials und  $d$  den Abstand der Dipole darstellt. Draine<sup>156</sup> schlug zusätzlich einen Korrekturterm zur Korrektur der

Strahlungsreaktion vor. Dadurch kam es allerdings zu Fehlern in der Berechnung, die durch eine erneute Betrachtung von Draine und Goodman behoben werden konnten.<sup>157</sup> Die Überlegung, dass ein unendliches Gitter aus diskreten polarisierbaren Dipolen die gleiche Reaktion auf ein einfallendes E-Feld zeigen sollte, wie es ein Kontinuum mit dem komplexen Brechungsindex  $m(\omega)$  tut, führte sie über das Limit für lange Wellenlängen von  $kd \ll 1$ <sup>89,90,153,154</sup> zur Polarisierbarkeit  $\alpha(\omega)$  als Reihenentwicklung von  $kd$  und  $m^2 = \epsilon$ . Die Gitterstreuung (LDR [attice dispersion relation]) kann dann mit

$$\alpha^{LDR} \approx \frac{a^{CM}}{1 + \left(\frac{a^{CM}}{d^3}\right) \left[ (b_1 + m^2 b_2 + m^2 b_3 S)(kd)^2 - \frac{2}{3} i(kd)^3 \right]} \quad (11)$$

$$b_1 = -1,891531 \quad b_2 = 0,1648469 \quad b_3 = -1,7700004 \quad S \equiv \sum_{j=1}^3 (\hat{a}_j \hat{e}_j)^2$$

berücksichtigt werden.  $\hat{a}$  und  $\hat{e}$  sind Einheitsvektoren zur Definition der Richtung des einfallenden Feldes und des Polarisationszustands. Die LDR kann auch auf endliche Gitter angewendet werden. Als Validitätskriterium muss hier jedoch  $|m|kd \ll 1$  gelten,<sup>157</sup> d.h. der Gitterabstand der Dipole muss deutlich unter der Wellenlänge des einfallenden Feldes liegen. Zusätzlich muss  $d$  klein genug gewählt werden, um die Form des mit dem Feld wechselwirkenden Objekts ausreichend genau zu beschreiben. Als Kriterium zur Mindestzahl  $N_{min}$  der Dipole gilt hier

$$N_{min} \geq \frac{4}{3} \pi |m|^3 (kd)^3 \quad (12)$$

Objekte mit hohem  $|m|$  oder großen Werten für  $kd$  müssen demnach durch eine große Anzahl an Dipolen modelliert werden.

Die beschriebenen Gleichungen sind bereits im frei verfügbaren Software-Tool DDSCAT zusammengefasst, welches als Input die modellierte Nanopartikelform und als Randbedingung die Anzahl und den Abstand der zur Simulation zu verwendenden Dipole benötigt. Ferner müssen das Material der Dipole und das Umgebungsmedium durch den komplexen Brechungsindex angegeben werden.

Mit diesem Tool berechnete Absorptionsspektren verschieden geformter Silber-Nanopartikel in Wasser (Brechungsindex  $n = 1,33$ ) und im in dieser Arbeit als Matrixmaterial verwendetem Polyethylenimin (PEI, Brechungsindex  $n = 1,529$ ) werden im Folgenden diskutiert. Als Kompromiss zwischen Genauigkeit der Simulation und dem dafür nötigen Zeitaufwand wurde ein Abstand der einzelnen Dipole von 0,5 nm gewählt. Zudem wurde die Beleuchtung mit unpolarisiertem Licht simuliert.

### 3.3.2 Simulation der Absorption verschiedenförmiger Silber-Nanopartikel

Zur Erarbeitung einer neuen Beschreibung des Wachstums verschieden geformter Nanoplättchen unter Beleuchtung werden im Folgenden zunächst die Wechselwirkungen der Silber-Nanopartikel mit visuellem Licht im Bereich von 320 nm bis 860 nm simuliert. Hierfür

erfolgt eine Validitätsprüfung der durch DDSCAT genutzten DDA über den Vergleich von simulierten Absorptionsspektren sphärischer Silber-Nanopartikel mit nach der Mie-Theorie berechneten Spektren. Sind die Spektren vergleichbar, wird von einer Eignung von DDSCAT zur Simulation anders geformter Partikel ausgegangen.

Verschieden geformte Nanopartikel mit ähnlichen simulierten Spektren werden im Anschluss verglichen und ein Modell zu deren Wachstum erarbeitet.

### Sphärische Nanopartikel

Aufgrund der Symmetrie weisen sphärische Nanopartikel nur eine einzige Dipol-Oberflächen-Plasmonenresonanz auf. Diese liegt bei Silber in Wasser je nach Größe der Partikel im Bereich um  $400\text{ nm}^{158}$  Lichtwellenlänge. Mit steigendem Durchmesser der Partikel verschiebt sich auch die Resonanzwellenlänge leicht zu höheren Wellenlängen. Zudem hängt die Resonanzwellenlänge stark von dem umgebenden Medium und dessen dielektrischem Verhalten ab. Mit steigendem Brechungsindex verschieben sich auch die Resonanzpeaks zu größeren Wellenlängen. Abbildung 15 zeigt die simulierten Absorptionsspektren sphärischer Silber-Nanopartikel in Wasser (a) und PEI (b). PEI besitzt mit  $n = 1,529$  einen höheren Brechungsindex als Wasser mit  $n = 1,33$ . Daher sind die Spektren in PEI gegenüber dem Wasser rotverschoben.

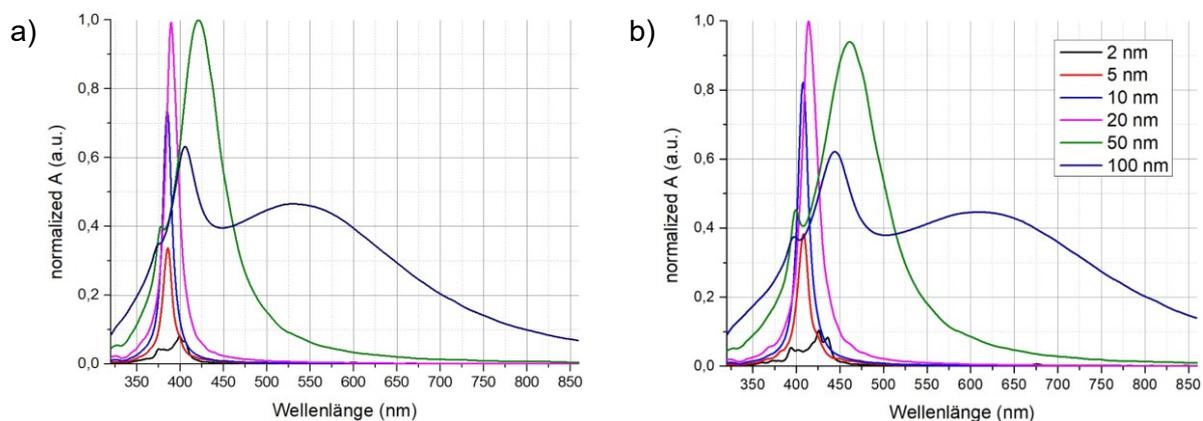


Abbildung 15: Simulierte Absorptionsspektren unterschiedlich großer, sphärischer Nanopartikel aus Silber in Wasser ( $n = 1,33$ ) (a) und PEI ( $n = 1,529$ ) (b).

In Wasser zeigen die Partikel bis 20 nm Durchmesser einen Resonanzpeak um 390 nm, welcher sich für die Partikel bis 50 nm Durchmesser zu  $\approx 420\text{ nm}$  verschiebt. Ab 50 nm Partikeldurchmesser zeigt sich ein zweiter Peak bei geringeren Wellenlängen, der mit steigendem Durchmesser immer deutlicher hervortritt. Dieser korreliert mit der Quadrupol-Oberflächen-Plasmonenschwingung, welche demnach erst bei größeren Nanopartikeln erkennbar angeregt wird. Insgesamt zeigen die mittels DDA simulierten Spektren in Wasser für alle Nanopartikelgrößen eine sehr gute Übereinstimmung mit den nach der Mie-Theorie berechneten Spektren. Damit lassen sich sphärische Nanopartikel valide mit der DDA beschreiben und die Methode sich somit auf andere Umgebungsmedien und

Nanopartikelformen übertragen. Die Berechnungen der Spektren nach Mie wurden bereits durch Bilankohi<sup>158</sup> gezeigt und als Vergleichsgrundlage herangezogen.

In PEI als Matrixmaterial zeigen die errechneten Spektren der sphärischen Silber-Nanopartikel eine Rotverschiebung um  $\approx 30$  nm. Die Partikel bis 20 nm Durchmesser haben einen Resonanzpeak bei  $\approx 420$  nm. Mit steigendem Partikeldurchmesser bis 50 nm verschiebt sich dieser Peak weiter zu  $\approx 460$  nm. Zudem wird wieder ein zweiter Peak bei  $\approx 400$  nm erkennbar, welcher mit der Quadrupol-Oberflächen-Plasmonenschwingung korreliert.

Aufgrund der Übereinstimmung der Ergebnisse der DDA und der Mie-Theorie zur Vorhersage der Absorptionsspektren sphärischer Nanopartikel wird die DDA als valides Modell zur Simulation der Spektren nicht-sphärischer Partikel herangezogen. Im Rahmen dieser Arbeit werden verschieden geformte Nanopartikel aus Silber synthetisiert. Dabei wird die Syntheseroute von Stampelcoskie *et al.*<sup>86</sup> modifiziert. Dennoch werden in den verschiedenen Proben hauptsächlich gleiche Nanopartikelformen erwartet, wie sie Stampelcoskie *et al.*<sup>86</sup> beobachten konnten, d.h. vorrangig kreisrunde, hexagonale und dreieckige Nanoplättchen. Diese werden im Folgenden näher betrachtet.

### Kreisrunde Nanoplättchen

Im Verlauf der Synthese bilden sich aus sphärischen Nanopartikeln zunächst runde Nanoplättchen. Diese können zu verschiedenen Größen wachsen, bevor sich andere Formen bilden. Die verschiedenen Größen zeigen ein spezifisches Absorptionsspektrum. Abbildung 16 zeigt die simulierten Spektren 5 nm dicker, kreisrunder Nanoplättchen mit unterschiedlichen Durchmessern in der wässrigen Dispersion (a) und in PEI als feste Matrix (b).

Die Spektren zeigen einen typischen Absorptionspeak bei der für die entsprechende Nanopartikelgröße auftretenden Oberflächen-Plasmonen-Resonanzfrequenz. Mit steigendem Durchmesser steigt die Resonanzwellenlänge an. Dabei ist der Abstand der Peaks zueinander fast äquidistant bzw. proportional zum Durchmesser der Partikel. In Wasser bedeutet eine Zunahme des Kreisdurchmessers von 5 nm demnach eine Verschiebung des Absorptionspeaks um  $\approx 30$  nm in Richtung des roten Spektralbereichs. In PEI bedeutet eine Zunahme des Kreisdurchmessers von 5 nm bereits eine Rotverschiebung des Absorptionspeaks um  $\approx 40$  nm. Die unterschiedlichen Werte der Rotverschiebungen in Wasser und PEI sind auf die unterschiedlichen Brechungsindizes beider Medien zurückzuführen.

Anders als bei den sphärischen Nanopartikeln lassen sich bei den kreisrunden Nanoplättchen bis zu einem Durchmesser von 100 nm und einer Dicke von 5 nm keine Multipolschwingungen beobachten, die Intensitäten vergleichbar mit den Dipolschwingungen zeigen.

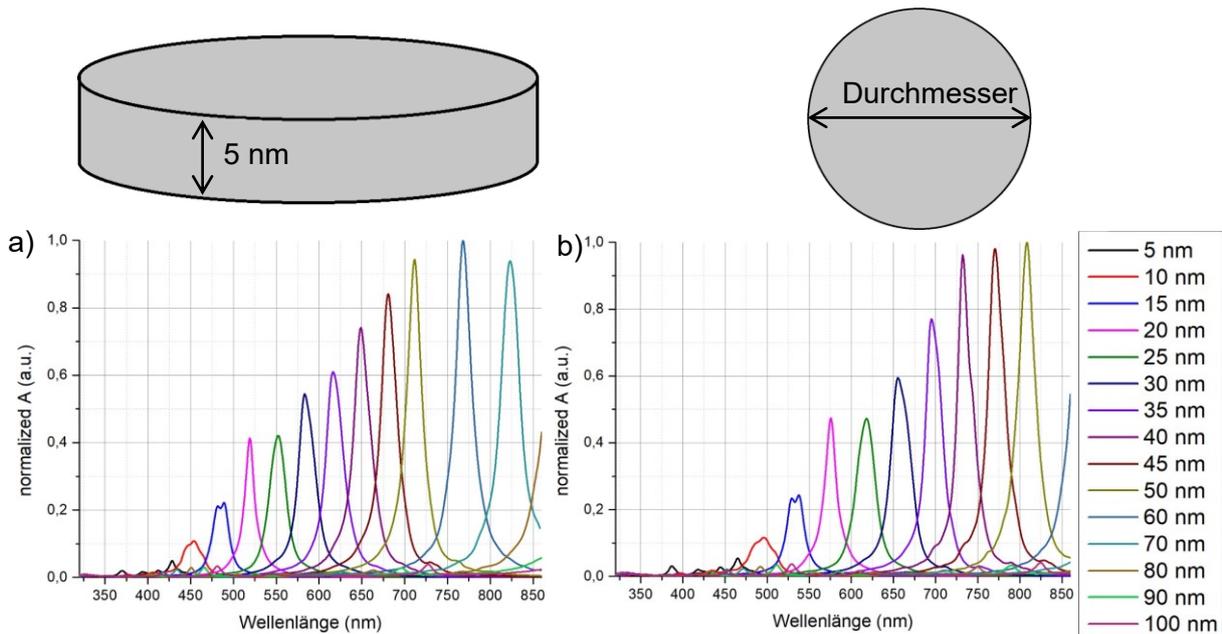


Abbildung 16: Simulierte Absorptionsspektren unterschiedlich großer, kreisrunder Nanoplättchen aus Silber in Wasser ( $n = 1,33$ ) (a) und PEI ( $n = 1,529$ ) (b). Die Plättchen haben eine Dicke von 5 nm und einen steigenden Durchmesser (siehe Legende).

### Hexagonale Nanoplättchen

Abbildung 17 zeigt die Absorptionsspektren regelmäßiger hexagonaler Nanoplättchen mit einer Dicke von 5 nm und unterschiedlichen Flächengrößen/Durchmessern in Wasser (a) und in PEI (b).

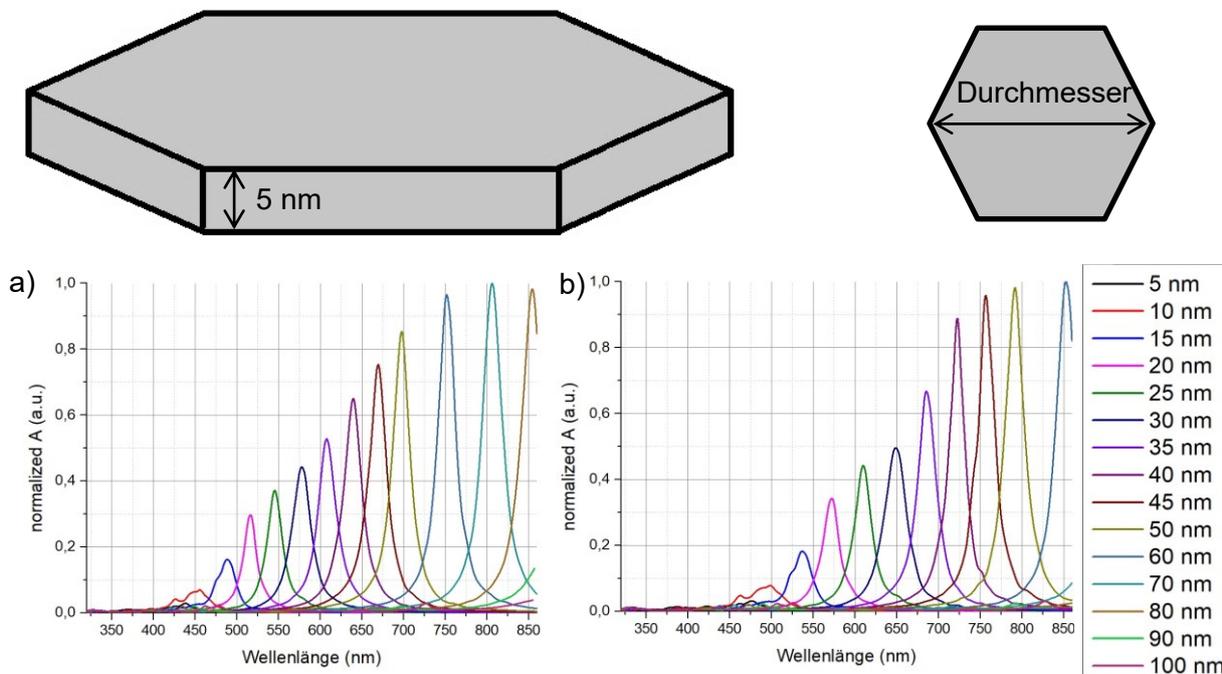


Abbildung 17: Simulierte Absorptionsspektren unterschiedlich großer, regelmäßig geformter, hexagonaler Nanoplättchen aus Silber in Wasser ( $n = 1,33$ ) (a) und PEI ( $n = 1,529$ ) (b). Die Plättchen haben alle eine Dicke von 5 nm und einen steigenden Durchmesser (siehe Legende).

Maillard *et al.*<sup>121</sup> beschreiben die Bildung hexagonal geformter Nanoplättchen als Folge von Inhomogenitäten an den kreisrunden Nanoplättchen im Zuge eines forcierten Nanopartikelwachstums. Da sich die Flächen beider Partikelformen sehr ähneln, sind auch die Absorptionsspektren vergleichbar. Auch die regelmäßigen Hexagone äquidistante Absorptionspeaks, deren Maximum in Wasser um  $\approx 30$  nm mit einer Durchmesserzunahme von 5 nm ansteigt. In PEI beträgt der Abstand der Peaks wieder  $\approx 40$  nm, und sie sind im Vergleich zu Wasser rotverschoben. Dabei liegen die Maxima bei ähnlichen Wellenlängen wie diejenigen der kreisrunden Nanoplättchen mit ähnlichem Flächeninhalt im gleichen Medium. Auch bei den regelmäßigen Hexagonen lassen sich keine Multipolschwingungen mit den Dipolschwingungen vergleichbaren Intensitäten beobachten.

### **Gleichseitige dreieckige Nanoplättchen**

Auch dreieckige Nanoplättchen werden von Stampelcoskie *et al.*<sup>86</sup> hergestellt. Abbildung 18 zeigt die Spektren solcher Nanoplättchen mit Dicken von 5 nm in Wasser (a) und PEI (b). Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Spektren der Nanopartikel mit Seitenlängen ab 50 nm jeweils in einem separaten Diagramm aufgeführt. Bei einer Seitenlänge von 15 nm zeigen die Nanoplättchen einen Absorptionspeak bei  $\approx 550$  nm, welcher bis zu einer Seitenlänge von 45 nm mit einem Anstieg der Seitenlänge um 5 nm äquidistant um  $\approx 35$  nm rotverschoben wird. Dieser Peak ist auf die Dipolresonanz zurückzuführen. Man erkennt außerdem zwei mit steigender Partikelseitenlänge intensiver werdende Peaks bei geringeren Wellenlängen, die auf Quadrupolschwingungen zurückzuführen sind. Ab einer Seitenlänge von 50 nm nehmen die Intensitäten dieser Peaks deutlich zu. Bei einer Seitenlänge von 100 nm beträgt ihre Intensität bereits fast 20 % verglichen mit dem höchsten gemessenen Peak der Dipol-Schwingungen aller betrachteten Nanopartikel im Wellenlängenbereich zwischen 320 nm und 860 nm. In PEI beträgt die Intensität dieser Peaks fast 30 %. Mit steigender Partikelseitenlänge kommt es auch bei diesen Peaks zu einer Rotverschiebung. In Wasser liegt der erste Peak bei 466 nm und der zweite Peak bei 521 nm bei einer betrachteten Seitenlänge von 50 nm. Dabei verschiebt sich der erste Peak im Durchschnitt um 20 nm pro 5 nm Anstieg des Partikeldurchmessers und der Peak bei längeren Wellenlängen um 25 nm pro 5 nm Seitenlängenzunahme. Damit steigt auch der Abstand der Peaks zueinander. In PEI sind diese Peaks bei gleichen Nanopartikeln wieder insgesamt rotverschoben, so dass bei einer Nanopartikelseitenlänge von 50 nm der erste Peak bereits bei 512 nm und der zweite Peak bei 579 nm liegt. Zudem beträgt die Zunahme der Wellenlänge beim ersten Peak 25 nm und diejenige beim zweiten Peak 30 nm pro 5 nm Seitenlängenerhöhung.

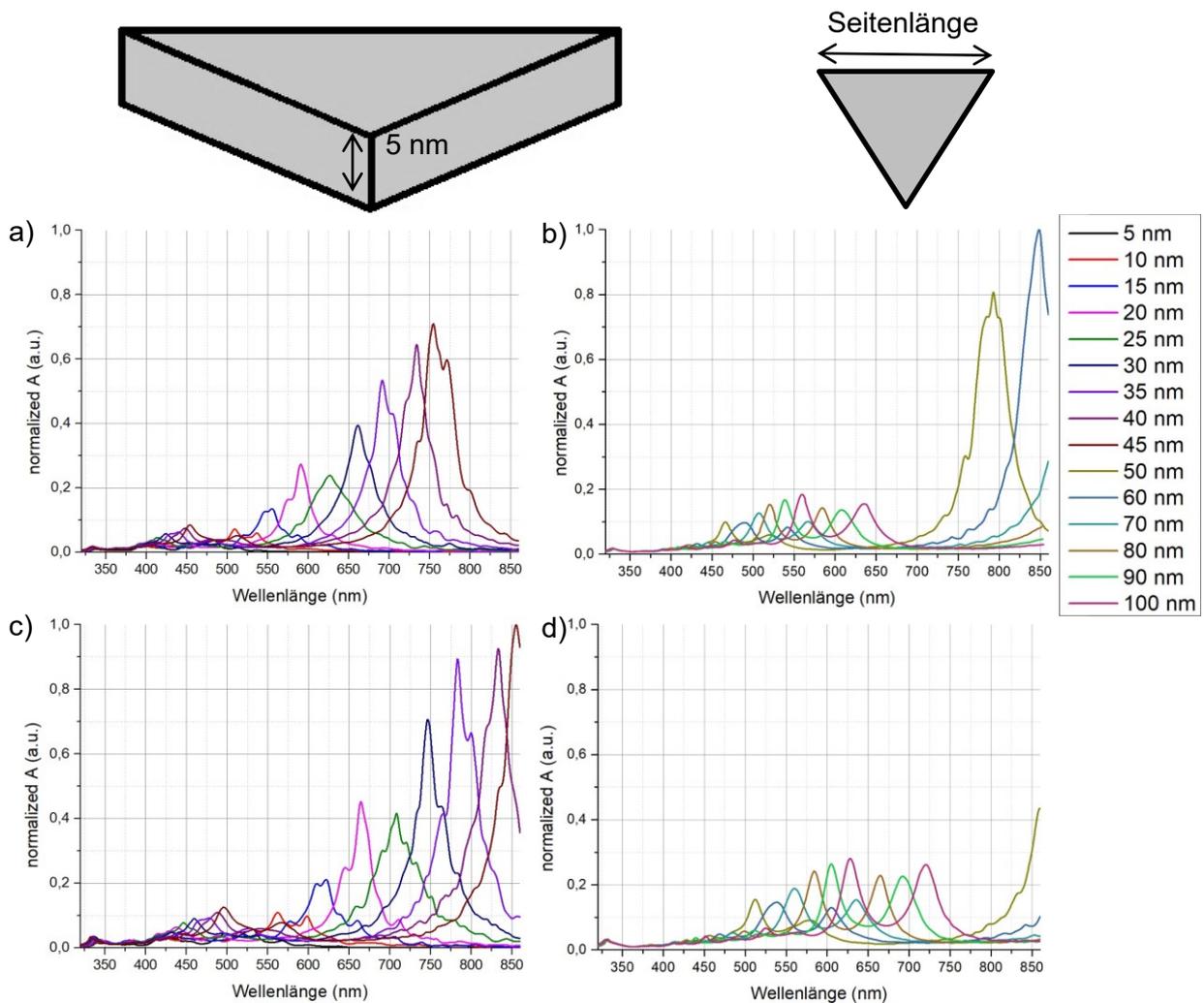


Abbildung 18: Simulierte Absorptionsspektren unterschiedlich großer, gleichseitiger, dreieckiger Nanoplättchen aus Silber in Wasser ( $n = 1,33$ ) (a, b) und PEI ( $n = 1,529$ ) (c, d). Dabei zeigen (a) und (c) Plättchen bis 45 nm und (b) und (d) solche ab 50 nm (siehe Legende). Alle Plättchen haben eine Dicke von 5 nm.

### Vergleich verschiedener Nanopartikelformen

Die verschieden geformten Nanopartikel zeigen alle Absorptionspeaks im sichtbaren Spektralbereich. Dabei sind die Absorptionspeaks der hexagonalen Nanoplättchen deutlich intensiver als diejenigen der dreieckigen Nanoplättchen bei nahezu gleichen Wellenlängen. Beim Vergleich der Seitenlängen der dreieckigen Nanoplättchen mit den Durchmessern der hexagonalen Nanoplättchen, die jeweils einen vergleichbaren Absorptionspeak zeigen, lässt sich ein festes Verhältnis von 0,77 ermitteln. Damit lassen sich die Nanoplättchen wie in Abbildung 19 dargestellt ineinanderfügen. Abbildung 19a zeigt die Spektren ausgewählter Nanoplättchen und Abbildung 19b die Überlappung der Nanoplättchen mit dem ermittelten Verhältnis.

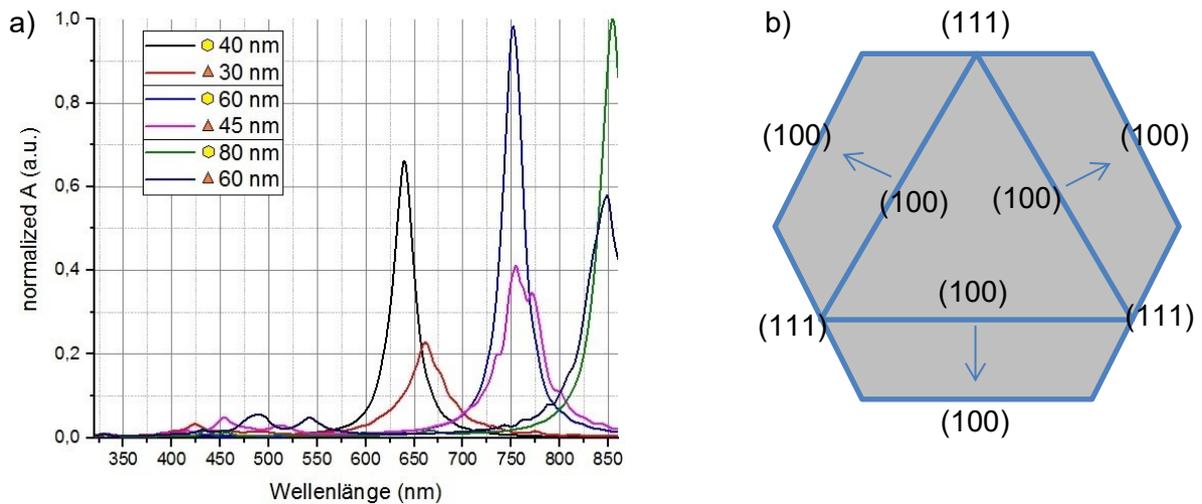


Abbildung 19: a) Absorptionsspektren ausgewählter hexagonaler und dreieckiger Nanoplättchen und b) Überlappung der Nanoplättchen mit ähnlichem Absorptionsspektr. Die Pfeile zeigen eine mögliche Wachstumsrichtung der Nanopartikel.

Die (111)-Deckflächen der dreieckigen Nanopartikel sind thermodynamisch stabiler als die (100)-Seitenflächen. Ein photochemisch angeregtes Wachstum der Partikel wird damit bevorzugt senkrecht zu den (100)-Seitenflächen, angedeutet durch die Pfeile in Abbildung 19b, erfolgen. Wie bereits von Maillard *et al.*<sup>121</sup> für sphärische Nanopartikel und runde Nanoplättchen beschrieben, könnte ein solches Wachstum beispielsweise durch die Reduktion von Silber an den durch die Oberflächen-Plasmonenschwingungen angeregten Positionen der Partikel induziert werden. Damit wachsen die Partikel zwangsläufig in eine Form, in der sie das eingestrahlte Licht stärker absorbieren. So kann ein photochemisches Wachstum von dreieckigen hin zu hexagonalen Nanoplättchen erfolgen. In dem hier gezeigten Fall ist insbesondere keine Veränderung der Dicke der Partikel nötig, um vergleichbare Absorptionsspeaks zu zeigen, d.h. das Wachstum kann ausschließlich in der Ebene stattfinden. Ein solches Wachstum wurde in der Literatur trotz der vorhandenen thermodynamischen Triebkraft und der Übereinstimmung der Spektren noch nicht theoretisch diskutiert oder praktisch untersucht. In Kapitel 5.1 wird erstmals ein solches Wachstum im Detail beobachtet und diskutiert.

Xia *et al.*<sup>78</sup> berichten über ein Herauswachsen der (111)-Seitenflächen von hexagonalen und die daraus resultierende Bildung von dreieckigen Nanoplättchen. Abbildung 20a zeigt die Spektren ausgewählter Nanoplättchen im in Abbildung 20b dargestellten Größenverhältnis.

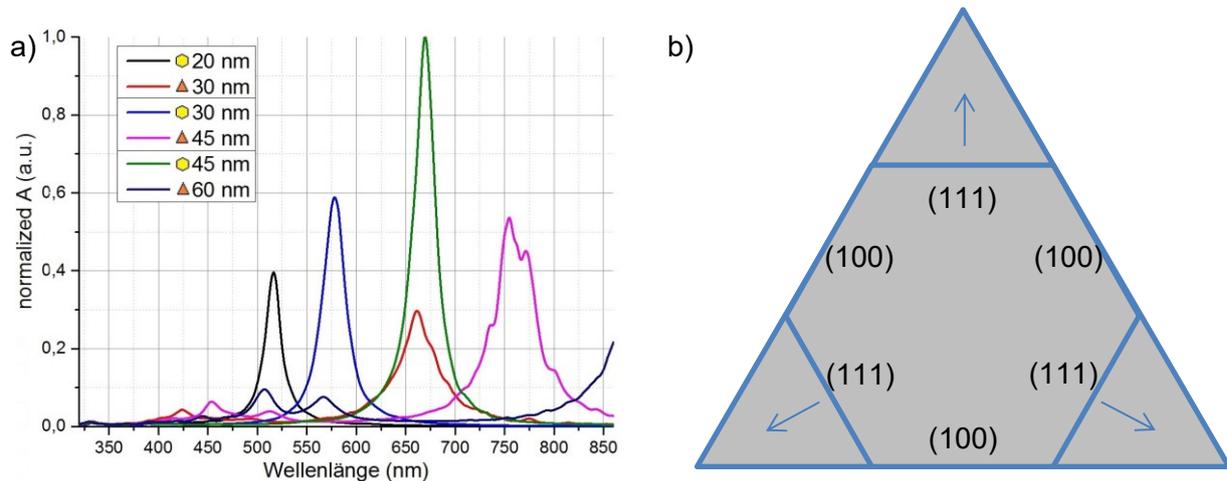


Abbildung 20: a) Absorptionsspektren ausgewählter hexagonaler und dreieckiger Nanoplättchen und b) Wachstum der hexagonalen in dreieckige Nanoplättchen.

Die Positionen der Absorptionspeaks der hexagonalen Nanoplättchen und der daraus erwachsenden dreieckigen Nanoplättchen weichen in der Simulation um fast 200 nm voneinander ab. Ein photochemisch getriebenes Wachstum solcher Partikel wird daher wahrscheinlicher, wenn das eingestrahelte Licht von einer breitbandigen Quelle, beispielsweise einer VIS-LED, stammt. Dadurch werden Plasmonenschwingungen in einem breiteren Bereich des optischen Spektrums angeregt und daher auch das Wachstum der Nanopartikel zu Formen und Größen mit voneinander abweichenden Resonanzpeaks begünstigt. Zudem müssen die Dipol-Plasmonenresonanzen der sich bildenden Partikel nicht zwangsläufig nahe beieinanderliegen. Auch die bei größeren dreieckigen Nanoplättchen erzeugten Quadrupol-Plasmonenresonanzen können im Bereich der Dipolresonanzen der hexagonalen Nanoplättchen liegen und damit ein Wachstum hin zu größeren Dreiecken begünstigen. Im gezeigten Fall sind die Dipolresonanzpeaks der Hexagone gegenüber den Quadrupolresonanzpeaks der sich bildenden Dreiecke um maximal 100 nm rotverschoben.

Beim photochemischen Wachstum von Silber-Nanopartikeln in wässriger Dispersion können sich die Partikel frei im Feld ausrichten. Aufgrund lokaler Inhomogenitäten wachsen sie zudem unterschiedlich schnell. Dadurch bilden sich zeitabhängig zahlreiche „Entwicklungsstadien“ der unterschiedlichen Partikel, die insbesondere gleichzeitig existieren können. Folgt deren induziertes Wachstum den oben diskutierten Mechanismen - wandeln sich also zunächst kleine dreieckige Nanoplättchen in größere Hexagone, die wiederum in größere Dreiecke wachsen - sollte ein charakteristischer Verlauf der Absorption der Dispersion beobachtet werden können. Da sowohl die kleinen Dreiecke als auch die aus ihnen erwachsenden Hexagone ähnliche Dipolresonanzen zeigen, bildet sich zunächst ein für ihre Größe charakteristischer Absorptionspeak der Dispersion. Die Intensität des Peaks steigt mit fortlaufender Entwicklung aufgrund der zunehmenden Anzahl solcher Nanopartikel. Nach einiger Zeit erwachsen aus den Hexagonen größere Dreiecke. Dies hätte aufgrund der nun zum Tragen kommenden Quadrupolresonanzen eine Blauverschiebung des messbaren

Absorptionspeaks der Dispersion zur Folge. Da das messbare Signal eine Überlagerung aller in der Dispersion mit dem Licht wechselwirkenden Nanopartikel ist und die Varietät der Formen und Größen hoch, wird die Blauverschiebung, abhängig vom Verhältnis der Anzahl der großen dreieckigen Nanoplättchen zu den Hexagonen und kleinen Dreiecken, geringer als die oben beschriebenen 100 nm sein.

### 3.3.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Absorptionsspektren verschieden großer sphärischer Nanopartikel und verschieden großer und verschieden geformter Nanoplättchen mit einer Dicke von 5 nm simuliert. Dabei zeigten sich form- und größenabhängige charakteristische Absorptionspeaks, die mit der Dipol-Oberflächen-Plasmonenresonanz der jeweiligen Partikel korrelieren. Die sphärischen Nanopartikel zeigten dabei lediglich einen Peak bei  $\approx 400$  nm, der nur eine sehr geringe Größenabhängigkeit seiner Position zeigte. Die Nanoplättchen hingegen weisen größenabhängig Peaks im gesamten betrachteten Spektralbereich auf. Dabei kommt es zu einer Rotverschiebung der Absorptionspeaks mit steigenden Nanopartikel-durchmessern. Bei dreieckigen Nanoplättchen zeigen die Simulationen auch Quadrupol-resonanzen, die ab einem Partikeldurchmesser von 50 nm deutlich im betrachteten Spektralbereich zu erkennen sind. Insgesamt führt eine Vergrößerung der Partikel immer zu einer Rotverschiebung der Resonanzpeaks, so dass Peaks im langwelligen, sichtbaren Spektralbereich ausschließlich mit entsprechend großen Nanoplättchen korrelieren. Somit sind solche Peaks nur durch ein entsprechendes Nanopartikelwachstum erzeugbar. Das Wachstum solcher Nanoplättchen kann gerichtet von dreieckigen in hexagonale Plättchen stattfinden, ohne eine Verschiebung des Resonanzpeaks zu bedingen. Wachsen aus den Hexagonen wieder Dreiecke, erfolgt eine Rotverschiebung der Dipolresonanzen und die Entstehung von Quadrupolresonanzen im blau verschobenen Spektralbereich. Absorptionsspektren von Nanopartikeldispersionen sollten damit nach anfänglicher Rotverschiebung mit zunehmender Entwicklungsdauer eine leichte Blauverschiebung zeigen. Werden bei der Synthese von Silber-Nanopartikeln solche Verschiebungen der Absorptionsspektren beobachtet und sowohl hexagonale als auch dreieckige Nanoplättchen mit dem oben beschriebenen Verhältnis der Seitenlängen in den Syntheseprouben nachgewiesen, kann auf eine zyklische Formänderung der Nanoplättchen von hexagonal zu dreieckig zu hexagonal usw. während des Partikelwachstums geschlossen werden.

## 4 Herstellung und Charakterisierung der plasmon. Filter

Die Simulationen aus Kapitel 3 zeigen, dass plasmonische Filter als Bandblockfilter eingesetzt werden können. Idealerweise zeigen sie hohe Flankensteilheiten und eine hohe Absorption im Absorptionsband. Zur Herstellung solcher Filter werden die lösungsbasierten Herstellungsverfahren Spincoating und Tintenstrahldruck verwendet. In diesem Kapitel erfolgt zunächst die Beschreibung der entwickelten Syntheseroute für unterschiedlich absorbierende Silber-Nanopartikel sowie zur Herstellung plasmonischer Lichtfilter. Anschließend werden sowohl die Nanopartikel als auch die Lichtfilter hinsichtlich ihrer Absorptionseigenschaften charakterisiert.

### 4.1 Syntheseansatz zur Herstellung plasmonischer Lichtfilter

#### 4.1.1 Nanopartikelsynthese vor der Lichtfilter-Schichtherstellung

Die plasmonischen Lichtfilter wirken aufgrund der optischen Eigenschaften von Silber-Nanopartikeln, die in einer transparenten Matrix dispergiert sind. Um die Filter lösungsbasiert herstellen zu können, sind Dispersionen nötig, die den Silberprecursor, die Reduktionsmittel, die Stabilisatoren und die transparente Matrix beinhalten. Der Syntheseroute von Stampelcoskie *et al.*<sup>86</sup> folgend, wurden wässrige Lösungen mit jeweils 2 mM Silbernitrat (99,99%, Sigma Aldrich) als Metallprecursor, 2 mM 2-Hydroxy-4'-(2-hydroxyethoxy)-2-methylpropiofenone (I 2959)(98%, Sigma Aldrich) als Reduktionsmittel und 10 mM Natriumcitrat (99%, Sigma Aldrich) als Stabilisator hergestellt. Dabei wurden 10-fach höhere Konzentrationen gewählt, um die Nanopartikel-Konzentration in der Filterschicht zu erhöhen, da mit steigender Konzentration an Nanopartikeln die Intensität der Absorption ansteigt. Höhere Konzentrationen der Komponenten konnten nicht vollständig aufgelöst werden, so dass die angegebenen Konzentrationen die jeweiligen Maxima darstellen.

Die Ansätze wurden jeweils bei Raumtemperatur für 20 Minuten im Ultraschallbad behandelt, um das Auflösen der Komponenten zu beschleunigen. Die resultierenden klaren und farblosen Lösungen wurden anschließend im Volumenverhältnis 1:1 mit Wasser verdünnt. Die so hergestellten Precursorlösungen sind bei einer Lagerung im Dunkeln im Kühlschrank über mehrere Wochen stabil. Eine Lagerung unter Beleuchtung führt zu einer Reduktion der Silberionen und damit zu einer Degradation des Precursors.

Die Synthese der sphärischen Silber-Nanopartikel erfolgte mit jeweils einem Teil der angesetzten Lösungen. Hierzu wurden jeweils 5 ml der Lösungen in ein Probengefäß gegeben und für 40 Sekunden mit 14 W/cm<sup>2</sup> UV-Licht (bluepoint 4, Dr. Hönle AG) bestrahlt. Während der Bestrahlung bildete sich in allen Precursorlösungen eine gelblich-bräunliche Säule im Lichtkegel der verwendeten Lichtquelle, was auf die Bildung von Silber-

Nanopartikeln schließen lässt. Die Dispersionen wiesen nach dem vollständigen Durchmischen eine gelbe Färbung auf.

Bei dem verwendeten Reduktionsmittel I 2959 handelt es sich um einen Photoinitiator, der unter UV-Bestrahlung Radikale bildet, die ihrerseits eine Reduktion der Silberionen bewirken. Die sich bildenden Silberatome agglomerieren und bilden kleine Nanopartikel. Die entstehenden Reaktionsprodukte des sich zersetzenden I 2959 sind einerseits Aceton, welches sehr flüchtig ist und demnach schnell verdampft und andererseits 4-Hydroxyethoxybenzoesäure, welche ungiftig ist und als schwacher Stabilisator der sich bildenden Nanopartikel wirkt.<sup>159</sup> Abbildung 21 zeigt die ablaufende Reaktion zur Radikalisierung des Photoinitiators, zur Reduktion der Silberionen und zur Bildung der Silber-Nanopartikel.

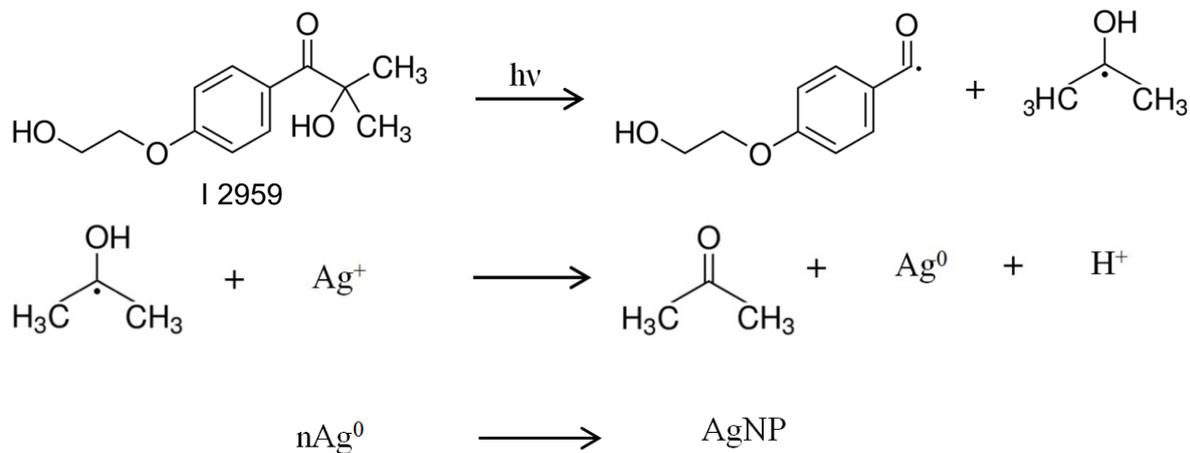


Abbildung 21: Ablauf der Reaktionen zur Bildung der Silber-Nanopartikel unter UV-Bestrahlung. Zunächst bilden sich Radikale aus dem I 2959, welche die Silberionen reduzieren. Die Silberatome agglomerieren zu Silber-Nanopartikeln.

Im weiteren Verlauf wird die 4-Hydroxyethoxybenzoesäure als Stabilisator durch Citrat ersetzt. Die Größe der sich bildenden Nanopartikel liegt zunächst im Bereich um die 2 nm.<sup>125</sup> Unter konstanter UV-Bestrahlung wachsen die Partikel jedoch weiter zu größeren Sphären.

Um die Nanopartikel in ihrer Form und Größe zu beeinflussen und damit die Oberflächen-Plasmonenresonanz und die Absorptionscharakteristik einzustellen, wurden die gelblichen Dispersionen in einer verspiegelten Reaktionskammer mit High-Power-LEDs (Cree) unterschiedlicher Wellenlänge bestrahlt. Die Leistungsparameter und Strahlungscharakteristika der verwendeten Dioden sind in Tabelle 5 und Abbildung 22 dargestellt. Abbildung 23 zeigt schematisch die gesamte Syntheseroute zur Herstellung von Silber-Nanopartikeln in Wasser und Abbildung 24 eine Auswahl der unterschiedlich absorbierenden Nanopartikeldispersionen.

Tabelle 5: Leistungsparameter und Abstrahlcharakteristik der verwendeten LEDs

| Diodenfarbe | Dominante Wellenlänge | Verwendete Leistung | Effizienz | Lichtstrom |
|-------------|-----------------------|---------------------|-----------|------------|
| Blau        | 460 – 475 nm          | 2,31 W              | 33 lm/W   | 76 lm      |
| Grün        | 510 – 530 nm          | 2,45 W              | 78 lm/W   | 192 lm     |
| Gelb        | 585 – 595 nm          | 0,77 W              | 105 lm/W  | 81 lm      |
| Rot         | 625 – 635 nm          | 0,77 W              | 96 lm/W   | 74 lm      |

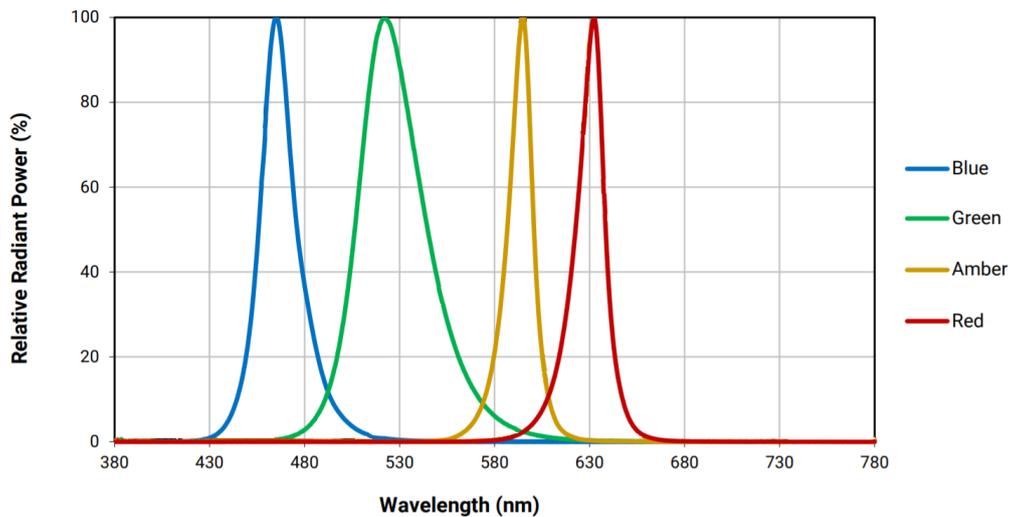


Abbildung 22: Emissionsspektren der verwendeten High-Power-LEDs

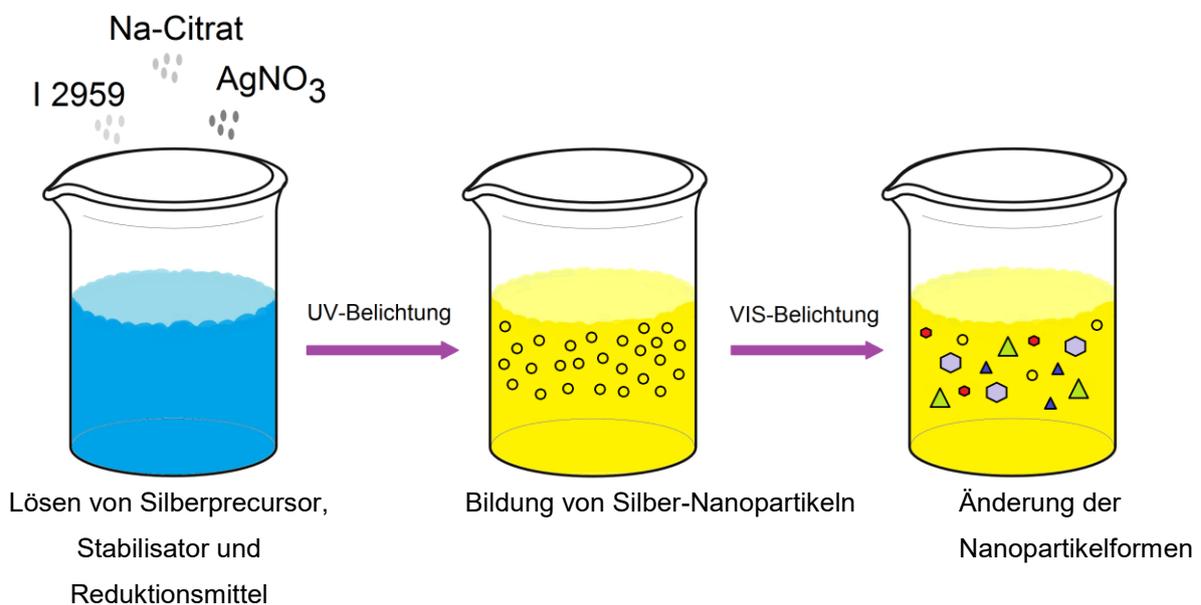


Abbildung 23: Syntheseroute zur Herstellung von Silber-Nanopartikeln in Wasser.

Je länger die verwendete Lichtwellenlänge ist, desto länger dauert der Entwicklungsprozess der Dispersionen. Werden diese jedoch zu lange belichtet, agglomerieren die Nanopartikel und die Dispersionen werden transparent mit einem in ihnen enthaltenen grauen Niederschlag.



*Abbildung 24: Dispersionen von Silber-Nanopartikeln in Wasser. Die unterschiedlichen Farben wurden durch die Bestrahlung der Dispersionen mit sichtbarem Licht unterschiedlicher Wellenlängen erzeugt.*

Im Anhang befinden sich detaillierte Beschreibungen zur Entwicklung der optischen Eigenschaften der Dispersionen unter Beleuchtung mit Licht unterschiedlicher Wellenlänge.

Zur Herstellung der Ausgangstinten der plasmonischen Filter wurden die Nanopartikel durch Zentrifugieren bei 15.000-g zunächst konzentriert, um die Absorption pro durchstrahlter Dicke stark zu erhöhen und damit geringe Filterschichtdicken erreichen zu können. Anschließend wurden den Dispersionen verschiedene Matrixmaterialien zugesetzt. Untersucht wurden Polyvinylpyrrolidon ( $M_w \approx 40.000$ , Sigma Aldrich), Polyethylenoxid ( $M_w \approx 100.000$ , Sigma Aldrich), Polyvinylalkohol ( $M_w \approx 9.000$ , Sigma Aldrich) und Polyethylenimin (PEI,  $M_w \approx 25.000$ , Sigma Aldrich). Die verwendeten Polymere werden selbst als Stabilisatoren für Silber-Nanopartikel beschrieben, die zudem zu einer unterschiedlichen chemischen Beständigkeit der Silber-Nanopartikel führen.<sup>160</sup> Mit steigender Konzentration lösen sie das Citrat als Stabilisator ab. Dabei kam es bei allen verwendeten Polymeren zu einer Änderung der optischen Eigenschaften der Dispersionen und mit fortschreitender Zeit zur Agglomeration der Partikel und zur Entfärbung der Dispersionen.

Mit unterschiedlichen Konzentrationen hergestellte Dispersionen wurden mittels Spincoating bei 500 RPM auf gereinigte Glasobjektträger aufgebracht. Trotz gefärbter Dispersionen (vgl. Abbildung 24) waren die resultierenden Schichten aufgrund des verdampfenden Lösungsmittels und des damit verbundenen Konzentrationsanstiegs der Matrixpolymermaterialien unabhängig von der Ausgangskonzentration transparent mit grauen Agglomerationen (vgl. Abbildung 25). Mit diesem Ansatz der Herstellung plasmonischer Filter ließen sich keine funktionsfähigen Schichten erzeugen. Die Änderung der Morphologie der Nanopartikel lässt sich jedoch an den hier beschriebenen Dispersionen nachvollziehen

(vgl. Kapitel 4.2.1).

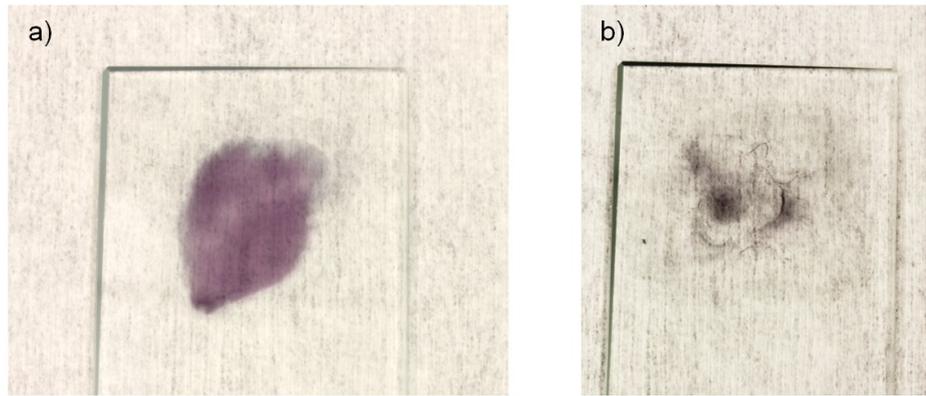


Abbildung 25: Aufgetragene violette Dispersion auf einen Glasobjektträger vor (a) und nach (b) dem Trocknen. Mit der Konzentrationszunahme des Matrixmaterials verfärbt sich die Schicht und es bilden sich graue Ausscheidungen.

Die Nanopartikelsynthese vor der Lichtfilter-Schichtherstellung kann damit nicht verwendet werden, um funktionale Lichtfilter herstellen zu können.

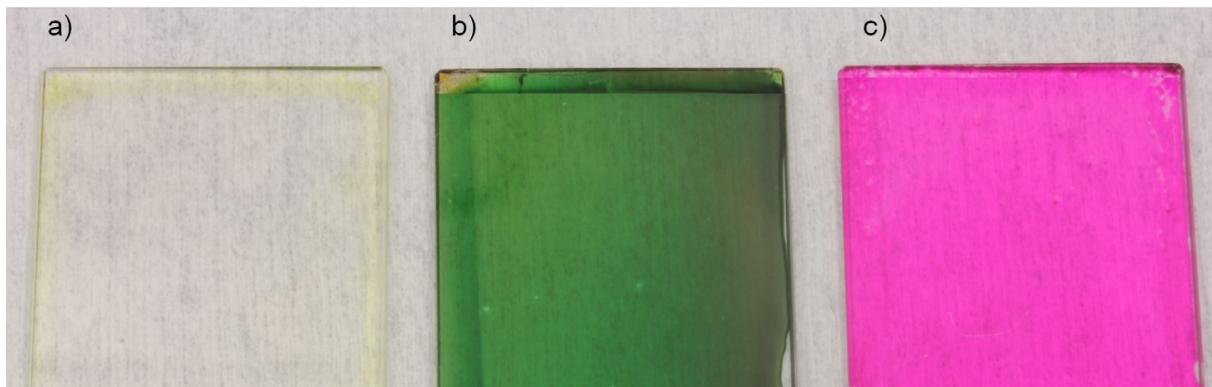
#### 4.1.2 Nanopartikelsynthese nach der Lichtfilter-Schichtherstellung

Die Synthese und Morphologieänderung der Silber-Nanopartikel erfolgt in diesem Ansatz in der bereits bestehenden transparenten Matrix. Zur Herstellung der Schichten muss neben dem Matrixmaterial wieder der Silberprecursor und das Reduktionsmittel in einer Lösung vermischt werden. Als Matrixmaterial wurde Polyethylenimin verwendet, das durch seinen geringen  $T_g$  von  $-52\text{ °C}$  eine hohe Beweglichkeit der Silberionen gewährleistet und zudem bereits bei der Herstellung der Photodioden zum Einsatz kommt. Da PEI als Stabilisator der Nanopartikel fungieren kann, wurde kein Citrat verwendet. Als Metallprecursor kam Silbernitrat und als Reduktionsmittel wieder I 2959 zum Einsatz.

Da innerhalb der festen Matrix keine nachträgliche Konzentrierung der Nanopartikel durch Zentrifugieren o.ä. mehr möglich wird, müssen sämtliche Komponenten in der optimalen Konzentration bereits in der Ausgangslösung vorhanden sein. Zur Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit der Nanopartikelsynthese wurden daher vier verschiedene Precursurlösungen mit unterschiedlichem Silber/PEI-Verhältnis hergestellt. Als Stammlösung diente eine Lösung von 20 mg/ml Silbernitrat, 10 mg/ml I 2959 und 50 mg/ml PEI in Ethanol. Sowohl das Silbernitrat als auch das I 2959 führen in diesen Konzentrationen in Ethanol bereits zu einer Übersättigung. Das gelöste PEI fungiert hier als Lösungsvermittler und muss daher vor den beiden anderen Komponenten gelöst werden. Der hergestellte Ansatz wurde 30 Minuten im Ultraschallbad behandelt und anschließend weitere 30 Minuten mit einem Magnetrührer vermischt. Die so hergestellte Lösung wurde daraufhin mit einer 50 mg/ml PEI Lösung in Ethanol verdünnt, so dass vier Lösungen mit 5 mg/ml, 10 mg/ml, 15 mg/ml und 20 mg/ml Silbernitrat hergestellt wurden. Alle Lösungen wurden äquivalent zu den wässrigen Lösungen für 40 Sekunden mit  $14\text{ W/cm}^2$  UV-Licht (bluepoint 4) bestrahlt. Dabei bildeten

sich wieder gelb gefärbte Ausgangstinten. Die weitere Bestrahlung der Dispersionen mit den zuvor bereits genutzten LEDs führte jedoch nicht zu einer Änderung der Absorptionseigenschaften der Dispersionen. Die Synthese der Silber-Nanopartikel vor der Filterschichtherstellung war mit diesen Tinten somit nicht möglich. Zudem entfärbten sich die Dispersionen mit zunehmender Zeit wieder, so dass von einer Oxidation der Partikel innerhalb der Ethanol dispersion ausgegangen werden muss.

Die gelben Dispersionen wurden durch Spincoating mit 500 RPM für jeweils 60 Sekunden auf Glasobjektträger aufgebracht und im Anschluss bei Raumtemperatur für 24 Stunden getrocknet. Die resultierenden Schichten hatten eine Dicke von 500 nm. Die so auf Glas hergestellten PEI-Schichten wurden mit High-Power-LEDs verschiedener Wellenlänge bestrahlt. Dies führte in Abhängigkeit von Bestrahlungszeit, Temperatur, Silber-Konzentration, Lichtintensität und Wellenlänge zu unterschiedlichen Absorptionsspektren. Die Herstellung der Proben erfolgte unter Normalatmosphäre. Um eine eventuelle Oxidation der Silber-Nanopartikel innerhalb der Matrix zu verhindern, wurden die fertiggestellten Proben jedoch unter Stickstoffatmosphäre bei Raumtemperatur gelagert. Abbildung 26 zeigt eine durch Spincoating hergestellte Schicht der Ausgangsdispersion ohne Beleuchtung und zwei mit grünem Licht bei unterschiedlichen Temperaturen entwickelte Filter.



*Abbildung 26: Durch Spincoating der Ausgangsdispersion hergestellte Schicht (a) und mit grünem Licht bei Raumtemperatur (b) und 70°C (c) entwickelte Filter.*

Zur Einstellung der Absorptionseigenschaften der Filter für die adressierte Anwendung ist die Kenntnis der Einflüsse der verschiedenen Prozessparameter auf das Absorptionsspektrum entscheidend. Die optischen Eigenschaften der Filter in Abhängigkeit der Prozessparameter werden daher in Kapitel 4.2.2 im Detail untersucht und charakterisiert.

## 4.2 Charakterisierung der plasmonischen Lichtfilter

Zunächst wird die Entwicklung der Silber-Nanopartikel unter Beleuchtung untersucht und im Zusammenhang mit den Simulationen und Überlegungen aus Kapitel 3 eine neue Beschreibung zu deren Wachstum in bestimmten Vorzugsorientierungen entwickelt. Anschließend erfolgt die Übertragung der Erkenntnisse auf feste Lichtfilterschichten. Der

Einfluss der verschiedenen Prozessparameter auf die optischen Eigenschaften der Filter wird dabei im Detail untersucht und diskutiert.

#### 4.2.1 Photochemisch induzierte Nanopartikel-Evolution

Eine detaillierte Beschreibung der beleuchtungsabhängigen Entwicklung der optischen Eigenschaften der Nanopartikel-Dispersionen in Wasser befindet sich im Anhang. Da aus diesen Dispersionen keine Filterschichten hergestellt werden konnten, erfolgt hier nur eine Zusammenfassung und die Diskussion zur Evolution der Nanopartikel.

Abbildung 27a zeigt die eingestrahlten Peakwellenlängen der zur Beleuchtung verwendeten Dioden (gestrichelte Linien) und die daraus resultierten Absorptionsspektren der Nanopartikel-Dispersionen. Die gleiche Farbe zeigt dabei an, welche Spektren durch welche Beleuchtung eingestellt wurden. Abbildung 27b zeigt die unter Beleuchtung mit den LEDs entwickelten Dispersionen mit steigenden Entwicklungsdauern.

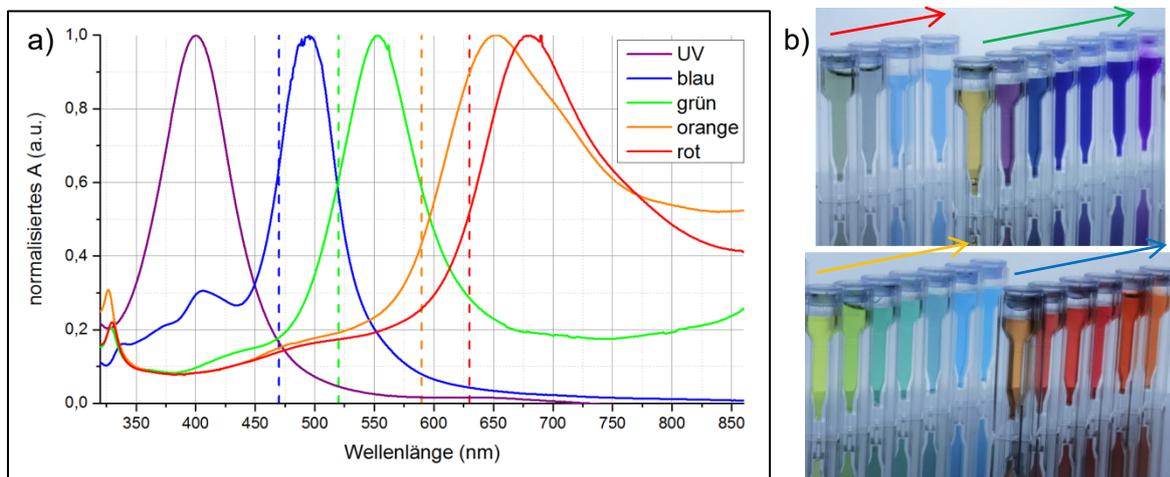


Abbildung 27: Vergleich der Absorptionsspektren mit den eingestrahlten Peakwellenlängen der LEDs (gestrichelte Linien) (a) und Dispersionen mit steigenden Entwicklungsdauern (b).

Aufgrund der einstellbaren Absorptionspeaks lassen sich solche Nanopartikel als Bandblockfilter (vgl. Kapitel 2.3) einsetzen. Die Anregungsbereiche und resultierenden Peakmaxima der Dispersionen sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6: LED-Beleuchtung und resultierende Absorptionspeaks der Dispersionen

| LED-Lichtfarbe        | Maximum des resultierenden Absorptionspeaks |
|-----------------------|---|
| Blau (460 – 475 nm)   | 495 nm                                      |
| Grün (510 – 530 nm)   | 554 nm                                      |
| Orange (585 – 595 nm) | 653 nm                                      |
| Rot (625 – 635 nm)    | 678 nm                                      |

Die Absorptionspeaks zeigen die vollständig entwickelten Dispersionen, bevor durch zu lange Entwicklungszeiten eine Agglomeration der Nanopartikel einsetzt. Die Absorptionsspektren der resultierenden Dispersionen stellten sich so ein, dass das

eingestrahlt Licht absorbiert wird. Dabei ist der Absorptionspeak im Vergleich zum Anregungspeak zu längeren Wellenlängen verschoben. Das Anwachsen der Absorptionspeaks der einzelnen Spektren zu Beginn der Bestrahlung ging dabei zunächst mit einer Rotverschiebung einher. Im Laufe der Entwicklung wurden die Peaks allerdings wieder geringfügig blauverschoben.

Bei der Bestrahlung der Ausgangsdispersionen mit VIS-Licht beginnen die sich in den Dispersionen befindlichen sphärischen Silber-Nanopartikeln in ihrer Form und Größe und damit ihre optischen Eigenschaften zu verändern (vgl. Kapitel 3). Die Stabilisierung der Partikel mit Citrat und in der Lösung verbliebene Silberionen sind der Hauptgrund für dieses Verhalten. Die Carboxylgruppen des Citrats sind nucleophil, weshalb ihre Adsorption an die Nanopartikel einen Elektronentransfer bewirkt. Dadurch verringert sich zum einen der Fermi-Level des Silbers, zum anderen steigt das Redoxpotenzial der Carboxylgruppen und sie werden einfacher photooxidierbar.<sup>161</sup> Bedingt durch die mittels Beleuchtung angeregte Plasmonenschwingung kommt es durch den Elektronentransfer zum Nanopartikel zur Reduktion eines an der Übergangsstelle adsorbierten Silberions. Die Partikel beginnen zu wachsen. Eine Formänderung der Partikel entsteht dabei durch das Wachstum in einer bestimmten Vorzugsorientierung. Unabhängig von der gewählten Lichtwellenlänge durchlaufen die Partikel während ihres Wachstumsprozesses eine Formevolution. Dies wird durch einen sich zu Beginn des Beleuchtungsprozesses bildenden, zunächst relativ breiten Absorptionspeak der Dispersionen deutlich, der durch eine Vielzahl von verschieden geformten und unterschiedlich großen Partikeln gebildet wird. Zudem verschiebt sich der Peak im Laufe des Prozesses zu höheren Lichtwellenlängen. Die Diversität nimmt mit fortschreitender Entwicklung wieder ab, wodurch es im weiteren Verlauf zu einer Verringerung der Peakbreite und zudem zu einer Blauverschiebung des Peakmaximums kommt. Zur Überprüfung der Evolutionshypothese, die sich aus diesen Beobachtungen und den Simulationen und Überlegungen aus Kapitel 3 ergibt, wurden REM-Aufnahmen der Nanopartikel aller entwickelten Dispersionen mit unterschiedlichen Absorptionsspektren angefertigt. Abbildung 28 zeigt REM-Aufnahmen einer mit blauem Licht entwickelten Probe.

Es finden sich zwei Nanopartikeltypen in der Probe. Zum einen lassen sich hexagonale und dreieckige Nanoplättchen finden, die ausschließlich in der Fläche wachsen. Eine genaue Analyse des Wachstums- bzw. Evolutionsprozesses solcher Partikel wird im Folgenden anhand der weiteren REM-Aufnahmen näher beschrieben und diskutiert. Zum anderen lassen sich dekaedrische Nanopartikel finden. Diese unterscheiden sich von den Nanoplättchen, da sie nicht ausschließlich zweidimensional, sondern im Gegenteil in allen drei Dimensionen wachsen. Die Zahl der Dekaedere ist im Vergleich zu denen der Nanoplättchen allerdings sehr gering. Als Hauptgrund hierfür wird angenommen, dass die Dekaedere aus multiverzwilligten Kristalliten erwachsen müssen,<sup>162</sup> bzw. sich aus mehreren

zuvor vereinzelt Tetraedern zusammensetzen.<sup>163</sup> Dieses Wachstum wird bei höheren Photonenenergien, als den hier verwendeten, begünstigt.<sup>125</sup>

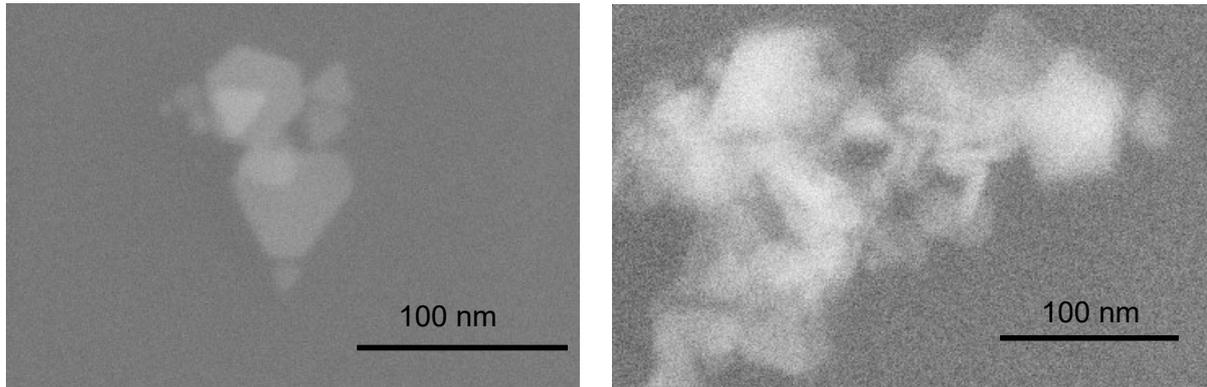


Abbildung 28: REM-Aufnahmen der Nanopartikel einer mit blauem Licht entwickelten Probe. Neben dreieckigen und hexagonalen Nanopartikeln lassen sich auch Dekaedern finden.

Abbildung 29 zeigt REM-Aufnahmen einer mit grünem Licht entwickelten Probe.

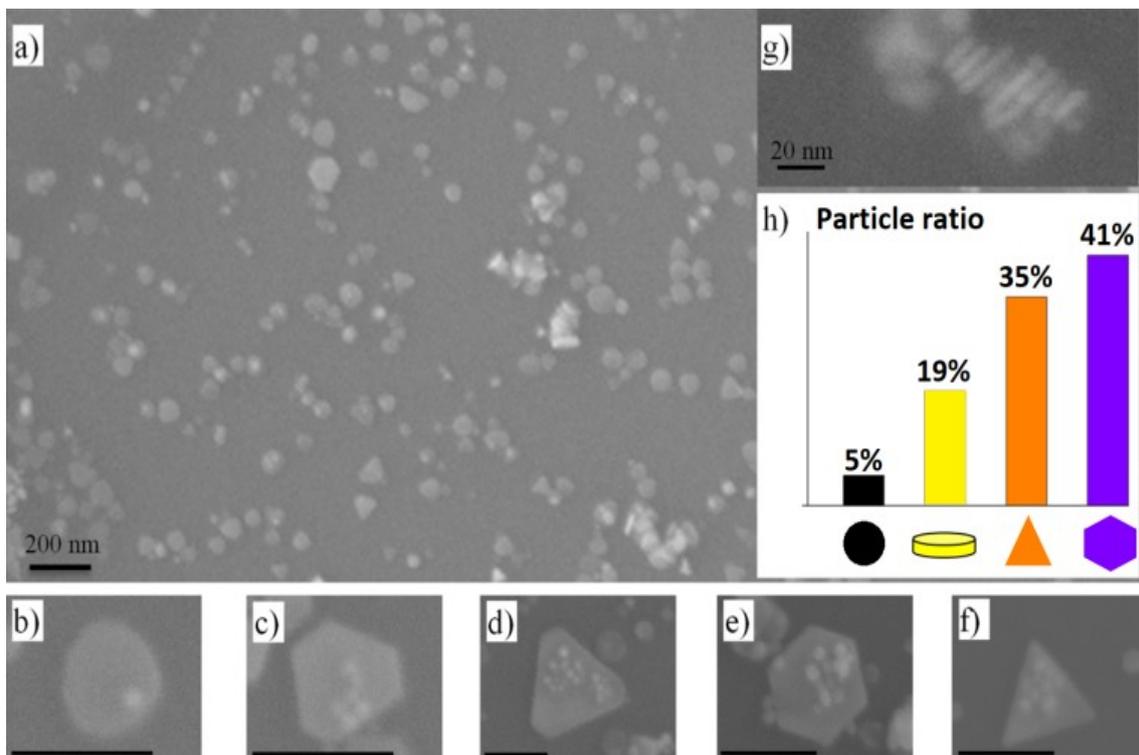
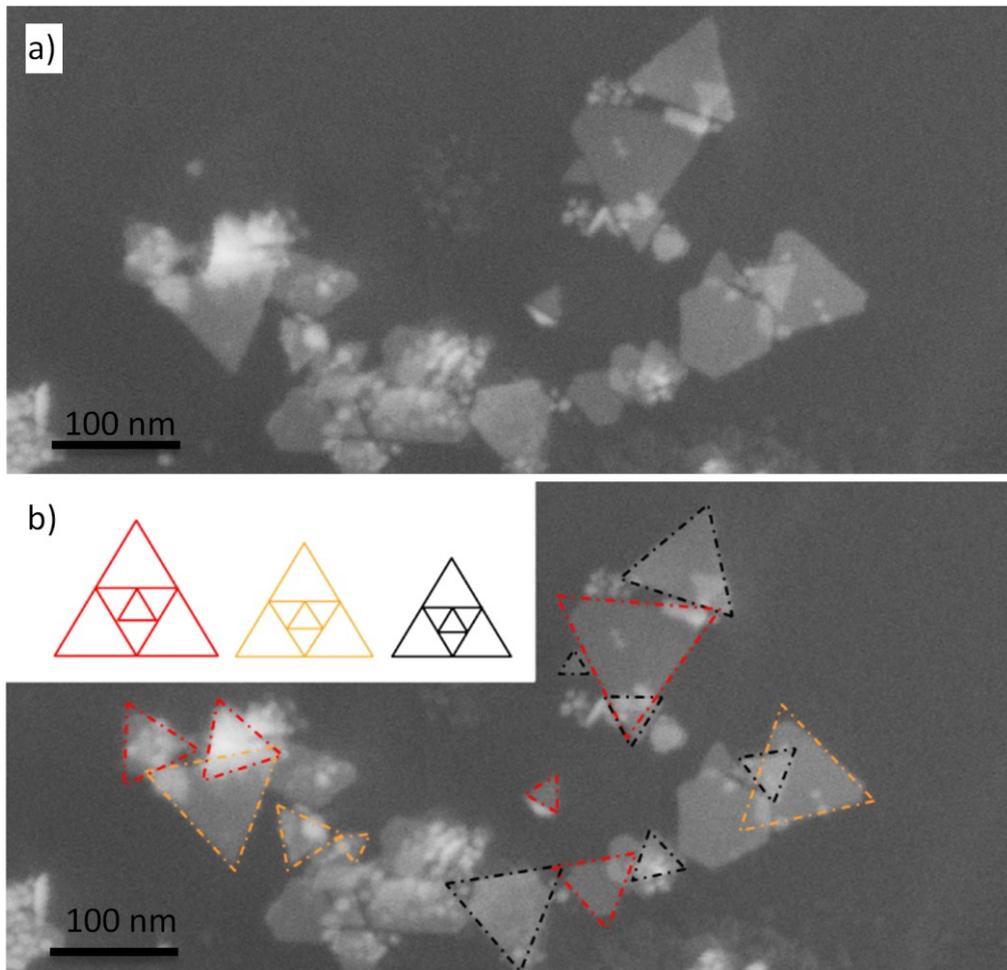


Abbildung 29: REM-Aufnahmen der gebildeten Nanopartikel einer mit grünem Licht entwickelten Probe (a-g) und der jeweilige Anteil der gefundenen Formen (h). Formen wie sehr kleine Sphären (in a), zirkuläre Plättchen (b), regelmäßige (e) und unregelmäßige (c, d) hexagonale Plättchen sowie dreieckige Plättchen (f) liegen in verschiedenen Größen vor. Die Dicke ist größenunabhängig für alle Plättchen gleich (g). Die Balken der Nanopartikelabbildungen b-f zeigen eine Länge von 100 nm.

Die Probe zeigt eine hohe Diversität an Nanopartikelformen und Größen. Neben kleinen sphärischen Nanopartikeln erkennt man in Abbildung 29 verschiedene anders

geformte Nanopartikel wie zirkulare Plättchen, regelmäßige und unregelmäßige hexagonale Plättchen und dreieckige Plättchen in unterschiedlichen Größen. Abbildung 29g zeigt, dass die sich bildenden Plättchen größenunabhängig die gleiche Dicke aufweisen. Damit muss von einem Plättchenwachstum ausschließlich in der Fläche und nicht in der Dicke ausgegangen werden.

Abbildung 30 zeigt verschieden große dreieckige Nanoplättchen in der mit grünem Licht bestrahlten Probe. Dabei zeigt Abbildung 30a die Originalaufnahme und Abbildung 30b die umrahmten Nanopartikelflächen.



*Abbildung 30: a) REM-Aufnahme von unterschiedlich großen hexagonalen und dreieckigen Nanoplättchen und b) mit zusätzlich eingezeichneten Umrissen der „resultierenden“ Flächen dreieckiger Plättchen. Die Flächen lassen sich wie im Schema oben links zusammenfügen, woraus sich eine neue Beschreibung zum Wachstum der Nanopartikel ableiten lässt.*

Hexagonale Nanoplättchen wurden hier durch die Verlängerung der langen Seiten zu ihren Schnittpunkten zu Dreiecken komplettiert. Die Flächen gleichfarbig gerahmter Nanopartikel lassen sich wie in Abbildung 30b gezeigt ineinander fügen. Dabei weisen die großen Partikel exakt die vierfache Fläche der mittelgroßen Partikel und diese wiederum exakt die vierfache Fläche der kleinen dreieckigen Nanoplättchen in der Probe auf.

Aufbauend auf den Arbeiten von Maillard *et al.*<sup>161</sup> und Lee *et al.*<sup>164</sup> und in Übereinstimmung mit den theoretischen Überlegungen aus Kapitel 3 leitet sich aus den hier gefundenen Nanopartikelformen und deren dezidierten Größen und zusätzlich aus der zunächst Rot- und zuletzt Blauverschiebung des Absorptionspeaks der Dispersion eine neue Beschreibung zum Wachstum dieser Partikel ab. Diese Evolution der Nanopartikel lässt sich in drei Abschnitte aufteilen (siehe Abbildung 31):

- I. Photochemische Generation sphärischer AgNPs durch UV-Belichtung
- II. Wachstum zirkularer Nanoplättchen durch die Belichtung mit VIS<sup>161</sup>
- III. Unter konstanter VIS-Belichtung durch auftretende Inhomogenitäten an den zirkularen Nanoplättchen induzierte Formänderung der Plättchen zu Dreiecken, welche über Hexagone zu größeren Dreiecken wachsen

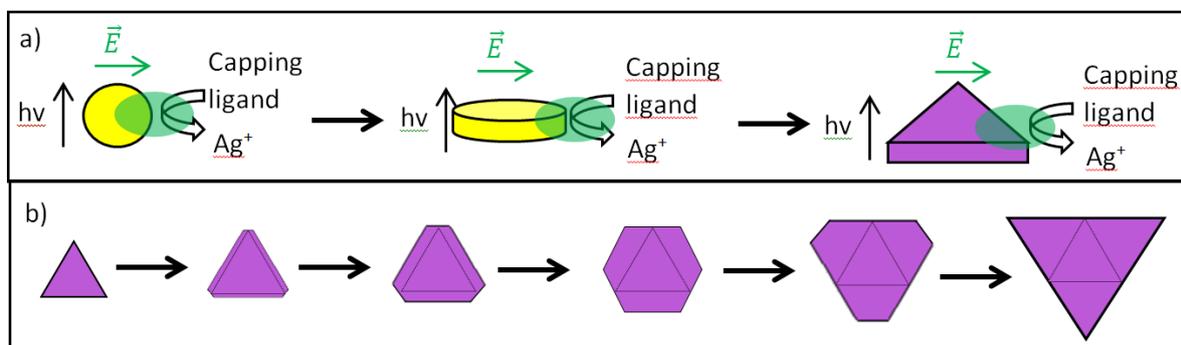
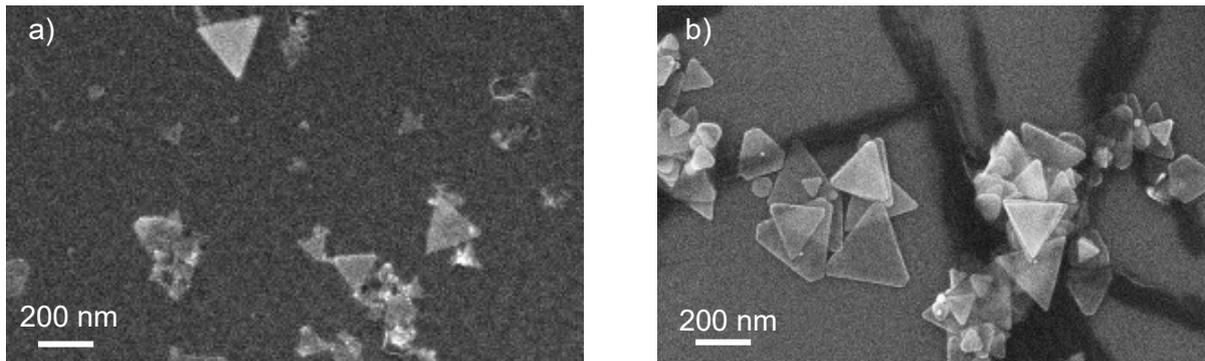


Abbildung 31: a) Evolution der Nanopartikel von Sphären zu zirkularen und anschließend zu dreieckigen Nanoplättchen. b) Die dreieckigen Plättchen wachsen zu unregelmäßigen hexagonalen Plättchen und über regelmäßige Hexagone weiter zu größeren Dreiecken.

Durch die Bestrahlung der kleinen sphärischen AgNPs mit VIS-LEDs kommt es zu einer Plasmonenanregung innerhalb der Partikel und damit zu energiereichen Positionen an der Partikeloberfläche. Diese Energie reicht aus, um adsorbierte Silberionen mithilfe des Citratstabilisators der Partikel zu reduzieren. Dabei bilden sich zirkulare Nanoplättchen.<sup>161</sup> Sobald es zu einer durch die Kinetik (Diffusion der Ionen, Reaktion mit dem Citrat) induzierten Inhomogenität am Rand dieser zirkularen Plättchen kommt, wachsen diese stark anisotrop zu dreieckigen Plättchen. Durch die Plasmonenschwingung induziert, werden Silberionen ausschließlich an den Seitenflächen dieser Dreiecke reduziert, so dass die Partikel senkrecht zu den Seitenflächen wachsen. Dadurch bilden sich zunächst unregelmäßige und anschließend regelmäßige Hexagone. Die Reduktion der Silberionen setzt sich an denselben Seitenflächen fort, so dass diese schließlich zu einer Spitze eines neu gebildeten Dreiecks herauswachsen. Die Seitenflächen dieser Dreiecke beginnen nun ihrerseits zu wachsen und erneut Hexagone und letztendlich größere Dreiecke zu bilden. Dieses Wachstum bedingt eine Größenabhängigkeit kleiner und großer Partikel (siehe Abbildung 31). In Abbildung 30 lassen sich verschieden große Dreiecke und Hexagone

finden, die eine Größenabhängigkeit entsprechend des aufgestellten Ansatzes aufweisen und sich somit ineinander fügen lassen. Da das anisotrope Wachstum in der Fläche erst durch eine Inhomogenität an den zirkularen Nanoplättchen induziert wird, lassen sich abhängig von der dann bestehenden Größe der zirkularen Plättchen unterschiedlich große (kleine) Dreiecke finden, an denen die Konvertierung zu Hexagonen etc. stattfindet. Damit erklären sich die unterschiedlichen Größen (siehe Abbildung 30b: orange, rote und schwarze Dreiecke). Abbildung 32 zeigt REM-Aufnahmen einer mit orangem Licht und einer mit rotem Licht entwickelten Probe.



*Abbildung 32: REM-Aufnahmen der gebildeten Nanopartikel nach Belichtung mit orangem Licht (a) und rotem Licht (b). Es sind große dreieckige Nanoplättchen, aber auch große unregelmäßige und regelmäßige hexagonale Nanoplättchen zu finden.*

Neben großen dreieckigen Nanoplättchen lassen sich wieder regelmäßige und unregelmäßige hexagonale Nanoplättchen finden. Zusammen mit der Blauverschiebung des Absorptionspeaks der Dispersionen im Verlauf der Entwicklung kann von derselben Nanopartikelevolution ausgegangen werden.

Insgesamt dauert die Evolution unter Beleuchtung mit orangem oder rotem Licht deutlich länger als diejenigen unter der Beleuchtung mit blauem bzw. grünem Licht. Hauptgrund hierfür ist, dass die wachsenden Nanopartikel mit zunehmender Lichtwellenlänge deutlich größer werden müssen, um eine entsprechende Oberflächen-Plasmonenresonanz der eingestrahnten Wellenlänge zu zeigen. Zunehmende Größe bedeutet bei gleicher Wachstumsrate somit eine zunehmende Zeitspanne zur Entwicklung.

#### **4.2.2 Plasm. Lichtfilter: Charakterisierung der optischen Eigenschaften**

Die hergestellten Lichtfilterschichten, bestehend aus einer PEI-Matrix und darin dispergierten sphärischen Silber-Nanopartikeln, wurden unter verschiedenen Prozessparametern entwickelt. Die Abhängigkeit der Absorptionseigenschaften der resultierenden Filter von Bestrahlungszeit, Temperatur, Silberkonzentration, Lichtintensität und Wellenlänge werden im Folgenden untersucht. Da es sich bei PEI um einen Isolator handelt, ließen sich an den im Folgenden diskutierten Proben keine REM-Aufnahmen zur Begutachtung der Nanopartikelformen durchführen. Zudem führte ein erneutes Auflösen der Schichten zur

Oxidation und damit zur Verformung und zum Auflösen der Silber-Partikel. Die Interpretation der gefundenen Absorptionsspektren und die Korrelation mit verschiedenen Nanopartikelformen basiert daher auf den in den wässrigen Dispersionen gefundenen Formen und Größen und den damit einhergehenden Spektren der Partikel.

#### **4.2.2.1 Photochemisches Nanopartikelwachstum in PEI-Schichten**

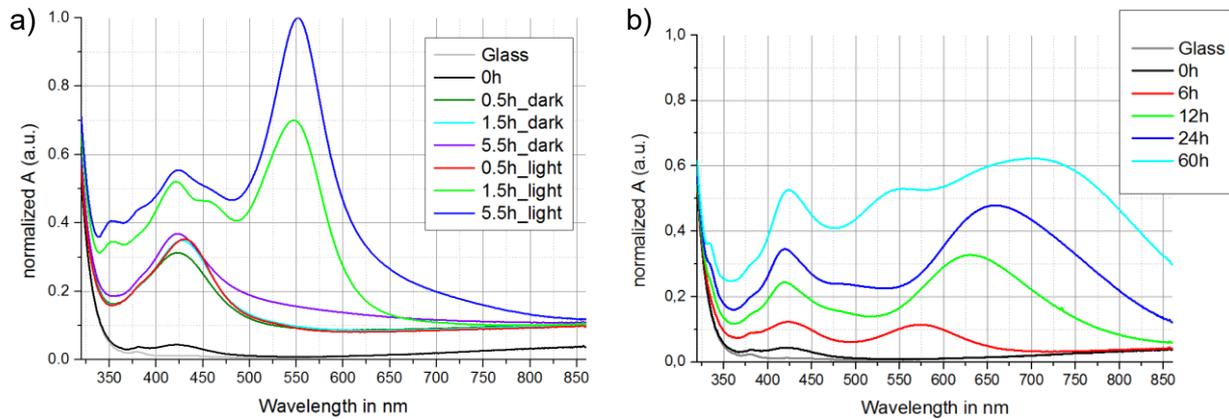
Die Bestrahlung der PEI-Schichten mit VIS-LEDs führte wie bei den wässrigen Dispersionen zu einem gerichteten Wachstum der Silber-Nanopartikel und damit zu einer Änderung der Absorptionseigenschaften der Schichten. Auch in den PEI-Schichten werden Silberionen demnach an angeregten Positionen der Nanopartikel reduziert. Allerdings wurde bei der Herstellung der Proben kein Citrat verwendet, welches in den wässrigen Dispersionen als Stabilisator und als schwaches Reduktionsmittel diente und für das gerichtete Wachstum der Nanopartikel entscheidend war. Im Falle der Polymerschichten dient das PEI als Stabilisator der Nanopartikel. Damit wird gezeigt, dass auch PEI als schwaches photoaktivierbares Reduktionsmittel fungieren kann. Der zugrundeliegende Mechanismus ist hier ähnlich demjenigen, der im vorangegangenen Kapitel mit Citrat gezeigt wurde. Im Falle des PEI sind jedoch keine Carboxylgruppen für den Effekt verantwortlich. Vielmehr bindet das PEI mit Aminogruppen an die Oberfläche der Silber-Nanopartikel. Auch diese sind nucleophil, wenngleich weniger als es Carboxylgruppen sind, und bewirken daher einen Elektronentransfer bei der Bindung an die Partikel. Dies führt zur Senkung des Fermilevels des Silbers und zur Erhöhung des Redoxpotenzials der Aminogruppen. Dadurch werden auch diese Gruppen leichter photooxidierbar. Durch die Plasmonenanregung kommt es schließlich zur Photooxidation an den angeregten Positionen und damit zur Reduktion adsorbierter Silberionen. Allerdings spielt die eingestrahlte Lichtwellenlänge eine entscheidende Rolle bei der Anregung der Silberreduktion. Die Verwendung der roten und orangen LEDs bewirkte keinerlei Änderung der Absorptionseigenschaften der PEI-Schichten. Die angeregte Plasmonenschwingung an den Partikeln war bei diesen Wellenlängen demnach nicht energiereich genug, um eine Reduktion der Silberionen bewirken zu können. Die Belichtung der Proben mit Licht geringerer Wellenlängen (wie beispielsweise den grünen oder blauen LEDs) führte hingegen zu einer deutlichen Änderung der Absorptionseigenschaften der Schichten.

#### **4.2.2.2 Abhängigkeit der Eigenschaften von der Reaktionstemperatur**

Das durch die Belichtung erzwungene Wachstum der Nanopartikel in der PEI-Schicht zeigte eine ausgeprägte Abhängigkeit von der gewählten Substrattemperatur. Exemplarisch wird dieser Temperatureinfluss bei Proben mit 5 mg/ml Silbernitrat und für die Entwicklung bei 70°C und Raumtemperatur im Detail diskutiert. Dabei werden die Belichtungen mit grünen und blauen LEDs getrennt diskutiert.

### Belichtung mit grünen LEDs

Die Proben wurden bei Raumtemperatur bzw. bei 70 °C für verschieden lange Zeitintervalle belichtet. Um zudem den reinen Temperatureinfluss auf die Proben zu untersuchen, wurden zum Vergleich Proben ohne Belichtung auf 70 °C geheizt. Abbildung 33 zeigt die Entwicklung der spektralen Eigenschaften bei 70 °C (a) und bei Raumtemperatur (b).



*Abbildung 33: Normalisierte Absorptionsspektren der lösungsbasiert hergestellten PEI Schichten mit 5 mg/ml Silbernitrat. Die verschiedenen Graphen zeigen verschiedene Zeitintervalle der reinen thermischen Behandlung bei 70 °C (a), der Beleuchtung bei 70 °C (a) und der Beleuchtung bei Raumtemperatur (b).*

Die thermische Behandlung der PEI-Schichten führte sowohl mit als auch ohne Belichtung zu einer deutlichen Änderung der spektralen Eigenschaften. Die reine thermische Behandlung führte zu einem Anwachsen eines Absorptionspeaks bei  $\approx 420$  nm (vergleiche Abbildung 33a "dark"). Dies lässt auf die temperaturbedingte Generation und das Wachstum sphärischer Silber-Nanopartikel innerhalb der Schichten schließen. Die Verschiebung zu  $\approx 420$  nm im Vergleich zu den  $\approx 400$  nm in Wasser entsteht durch die geänderte dielektrische Umgebung des PEI mit einem Brechungsindex von 1,529 gegenüber 1,33 von Wasser.

Werden die Proben bei 70 °C belichtet, kommt es ähnlich der Experimente in Wasser zu einem Anwachsen eines Absorptionspeaks bei  $\approx 550$  nm. Wie bereits in Wasser gezeigt, korreliert dieser Peak mit dreieckigen und hexagonalen Nanoplättchen (vgl. Kapitel 3.3 und Kapitel 4.2.1). Da der Peak trotz der unterschiedlichen Brechungsindizes von PEI und Wasser bei derselben Wellenlänge liegt, muss im PEI von Nanoplättchen mit geringerem Durchmesser ausgegangen werden. Zusätzlich zu diesem Peak wächst vergleichbar zu der rein thermischen Behandlung der PEI-Schichten ein zweiter Peak bei  $\approx 420$  nm, der in den wässrigen Dispersionen verschwand. Hier kann wieder auf eine thermisch bedingte Generation und ein Wachstum sphärischer Nanopartikel geschlossen werden. Als Hauptgrund für das gleichzeitige Anwachsen sphärischer Nanopartikel und Nanoplättchen wird hier ein zur wässrigen Dispersion verschobenes Gleichgewicht zwischen Ionendiffusion im PEI und der Diffusion von Silberatomen an der Partikeloberfläche vermutet.

Das Nanoplättchen-Wachstum wird durch die Diffusion der Silberionen zu und der Adsorption und Reduktion an den angeregten Positionen der Partikel induziert. Die Partikel wachsen dabei in die durch die Oberflächen-Plasmonenresonanz erzwungene Form. Es entsteht jedoch ein thermodynamisch ungünstiges Oberflächen-Volumen-Verhältnis, welchem durch die Diffusion von Silberatomen an der Oberfläche der Partikel entgegengewirkt wird. Bei Raumtemperatur behalten die stabilisierten Nanoplättchen ihre gewachsene Form für einige Monate<sup>165</sup>. Die erhöhte Temperatur bei der Behandlung der PEI-Schichten führt jedoch zu einer deutlich erhöhten Diffusionsgeschwindigkeit der Silberatome an der Oberfläche der wachsenden Partikel. Obwohl die Silberionen ausschließlich an den angeregten Positionen der Partikel reduziert werden, wird so dem Wachstum nicht-sphärischer Nanopartikelformen durch eine einflussreiche Oberflächenmigration der Atome geringfügig entgegengewirkt. Zudem können sich die sich bildenden Nanoplättchen nicht im Feld ausrichten. Damit liegen verschiedene Plättchen in einer für die Plasmonenanregung ungünstigen Orientierung, weshalb die Wachstumsrate solcher Partikel verlangsamt und damit die Reformierung der sphärischen Form begünstigt wird.

Der deutlich ausgeprägte Peak bei  $\approx 550$  nm zeigt, dass das gerichtete Nanopartikel-Wachstum durch die induzierte Oberflächen-Plasmonenresonanz gegenüber der Reformierung sphärischer Formen beschleunigt abläuft. Dennoch haben die Oberflächen-diffusion der Silberatome und die Reformierung der sphärischen Formen einen messbaren Einfluss auf die spektrale Entwicklung der PEI-Schichten. Werden die so hergestellten Proben zudem ohne Beleuchtung bei erhöhter Temperatur gehalten, kommt es im Zuge der Reformierung zur Abnahme des Peaks bei  $\approx 550$  nm und zur weiteren Zunahme bei  $\approx 420$  nm.

Unter Beleuchtung wachsen die Peaks bei  $\approx 420$  nm und  $\approx 550$  nm mit steigender Zeitspanne deutlich an. Nach 5,5 Stunden war das Maximum erreicht. Längere Zeitspannen führten zu einer gleichmäßigen Zunahme der Absorption über den gesamten gemessenen Spektralbereich. Zudem verfärbten sich die Schichten von einem hellen lila zu einem dunklen grau. Grund dafür kann die Agglomeration der Nanopartikel sein, wie sie bei sehr langen Belichtungszeitspannen auch in Wasser beobachtbar ist.<sup>86</sup>

Auch die Belichtung bei Raumtemperatur führt zu einer Änderung des Absorptionsspektrums der PEI-Schichten. Somit findet auch hier das gerichtete Nanopartikelwachstum statt (siehe Abbildung 33b). Die Diffusionsgeschwindigkeit der Silberionen innerhalb des PEI ist allerdings deutlich geringer im Vergleich zu den zuvor diskutierten  $70$  °C, weshalb der gesamte Evolutionsprozess mehr Zeit in Anspruch nimmt. Mit zunehmender Belichtungszeit beginnen erneut sphärische Nanopartikel und damit der Peak bei  $\approx 420$  nm zu wachsen. Zudem beginnt nach 6 Stunden Belichtungszeit ein zweiter Peak bei  $\approx 570$  nm zu wachsen, welcher sich nach 60 Stunden Belichtungszeit zu  $\approx 700$  nm verschiebt. Damit führt die Belichtung bei Raumtemperatur zu einem deutlich anderen

Spektrum, als die Belichtung bei 70 °C. Hauptgrund hierfür ist die bereits genannte geringe Diffusionsgeschwindigkeit der Silberionen bzw. die geringe Bildungsrate neuer Silberkeime bei Raumtemperatur innerhalb des PEI. Dadurch gibt es eine geringere Zahl an Nanopartikeln, die durch einen höheren Silberionenumsatz pro Partikel zu deutlich größeren Partikeln heranwachsen. Es bilden sich demnach einige wenige große Partikel im Vergleich zu vielen kleineren bei 70 °C. Die Evolution dieser Partikel folgt dabei der bereits diskutierten Bildung von hexagonalen und dreieckigen Plättchen (vgl. Kapitel 4.2.1). Aufgrund der geringen Zahl dieser Plättchen können diese jedoch zu deutlich größeren Flächen heranwachsen, als es bei 70 °C der Fall ist. Die Größe der Plättchen bedingt ihre Absorptionseigenschaften. Bei unter Raumtemperatur entwickelten PEI-Schichten sind diese mit denen der in den wässrigen Dispersionen unter orangem und rotem LED-Licht entwickelten Silberdreiecke vergleichbar. Daher kann von der Bildung großer dreieckiger Nanoplättchen in der PEI-Schicht ausgegangen werden (vgl. Abbildung 32).

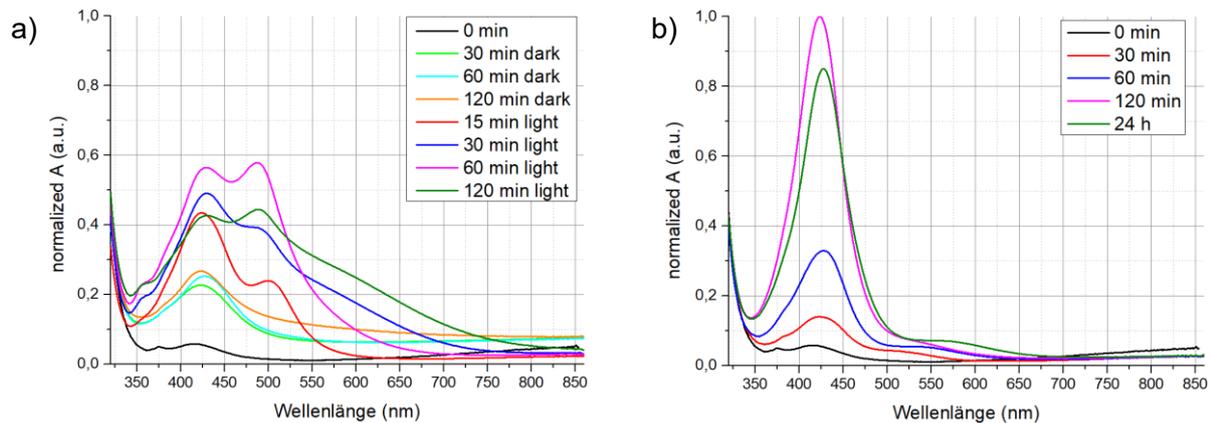
Mit zunehmender Entwicklungszeit erkennt man zudem eine wachsende Verbreiterung des Peaks bei  $\approx 700$  nm. Dies ist auf eine Vielzahl an sehr unterschiedlich großen Partikeln zurückzuführen. Hauptgrund dieser Größenvielfalt ist, dass einige Nanopartikel die Silberionen in ihrem unmittelbaren Umfeld bereits konsumiert haben und daher nicht weiterwachsen, während andere noch auf einen Ionenvorrat in ihrer Umgebung zurückgreifen und zu noch größeren Nanoplättchen heranwachsen können.

Nach 60 Stunden Belichtungszeit ist auch ein Peak bei  $\approx 550$  nm erkennbar, welcher mit der Bildung der bei 70 °C dominant wachsenden Partikelformen und Größen erklärbar ist. Längere Belichtungszeiten führen auch hier zu einer gleichmäßigen Zunahme der Absorption im gesamten gemessenen Spektralbereich, somit also zu einer Agglomeration der Nanopartikel.

#### Belichtung mit blauen LEDs

Die Proben wurden bei Raumtemperatur bzw. bei 70 °C für verschieden lange Zeitintervalle belichtet. Um zudem den reinen Temperatureinfluss auf die Proben zu untersuchen, wurden zum Vergleich Proben ohne Belichtung auf 70 °C geheizt. Die thermische Behandlung der PEI-Schichten führte auch bei diesen Proben sowohl mit als auch ohne Belichtung zu einer deutlichen Änderung der spektralen Eigenschaften. Die reine thermische Behandlung führte zu einem Anstieg eines Peaks bei  $\approx 420$  nm und wurde bereits bei der Belichtung mit grünen LEDs diskutiert. Werden die Proben bei 70 °C zusätzlich belichtet, wächst der Peak bei  $\approx 420$  nm deutlich stärker als im unbelichteten Fall. Zusätzlich wächst bereits nach 15 Minuten Belichtungszeit ein zweiter zunächst schwächerer Peak bei  $\approx 500$  nm und damit ein Peak vergleichbar zu dem in den wässrigen Dispersionen. Dieser wächst deutlich schneller als derjenige bei  $\approx 420$  nm, so dass nach 60 Minuten Belichtungszeit die Intensitäten beider Peaks vergleichbar sind. Der Peak bei  $\approx 500$  nm

korreliert mit den in den wässrigen Dispersionen gefundenen kleinen Nanoplättchen und dekaedrischen Nanopartikeln. Längere Belichtungszeiten führen zu einem Anstieg der Dispersion über das gesamte untersuchte Spektrum. Zudem ist bereits nach 120 Minuten zusätzlich ein Absinken der beiden zuvor beschriebenen Peaks erkennbar. Die Nanopartikel beginnen zu agglomerieren, weshalb einige sphärische und dekaedrische Partikel und einige Nanoplättchen nicht mehr zu ihrer spezifischen Absorption beitragen. Abbildung 34 zeigt die Entwicklung der spektralen Eigenschaften bei 70 °C (a) und bei Raumtemperatur (b).



*Abbildung 34: Normalisierte Absorptionsspektren der lösungsbasiert hergestellten PEI Schichten mit 5 mg/ml Silbernitrat. Die verschiedenen Graphen zeigen verschiedene Zeitintervalle der reinen thermischen Behandlung bei 70 °C (a), der Beleuchtung bei 70 °C (a) und der Beleuchtung bei Raumtemperatur (b).*

Bei Raumtemperatur hingegen bildet sich kaum ein Absorptionspeak bei  $\approx 500$  nm. Hier wächst vorrangig der Peak bei  $\approx 420$  nm. Nach 120 Minuten ist dieser zudem deutlich intensiver als es bei den 70 °C der Fall war. Hauptgrund hierfür ist, dass sich bei 70 °C viele Nanopartikel im Laufe ihres Wachstums verformen und somit nicht zur Absorption bei  $\approx 420$  nm beitragen. Es lässt sich dennoch auch bei Raumtemperatur ein sehr schwacher Peak bei  $\approx 500$  nm beobachten, welcher sich im Laufe der Entwicklung zu längeren Wellenlängen verschiebt. Nach 24 Stunden hat sich dieser Peak zu  $\approx 565$  nm verschoben. Sein geringfügiges Anwachsen bedeutet zudem, dass sich einige sphärische Nanopartikel auch bei Raumtemperatur während ihres Wachstums verformen. Dadurch kommt es dann auch zur leichten Abnahme des prominenten Absorptionspeaks bei  $\approx 420$  nm nach 24 Stunden Entwicklungszeit.

### 4.2.2.3 Abhängigkeit der Eigenschaften von der Silber-Konzentration

#### Belichtung mit grünen LEDs

Zur Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit der spektralen Entwicklung der PEI-Schichten unter Beleuchtung mit grünen LEDs wurden vier unterschiedliche Silberkonzentrationen innerhalb der Ausgangstinten und damit innerhalb der Schichten selbst untersucht. Tabelle 7 zeigt die untersuchten Konzentrationen innerhalb der

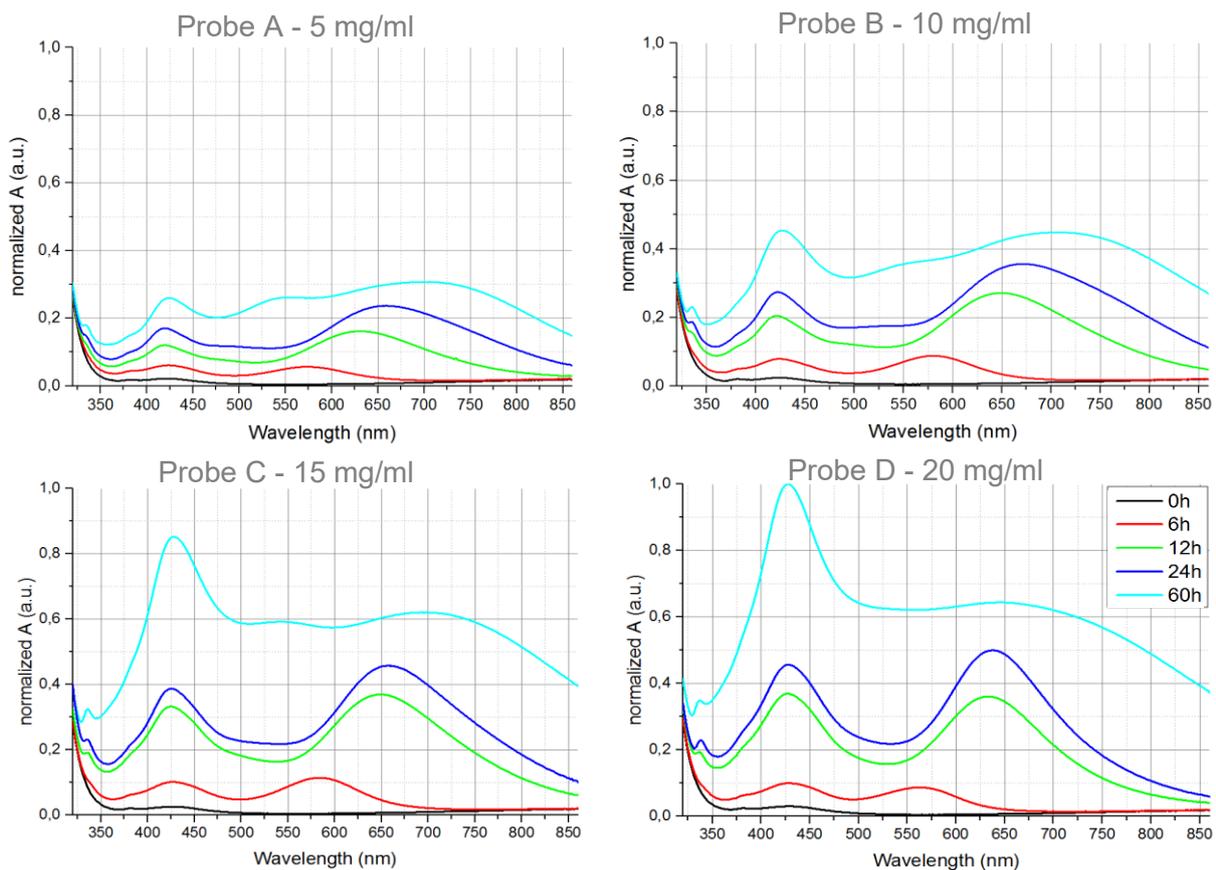
Ausgangstinten mit ihren Probenamen. Die minimale Konzentration von 5 mg/ml wurde gewählt, da Proben mit geringeren Silber-Konzentrationen weder bei der UV-Belichtung der Precursorlösung noch bei der anschließenden Belichtung der festen PEI-Schichten eine Veränderung der spektralen Eigenschaften zeigten. Die 5 mg/ml stellen demnach die geringste verwendbare Konzentration dar.

*Tabelle 7: Silberkonzentrationen der untersuchten Proben*

| Proben ID | Ag-Konzentration in der Lösung |
|-----------|--------------------------------|
| A         | 5 mg/ml                        |
| B         | 10 mg/ml                       |
| C         | 15 mg/ml                       |
| D         | 20 mg/ml                       |

### Belichtung mit grünen LEDs - Untersuchung bei Raumtemperatur

Bei Raumtemperatur zeigen die Proben trotz unterschiedlicher Konzentrationen das bereits im vorangegangenen Kapitel für 5 mg/ml diskutierte Verhalten. Abbildung 35 zeigt die normalisierten Spektren aller Proben nach der Belichtung für unterschiedliche Zeitintervalle.



*Abbildung 35: Normalisierte Absorptionsspektren der Proben A, B, C und D nach der Belichtung für verschiedene Zeitintervalle bei Raumtemperatur.*

Der Peak bei  $\approx 420$  nm steigt bei gleichem Zeitintervall mit der Konzentration. Nach 60 Stunden Belichtungsdauer zeigt die Probe A 26 % der Absorption und Probe B 46 % der Absorption von Probe D. Dieser Peak steigt also linear mit der Konzentration und deutet

damit auf proportional von der Konzentration abhängende Nanopartikelbildung und – wachstum hin. Die Probe C zeigt hingegen einen Absorptionspeak mit einer Intensität von 84 % im Vergleich zu Probe D. Diese Abweichung kann auf eine Inhomogenität der Belichtung während der Behandlung hindeuten.

Neben den  $\approx 420$  nm zeigen alle Proben nach 6 Stunden Belichtungsdauer einen weiteren Peak bei  $\approx 570$  nm, welcher sich im Laufe der Behandlung zu längeren Wellenlängen bis  $\approx 700$  nm. Das Peakmaximum liegt mit steigender Konzentration bei geringfügig geringeren Wellenlängen. Ein Grund könnte eine konzentrationsabhängig geringere Größe der wachsenden Nanopartikel sein. Je mehr Nanopartikel bei gleicher Silberkonzentration wachsen, desto weniger Silberionen stehen pro Partikel zur Verfügung und desto weniger groß können die Partikel werden. Die UV-Belichtung der Precursorlösungen könnte somit zu einer mit steigender Silber-Konzentration überproportionalen Bildung an sphärischen Nanopartikeln und damit zu einer Verschiebung des Verhältnisses zwischen Nanopartikeln und Silberionen innerhalb der Precursorlösungen führen. Damit stünden mit steigender Konzentration aufgrund des überproportionalen Anteils an Nanopartikeln weniger Silberionen pro Partikel zur Verfügung und der resultierende Absorptionspeak wäre geringfügig blauverschoben.

#### Belichtung mit grünen LEDs - Untersuchung bei 70 °C

Bei einer Belichtung der Proben bei 70 °C zeigt sich ein deutlich unterschiedliches Verhalten mit unterschiedlichen Silberkonzentrationen. In Abbildung 36 sind die Spektren der verschiedenen Proben bei verschiedenen Belichtungszeiten dargestellt. Zum Vergleich sind zudem die Spektren nach 60 Stunden Entwicklung bei Raumtemperatur eingezeichnet.

Die spektrale Entwicklung der Proben C und D ähnelt sehr der Entwicklung bei Raumtemperatur. Lediglich die Entwicklungsdauer ist reduziert, sodass sich bei hohen Silberkonzentrationen die Entwicklungszeit mit steigender Temperatur verringern, jedoch wenig Einfluss auf die Absorptionsmaxima nehmen lässt.

Probe A wurde bereits im vorangegangenen Kapitel im Detail diskutiert. Hier ist ein deutlicher Unterschied zwischen Raumtemperatur und 70 °C erkennbar. Die Probe B zeigt nach 5,5 Stunden Belichtungszeit zwei Peaks mit nahezu gleicher Intensität bei  $\approx 420$  nm und  $\approx 560$  nm. Durch die erhöhte Konzentration ist die Generationsrate an Partikeln bei den Proben B, C und D deutlich höher als bei Probe A. Die Wachstumsrate der hexagonalen und dreieckigen Nanoplättchen scheint hingegen weniger von der Konzentration beeinflusst zu werden. Dadurch nimmt die Zahl der nicht-sphärischen Partikel nicht proportional mit der Zahl sphärischer Partikel zu. Somit kommt es mit steigender Konzentration zu einer Zunahme des Peaks bei  $\approx 420$  nm im Vergleich zu  $\approx 550$  nm.

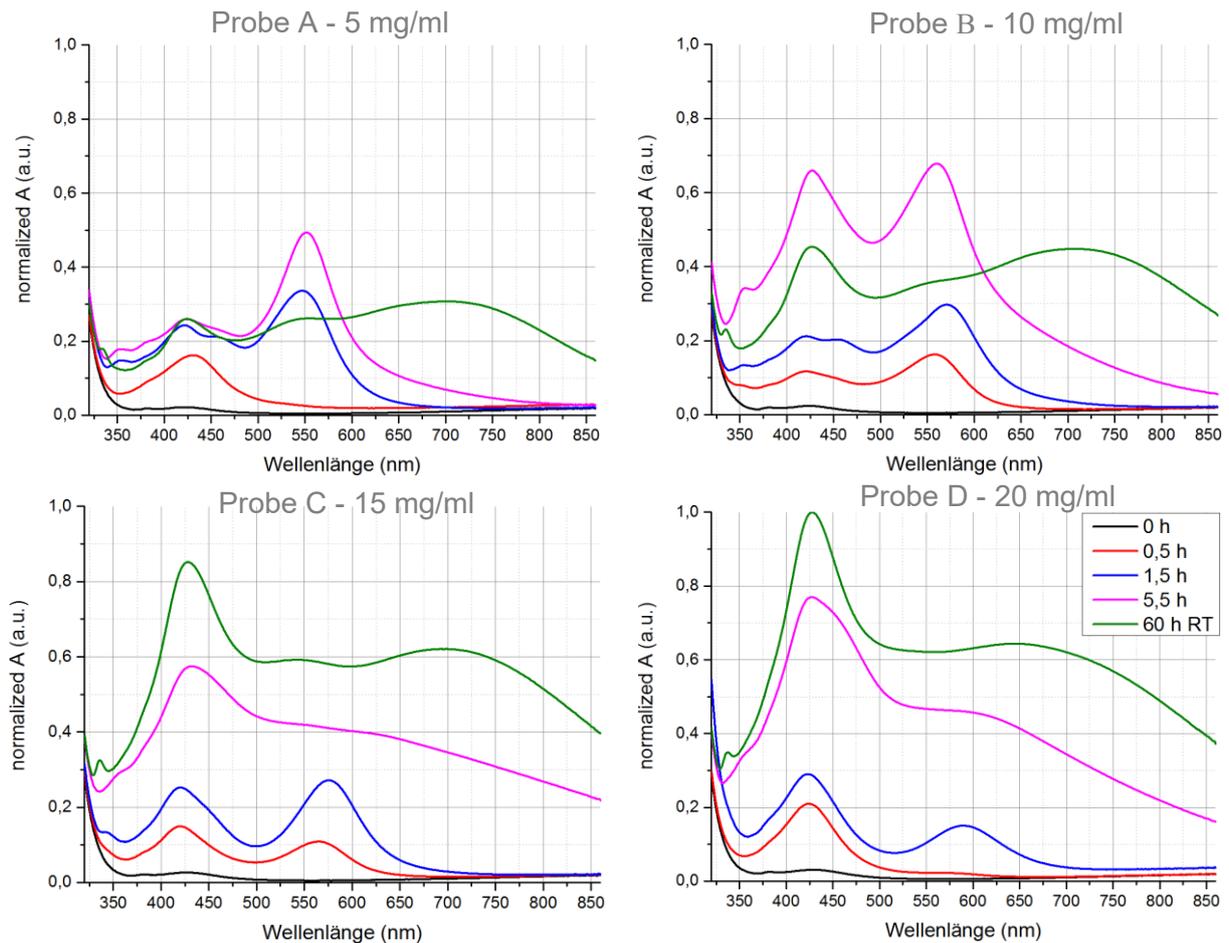


Abbildung 36: Normalisierte Absorptionsspektren der Proben A, B, C und D nach der Belichtung für verschiedene Zeitintervalle bei 70 °C. Zum Vergleich ist zudem das Spektrum der Belichtung bei Raumtemperatur für 60 Stunden eingefügt.

#### Belichtung mit blauen LEDs

Da die Konzentrationsabhängigkeit der Entwicklung der Nanopartikel unter Belichtung mit grünen LEDs bereits einen deutlichen Unterschied zwischen 5 mg/ml und höheren Konzentrationen zeigte, die höheren Konzentrationen sich qualitativ jedoch nicht voneinander unterschieden, wurden bei der Belichtung mit blauem Licht nur Silber-Konzentrationen von 5 mg/ml und 10 mg/ml untersucht. Auch hier konnte eine Konzentrationsabhängigkeit sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 70 °C beobachtet werden. Die Belichtung bei Raumtemperatur hat ähnlich zur Belichtung mit den grünen LEDs einen vergleichbaren Effekt auf die untersuchten Konzentrationen. Dieser wurde bereits im Detail im vorangegangenen Kapitel diskutiert.

Die Belichtung bei 70 °C führt bei den Proben mit 5 mg/ml zu den ebenfalls zuvor beschriebenen und diskutierten Änderungen des Absorptionsspektrums. Die Konzentrationserhöhung auf 10 mg/ml führte zunächst dazu, dass der Peak bei  $\approx 420$  nm sehr prominent zu wachsen beginnt. Nach 30 Minuten Belichtungszeit ist auch ein schwacher Peak bei  $\approx 500$  nm zu beobachten, welcher auf die Bildung der dekaedrischen

Nanopartikel zurückzuführen ist. Bereits nach 60 Minuten kommt es jedoch aufgrund der bereits hohen Silber- und Nanopartikelkonzentration zur Agglomeration der Nanopartikel und damit zu einem Anstieg der Absorption im gesamten untersuchten Spektralbereich. Dies führt zudem zu einem auch bei den Proben mit 5 mg/ml Silber beobachteten Intensitätsverlust beider Peaks bei  $\approx 420$  nm und  $\approx 500$  nm. Die maximal erreichte Intensität des Peaks bei  $\approx 500$  nm ist bei beiden untersuchten Konzentrationen gleichhoch, wenngleich die Ausbildung dieser Peakintensität bei den Proben mit 5 mg/ml die doppelte Zeit in Anspruch nahm. Abbildung 37 zeigt die aufgenommen Spektren der Proben bei Raumtemperatur (RT) und bei 70 °C.

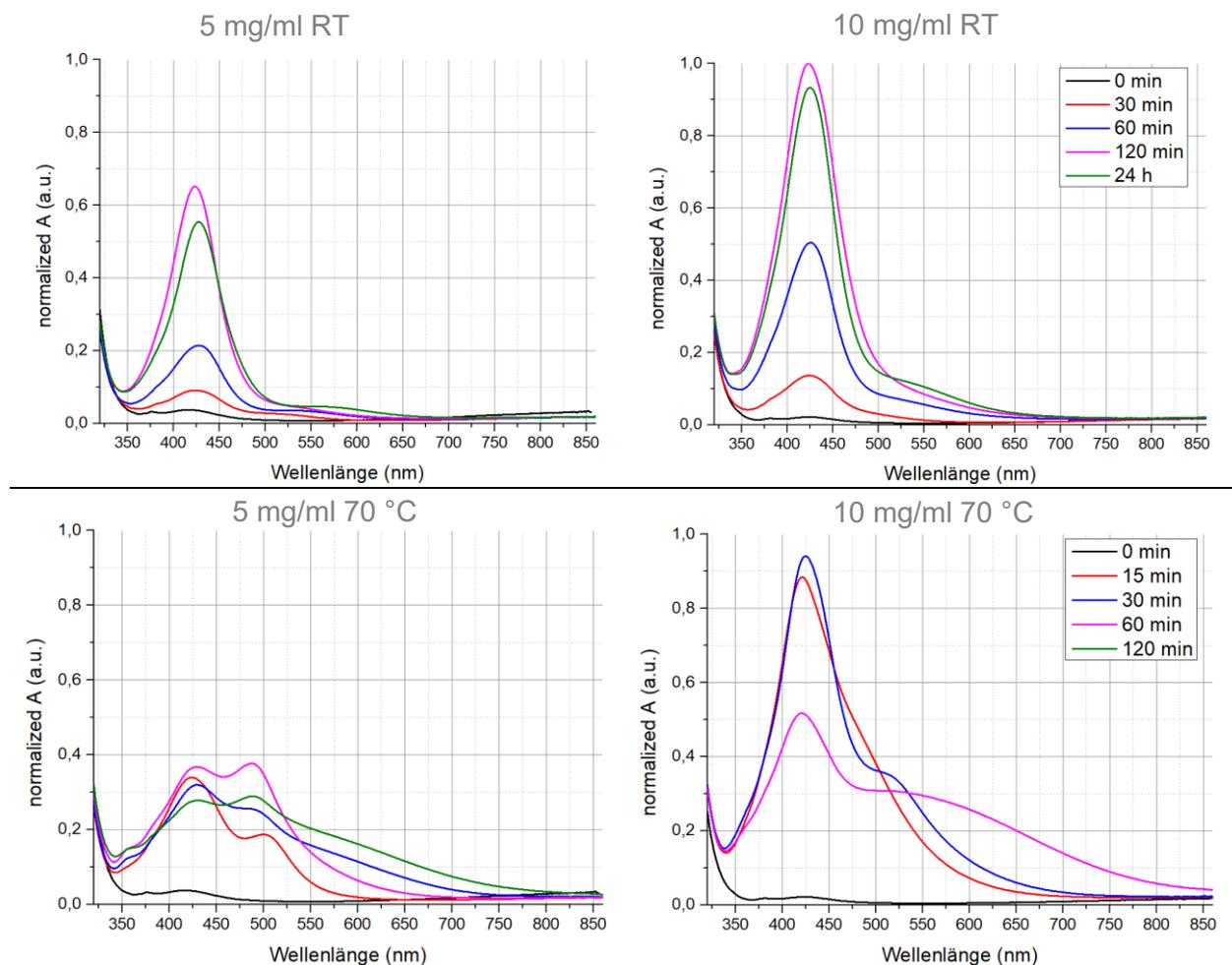


Abbildung 37: Normalisierte Absorptionsspektren der Proben mit 5 mg/ml und 10 mg/ml nach der Belichtung für verschiedene Zeitintervalle bei Raumtemperatur (RT) und bei 70 °C.

#### 4.2.2.4 Abhängigkeit der Eigenschaften von der Belichtungsintensität

Neben der Entwicklungstemperatur und der Silberkonzentration spielt die gewählte Lichtintensität für das gerichtete Partikelwachstum eine entscheidende Rolle. Da die Intensität der LEDs linear mit dem Strom ansteigt, werden zur Vereinfachung der Messbarkeit vier verschiedene Stromstärken zum Betrieb der LEDs untersucht. Die Untersuchungen wurden bei einer Belichtung mit grünem Licht, bei 70 °C und einer

Silberkonzentration von 5 mg/ml durchgeführt. Die Betriebsströme der Dioden wurden auf 0 mA, 200 mA, 400 mA, 600 mA und 800 mA eingestellt.

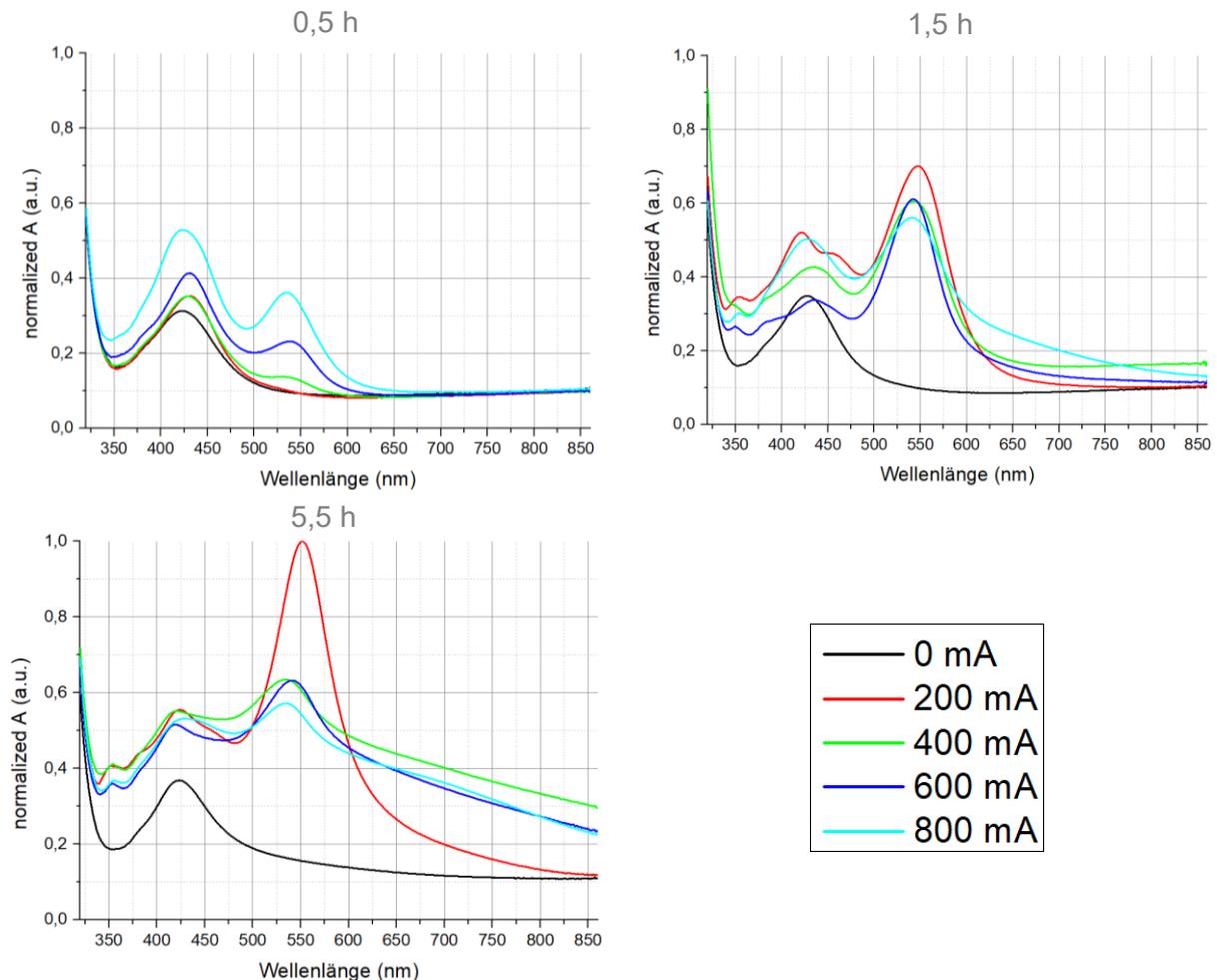


Abbildung 38: Normalisierte Absorptionsspektren nach der Belichtung mit verschiedenen Intensitäten für verschiedene Zeitintervalle bei 70 °C und einer Silberkonzentration von 5 mg/ml.

Nach 0,5 Stunden Entwicklungsdauer steigt bei allen untersuchten Intensitäten der Peak bei  $\approx 420$  nm deutlich an. Die Peakhöhe steigt dabei mit steigender Lichtintensität und legt damit eine lichtinduzierte Generation bzw. ein lichtunterstütztes Wachstum sphärischer Silber-Nanopartikel nahe. Ab 400 mA tritt bereits der Absorptionspeak bei  $\approx 535$  nm auf. Nach 1,5 Stunden Belichtungsdauer wird dieser auch bei 200 mA deutlich sichtbar. Dabei ist er bereits der intensivste Peak des Spektrums, wenngleich auch der Peak bei  $\approx 420$  nm weiter anwuchs. Auch bei den Intensitäten ab 400 mA ist der Peak bei  $\approx 535$  nm weiter angewachsen und ist nun intensiver als der entsprechende Peak bei  $\approx 420$  nm. Dabei ist der Peak bei  $\approx 535$  nm bei den Intensitäten mit 400 mA, 600 mA und 800 mA Steuerstrom zu geringeren Wellenlängen verschoben, als es bei den 200 mA mit  $\approx 550$  nm der Fall ist. Die hohen Lichtintensitäten führen demnach zu geringfügig anderen Nanopartikelformen, als es geringere Lichtintensitäten tun. Ein Grund hierfür ist die Energieschwelle zur Reduzierung von Silberionen an den angeregten Positionen der Nanopartikel. Bei geringen

Lichtintensitäten wird diese nur an sehr kleinen Bereichen der Nanopartikel überschritten und Silberionen demnach nur an genau bestimmten Positionen reduziert. In der direkten Umgebung dieser Positionen nimmt die Energie der angeregten Plasmonenwolke ab und die Energieschwelle wird damit nicht überschritten. Wird jedoch die Lichtintensität erhöht, steigt die Energie an den angeregten Positionen und damit auch die Energie in der direkten Umgebung dieser. Die Schwelle zur Silberionenreduktion wird dabei überschritten und die Ionen damit in einem größeren Bereich an den Partikeln reduziert. Die sich bildenden Formen der durch hohe Lichtintensität angeregten, wachsenden Partikel weichen daher zwangsläufig von denen ab, die mit geringer Lichtintensität angeregt wurden.

Zusätzlich zur Verschiebung des Peaks nimmt bereits nach 1,5 Stunden Belichtungszeit die Intensität aller Peaks mit steigender Lichtintensität ab. Dafür steigt die Absorption im gesamten langwelligen Spektralbereich  $> 550$  nm mit zunehmender Lichtintensität an. Auch hier wird eine größere Vielfalt der Nanopartikelformen durch die weniger lokalisierte Überschreitung der Energieschwelle zur Reduktion der Silberionen deutlich.

Nach 5,5 Stunden Belichtungsdauer ist das bereits beschriebene Verhalten noch deutlicher zu erkennen. Der Peak bei  $\approx 550$  nm bei der entwickelten Probe mit 200 mA Steuerstrom ist deutlich gegenüber den Peaks der mit höheren Steuerströmen entwickelten Proben angewachsen. Zudem ist auch der unspezifische Absorptionsbereich bei Wellenlängen  $> 550$  nm für die höheren Lichtintensitäten weiter angewachsen.

Insgesamt zeigt sich bei geringen Lichtintensitäten ein dominanter Peak bei  $\approx 550$  nm. Je höher die gewählten Lichtintensitäten, desto mehr steigt die Absorption im gesamten betrachteten Spektralbereich. Dies ist auf die Entstehung zahlreicher verschiedener Nanopartikelformen durch das an den Partikeln weniger lokalisierte Überschreiten der Energieschwelle zur Reduktion der Silberionen zurückzuführen. Zur Entwicklung spezifischer Lichtfilterschichten sollte daher eine maximale Steuerspannung von 200 mA für die verwendeten LEDs genutzt werden.

#### **4.2.2.5 Zusammenfassung**

Neben Citrat ist auch reines PEI als Stabilisator in der Lage, Silberionen durch eine durch die Oberflächen-Plasmonenresonanz hervorgerufene lokale Erhöhung der Energie zu reduzieren und damit das gerichtete Wachstum von Silber-Nanopartikeln zu induzieren.

Die spektrale Entwicklung der mit Silber dotierten PEI-Proben hängt neben der Lichtwellenlänge sehr stark von der gewählten Substrattemperatur, von der gewählten Silberkonzentration und der gewählten Belichtungsintensität ab. Dabei zeigt sich bei geringen Silberkonzentrationen ein großer Einfluss der Temperatur. Die erhöhte Generationsrate von Silber-Nanopartikeln und die erhöhte Diffusionsgeschwindigkeit bei Temperaturen um  $70$  °C lassen eine ähnliche spektrale Entwicklung der Schichten zu, wie wässrige Dispersionen mit Citrat als Stabilisator unter gleichen Belichtungsbedingungen

zeigen. Insbesondere ändert sich das Absorptionsverhalten wellenlängenabhängig so, dass selektiv das eingestrahlte Licht absorbiert wird. Die Belichtung bei Raumtemperatur führt hingegen wellenlängenabhängig zu deutlich anderen Spektren. Bei einer Erhöhung der Silberkonzentration nimmt der Einfluss der Temperatur auf die spektrale Entwicklung immer mehr ab, bis er bei 15 mg/ml bis 20 mg/ml fast verschwindet. Den größten Einfluss und die ausgeprägtesten Peaks wurden bei Konzentrationen von 5 mg/ml sowohl für die Entwicklung mit grünen LEDs als auch für die Entwicklung mit blauen LEDs festgestellt.

Die Untersuchung verschiedener Lichtintensitäten zeigte, dass hohe Lichtintensitäten zu einem Anstieg der Absorption im gesamten betrachteten Spektralbereich führen. Dies ist auf den größeren Bereich an den Nanopartikeln zurückzuführen, an dem die Energieschwelle zur Reduktion der Silberionen überschritten wird. Daher wachsen die Partikel weniger gerichtet, als es die Partikel tun, die mit geringen Lichtintensitäten entwickelt werden.

Um die Absorptionsspektren der hier untersuchten PEI-Schichten mit infiltrierten Silber-Nanopartikeln gezielt durch die Bestrahlung mit Licht einstellen zu können und damit diese plasmonischen Lichtfilter insbesondere als Emissionsfilter in Fluoreszenzanalyse-Chips einsetzen zu können, sind folgende Bedingungen zu erfüllen:

1. Die verwendete Silberkonzentration der Precursurlösungen sollte zwischen 5 mg/ml und 10 mg/ml liegen.
2. Die Precursurlösungen sind mit UV-Licht vorzubehandeln, um sphärische Silber-Nanopartikel als Wachstumskeime für das spätere, in den Schichten ablaufende, gerichtete Wachstum der Partikel zu erzeugen.
3. Der Steuerstrom, der zur Entwicklung genutzten zwei High-Power-LEDs sollte 200 mA nicht überschreiten, da die andernfalls zu hohe Lichtintensität weniger spezifische Absorptionspeaks bewirkt.
4. Die Entwicklungstemperatur sollte 70 °C betragen, da sich bei dieser Temperatur die Spektren der Schichten so ändern, dass sie das eingestrahlte Licht absorbieren.

Im Einsatz als Emissionsfilter in einem Fluoreszenzlichtdetektor lassen sich die Absorptionseigenschaften der entwickelten plasmonischen Filter durch das eingestrahlte Anregungslicht der Fluoreszenzanregung so einstellen, dass das Anregungslicht absorbiert werden und das angeregte Fluoreszenzlicht selektiv transmittiert und detektiert werden kann. Aufgrund der verhältnismäßig flachen Flankenverläufe der sich bildenden Absorptionspeaks sind jedoch ausschließlich Fluoreszenzfarbstoffe mit einer Stokes-Verschiebung von > 50 nm mit den Filtern und damit mit dem Fluoreszenzdetektor messbar. Fluoreszenzfarbstoffe mit geringeren Stokes-Verschiebungen können mit den entwickelten Filtern nicht vermessen werden. Hier werden dann hybrid integrierbare Filter, wie z.B. Polarisationsfilter, eingesetzt.

## 5 Herstellung und Charakterisierung der Photodioden

Zur Herstellung der funktionalen Schichten der Photodiode wird der Tintenstrahldruck verwendet. In diesem Kapitel erfolgt die Beschreibung der Prozessparameter und Oberflächenbehandlungen zur Herstellung von Einzelschichten, die hinsichtlich ihrer Homogenität und Schichtdicke optimiert werden. Nach der Parameteroptimierung zur Herstellung jeder Einzelschicht erfolgt eine Zusammenfassung zum Aufbau der Photodioden und anschließend deren Charakterisierung.

### 5.1 Optimierung der lösungsbasierten Prozessierung der Photodiode

Nachdem der plasmonische Lichtfilter entwickelt und aufgetragen ist, muss ein optimierter Diodenschichtstapel auf diesen aufgebracht werden. Die Optimierung der notwendigen Prozessparameter wird im Folgenden diskutiert.

#### 5.1.1 Tintenstrahldruck der Kathode

Zur Untersuchung der Leistungsfähigkeit der Photodioden werden homogene, vorstrukturierte ITO-Elektroden verwendet. Diese weisen eine homogene Oberfläche und eine definierte Leitfähigkeit von  $5000 \text{ Scm}^{-1}$  auf. Um diese kostenintensive Elektrode, die mittels Lithographie und PVD-Prozessen hergestellt wurde, zu ersetzen, wird in dieser Arbeit ein neuer Ansatz verfolgt. Dazu wird eine transparente, elektrisch leitfähige Schicht aus PEDOT:PSS verdruckt, die in Kombination mit einer ZnO:Al-PEI Schicht die Kathode der Photodioden bildet. Trotz der geringeren elektrischen Leitfähigkeiten von typischerweise  $500 \text{ Scm}^{-1}$  lassen sich Elektroden so flexibel und kompatibel mit Polymersubstraten (Temp.  $\leq 150^\circ\text{C}$ ) lösungsbasiert herstellen.

Als Tinte wurde die PEDOT:PSS HY Formulierung (Clevios™ HY E, Heraeus) verwendet. Diese spezielle Dispersion beinhaltet neben dem transparenten, elektrisch leitfähigen Polymer PEDOT:PSS zusätzlich  $20 \mu\text{m}$  lange Nanodrähte aus Silber, wodurch die intrinsische elektrische Leitfähigkeit der gedruckten Schichten gesteigert wird. Die Dispersion ist wasser- und ethanolbasiert, weshalb die Tinte für einen reproduzierbaren Druckvorgang nicht geheizt werden darf, um ein Verstopfen der Düsen zu verhindern. Vor dem eigentlichen Druckvorgang erfolgte eine Reinigung der Glassubstratoberflächen von Partikeln und organischen Ablagerungen im Ultraschallbad und anschließend durch Spülen und Wischen mit Isopropanol. Durch diese Behandlung mit Isopropanol wurde gleichzeitig die Oberflächenenergie der Substrate für den folgenden Druckprozess eingestellt, so dass reproduzierbare Benetzungseigenschaften erreicht werden konnten. Die PEDOT:PSS HY Tinte wurde anschließend mit dem Unijet Drucksystem unter Verwendung von Dimatix DMC Druckköpfen aufgedruckt. Das Tropfenvolumen beträgt bei diesen Druckköpfen  $10 \text{ pl}$ .

Vor der Schichtdickenmessung wurden die Schichten bei 150 °C für 10 Minuten getrocknet, so dass das Lösungsmittel aus der Schicht verdampft wurde. Abbildung 39 zeigt die Weißlichtinterferometermessungen an den gedruckten Schichten. Mit Einzeltropfen konnte auf dem gereinigten Substrat ein Tropfendurchmesser von 100 µm erzielt werden. Zudem zeigen die Tropfen einen markanten Kaffering-Effekt, d.h. einen Materialtransport während des Trocknens, der zu einer Erhöhung der Schichtdicke am Rand der Tropfen führt. Die Einzeltropfen hatten eine mittlere Schichtdicke von 25 nm. Der Druck von einzelnen Bahnen mit einem Tropfenabstand von 40 µm führte zu homogenen PEDOT:PSS-Bahnen mit einer Breite von 100 µm und einer Höhe von 60 nm. PEDOT:PSS-Pads, die mit einem Tropfenabstand von 40 µm gedruckt wurden, zeigten eine geschlossene Schicht mit einer mittleren Schichtdicke von  $\approx 70$  nm.

Geringfügige Schwankungen der Schichtdicke von wenigen Nanometern innerhalb der Schicht sind auf das Trockenverhalten der Tinte zurückzuführen. Da der Längenbereich, auf dem diese Schwankungen auftreten, im Millimeterbereich liegt, wird die Schichtdicke als homogen angenommen und die Schichtdickenvarianz für die folgenden Druckschritte und die Leistung der Diode als unkritisch angesehen.

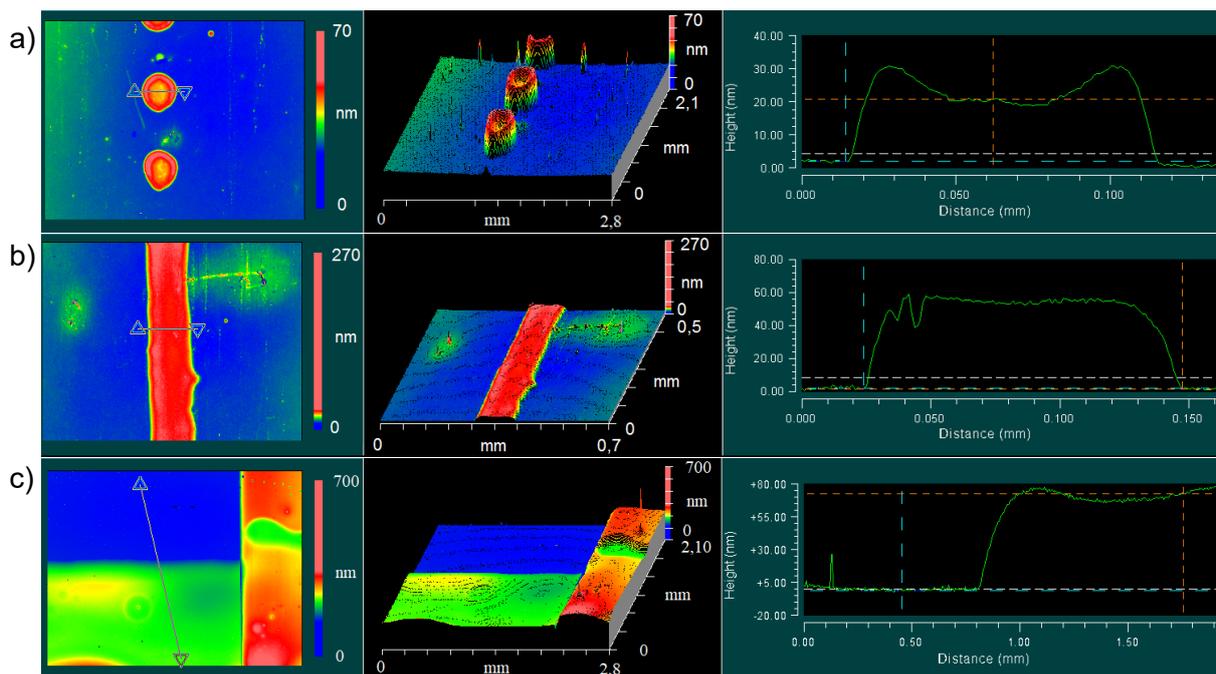


Abbildung 39: Weißlichtinterferometermessung des gedruckten PEDOT:PSS HY

(a) Einzeltropfen, mit einer mittleren Dicke von ca. 25 nm

(b) Linien, mit einer mittleren Dicke von ca. 60 nm

(c) Schichten auf vorstrukturiertem ITO (rechter Bildbereich) und Glas mit einer mittleren Dicke von ca. 70 nm

Die thermische Behandlung der PEDOT:PSS-Schichten führt zu einer Separierung beider Materialien in eine PEDOT-Grundsicht und eine wenige Nanometer dicke

PSS-reiche Deckschicht. Die nun reine PEDOT-Schicht ist hochleitfähig und unlöslich in den im weiteren Verlauf verwendeten Lösungsmitteln und damit stabil gegenüber den folgenden Druckschritten.<sup>166</sup> Die PSS-reiche Deckschicht bleibt hingegen löslich und wirkt zudem als Isolator im Schichtstapel. Der damit erhöhte Serienwiderstand der Dioden reduziert deren erzielbare Leistungsparameter deutlich. Die PSS-reiche Deckschicht muss somit vor dem folgenden Druckschritt entfernt werden. Zur Entfernung wird die gedruckte und getrocknete PEDOT:PSS HY Elektrode mit Isopropanol gespült. Die PSS-reiche Deckschicht wird durch das Lösungsmittel gelöst und fortgewaschen, die getrocknete PEDOT-Schicht ist hingegen unlöslich und bleibt auf dem Substrat haften. Ein erneuter Trockenschritt entfernt die Isopropanolreste von der Oberfläche. Abbildung 40 zeigt diesem Vorgang schematisch.

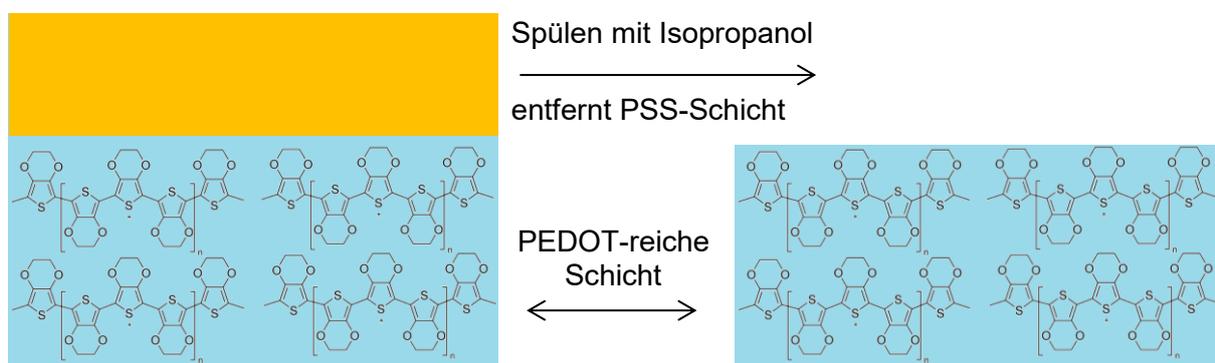


Abbildung 40: Schema zur Entfernung der isolierenden PSS-Schicht von der hochleitfähigen PEDOT-Schicht durch Spülen mit Isopropanol. Damit wird eine Isolierschicht aus dem Schichtstapel entfernt.

Nach dem Spülvorgang wurde die Schichtdicke der gedruckten PEDOT:PSS HY – Schicht erneut gemessen (vgl. Abbildung 41).

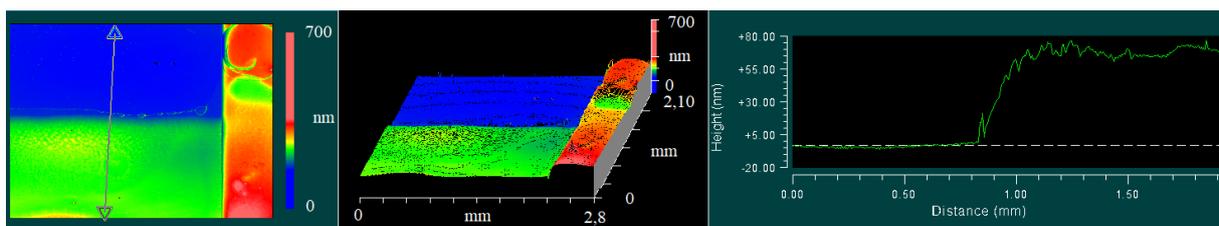
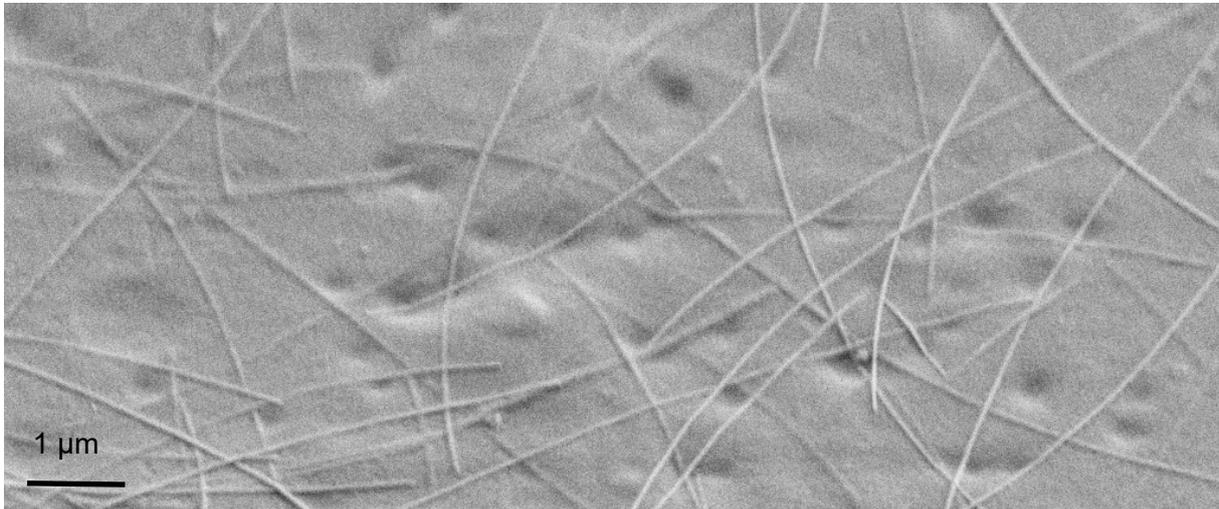


Abbildung 41: Weißlichtinterferometermessung der mit Isopropanol gespülten PEDOT:PSS HY-Schichten auf vorstrukturiertem ITO (rechter Bildbereich) und Glas.

Dabei zeigt sich, dass die Schichtdicke durch den Spülvorgang weiter homogenisiert wurde, die Rauigkeit der Schicht jedoch geringfügig zunahm. Damit wurde die Elektrode hinsichtlich beider Parameter optimiert, da eine erhöhte Rauigkeit durch die damit verbundene größere Kontaktfläche zur aktiven Schicht zu einer erhöhten Transferrate von Ladungsträgern und damit zur Erhöhung der Photostromdichten führt.<sup>167</sup>

Typische elektrische Leitfähigkeiten reiner PEDOT:PSS-Schichten liegen im Bereich von  $500 \text{ Scm}^{-1}$ . Um diese als Elektroden verwenden zu können, müssen sie daher in

Kombination mit leitfähigeren Materialien wie gedruckten Silberleitbahnen verwendet werden. Die hier verwendete PEDOT:PSS HY Tinte beinhaltet Silber-Nanodrähte zur intrinsischen Erhöhung der Leitfähigkeit. Diese bilden ein Gitternetz innerhalb der getrockneten PEDOT-Schicht, so dass sich Stromleitpfade entlang dieser Drähte durch die Schicht ziehen (siehe Abbildung 42).



*Abbildung 42: REM-Aufnahme der gedruckten PEDOT:PSS HY Schicht mit überlappenden Silbernanodrähten. Diese bilden ein Netzwerk innerhalb der Schicht, wodurch sich die elektrische Leitfähigkeit deutlich steigern lässt.*

Dadurch wird die elektrische Leitfähigkeit der Schichten deutlich gegenüber solchen ohne Silberdrähte erhöht. Sie liegt mit  $3000 \text{ Scm}^{-1}$  geringfügig unter der von ITO. Der reale Widerstand der Elektrode kann durch einen Mehrfachdruck über die Schichtdicke verringert werden.

### **5.1.2 Tintenstrahldruck der Anpassungsschicht**

Zur Herstellung effektiver Anpassungsschichten wurden drei Ansätze verfolgt.

- (a) Druck einer bereits in der Literatur beschriebenen PEI-Schicht.
- (b) Druck einer kommerziellen ZnO:Al-Nanopartikeldispersion.
- (c) Druck einer neu entwickelten Mischschicht aus ZnO:Al und PEI.

Bei PEI handelt es sich um einen Isolator. Die Schicht darf daher eine Dicke von 10 nm nicht überschreiten, da ein Tunneln der Ladungsträger durch die Schicht bei höheren Dicken unwahrscheinlich wird und sich die Diodenleistung verringert. PEI bewirkt durch das Anordnen der im Material vorhandenen Dipole an der bedruckten Oberfläche eine Bandverbiegung und damit eine Verringerung der Austrittsarbeit der Elektrode. In der Literatur sind damit Austrittsarbeiten von 3,2 eV (UPS-Messung) auf PEDOT bzw. auf ITO erzielt worden<sup>168</sup>. Die PEI-Schichten wurden aus einer 1 Gew%-Lösung in Ethanol mit einem Tropfenabstand von 80 µm aufgedruckt und anschließend für 10 Minuten bei 120 °C im Ofen

getrocknet. Dabei konnte unabhängig von den gewählten Druckparametern ein starker Kaffeering-Effekt beobachtet werden (siehe Abbildung 43). Die Schichtdicke im Inneren der Bahnen wurde durch die gewählte Auflösung im Bereich um 15 – 20 nm eingestellt.

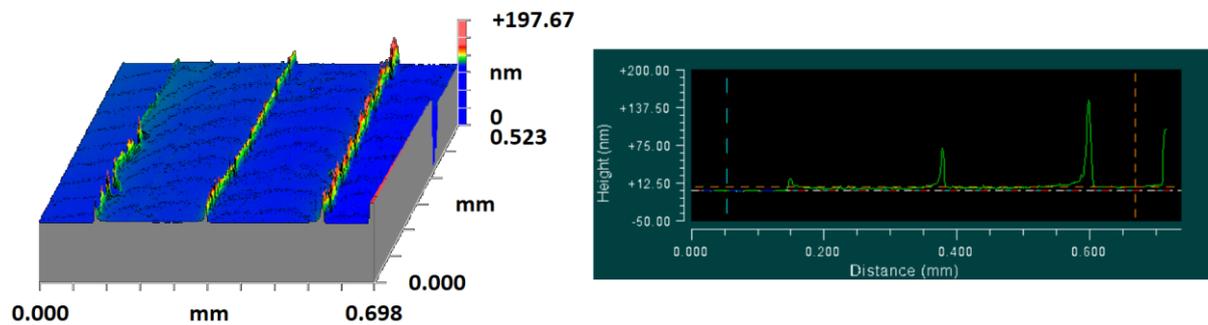


Abbildung 43: Weißlichtinterferometermessung der gedruckten PEI-Schichten auf Glas. Es bilden sich ca. 15 – 20 nm dicke Schichten mit sehr hohen Seitenrändern (Kaffeering-Effekt)

Die kommerziell erhältliche ZnO:Al-Dispersion (Nanograde N-21X-Slot) weist bereits eine intrinsische elektrische Leitfähigkeit auf und kann damit in Schichtdicken über den für das PEI nötigen 10 nm verdrückt werden. Durch die Dotierung liegt die Leitfähigkeit zudem über der von reinem ZnO und erweitert daher zusätzlich das mögliche Prozessfenster. Als kommerzielle Tinte hat sie zudem Vorteile in der Verarbeitbarkeit durch optimierte Druck- und Filmbildungseigenschaften. Laut Datenblatt besitzt ZnO:Al eine theoretische Austrittsarbeit von 3,9 eV und liegt damit unter der von reinem ZnO.<sup>168</sup> Dieser Wert liegt zudem unterhalb der Werte typischerweise verwendeter Elektrodenmaterialien wie Aluminium (4,2 eV), Silber (4,3 eV), ITO (4,7 eV) und PEDOT:PSS (5 eV) und erhöht die Transferrate von Ladungsträgern zur Kathode deutlich. Abbildung 44 zeigt tintenstrahlgedruckte ZnO:Al-Schicht auf einem gereinigten Glas-Substrat nach einer Temperaturbehandlung bei 120°C für 10 Minuten.

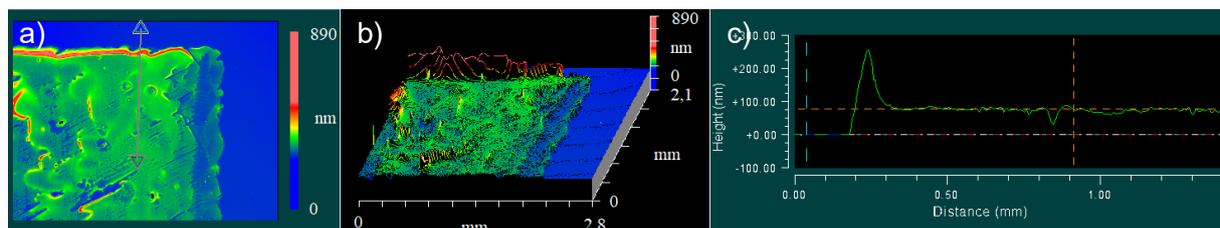


Abbildung 44: Tintenstrahlgedruckte ZnO:Al-Schicht auf Glas in 2D (a), 3D (b) und Höhenprofil entlang der Messlinie in der 2D-Ansicht (c).

Zur Funktionalisierung einer mit der Tinte hergestellten ZnO:Al-Schicht sind mindestens 100°C nötig, wodurch sich das Material zur Verarbeitung auf Polymersubstraten eignet. Mit steigenden Funktionalisierungstemperaturen lässt sich die intrinsische Leitfähigkeit der Schicht zusätzlich erhöhen.

Bei dem verwendeten Tropfenabstand von 35  $\mu\text{m}$  bildet sich eine sehr inhomogene Schicht mit einer Dicke von  $\approx 85$  nm. Die Tinte ist ethanolbasiert und trocknet aufgrund des

Siedepunkts von 78°C schnell. Eine Erhöhung der Oberflächenenergie des Substrats führt zu einem stärkeren Verlaufen der Tinte auf dem Substrat.<sup>169</sup> Unter Ausnutzung der schnellen Trocknung der Tinte kann damit eine erhöhte Schichthomogenität eingestellt werden. Die Substrate wurden daher vor dem Drucken mit einem Argonplasma bei 100W für 30 Sekunden behandelt. Zur Einstellung der Schichtdicke wurden zwei Schichten mit einem Tropfenabstand von 40 µm und 60 µm gedruckt. Abbildung 45 zeigt die Weißlichtinterferometermessungen beider Schichten und die Messung einer Mischschicht aus ZnO:Al-PEI.

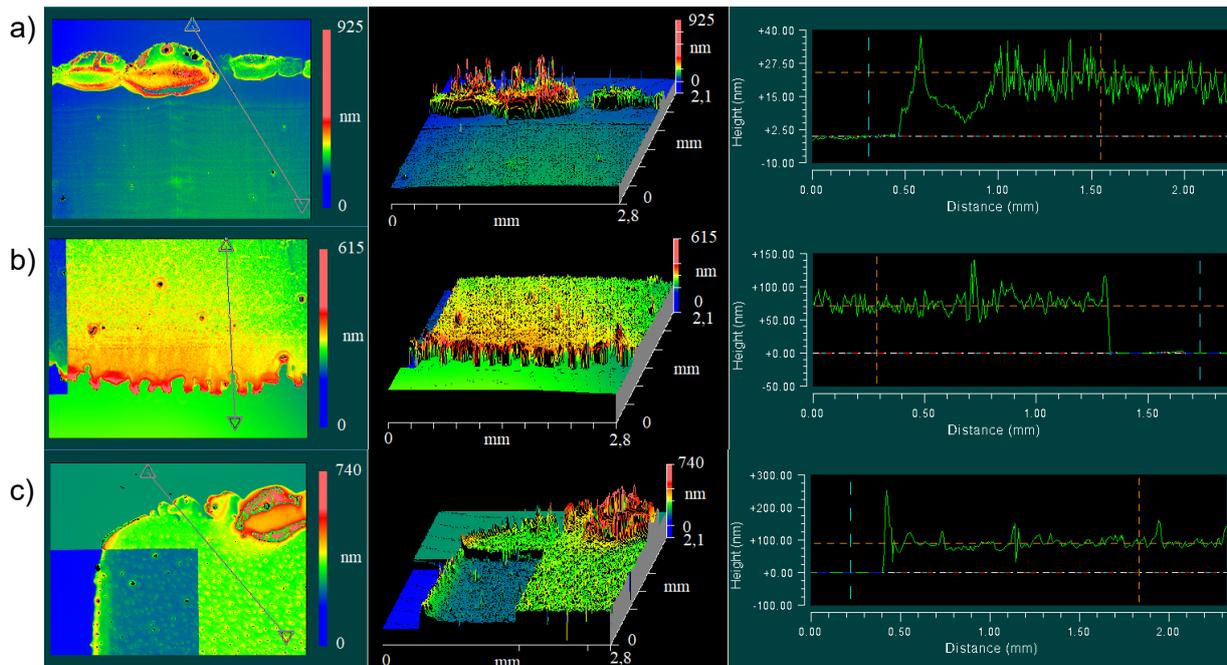


Abbildung 45: Schichten auf Glas aus ZnO:Al mit 60 µm (a) und 40 µm (b) Tropfenabstand und aus ZnO:Al-PEI mit einem Tropfenabstand von 40 µm (c). Links sind die 2D-, in der Mitte die 3D-Darstellungen und rechts das Höhenprofil entlang der Messlinie im 2D-Bild.

Der Tropfenabstand von 60 µm führt zu einer Schichtdicke von  $\approx 30$  nm. Dabei bilden sich an den Randbereichen der Schicht Materialagglomerationen mit einer Dicke von bis zu 900 nm. Da die Schicht in einer größeren Fläche verdruckt wird als die darunterliegende PEDOT:PSS-Elektrode, haben die Randbereiche keinen Einfluss auf die Diode, da sie außerhalb der aktiven Diodenfläche liegen. Der Tropfenabstand von 40 µm führte zu einer Schichtdicke von  $\approx 70$  nm. Zudem ist die Schicht sehr homogen. Auch hier zeigen sich Materialagglomerationen am Randbereich, die jedoch geringer ausfallen, als bei 60 µm Tropfenabstand. Die Reproduzierbarkeit der Schichtdicke ist bei einem Tropfenabstand von 40 µm höher als bei 60 µm und daher für die Herstellung der Dioden geeignet.

Die intrinsische Austrittsarbeit der ZnO:Al-Schicht kann durch die Kombination mit PEI weiter gesenkt werden. Da Schichtdicken von weniger als 10 nm jedoch nicht reproduzierbar mit dem Tintenstrahldrucker realisiert werden konnten, wurde die Verwendung eines Zweischichtstapels aus ZnO:Al und PEI ausgeschlossen. Stattdessen wurde eine neuartige Schicht als Mischung aus ZnO:Al und PEI entwickelt. Dazu wurde PEI

im Massenverhältnis von 1:19 PEI:ZnO:Al in der kommerziellen Tinte gelöst. Aufgrund der geringen Konzentration des PEI bildet es eine dünne Hülle um die ZnO:Al-Nanopartikel, die zur Senkung der Austrittsarbeit, jedoch nicht zur Verringerung der Leitfähigkeit führt. Zudem werden die Druck- und Filmbildungseigenschaften der Tinte erhalten, so dass die gleichen Prozessparameter wie bei der reinen ZnO:Al-Tinte angewandt werden können. Auch diese Schichten wurden bei 120 °C für 10 Minuten funktionalisiert. Zur Bestätigung der Umlagerung der Nanopartikel mit PEI wurden REM-Aufnahmen einer funktionalisierten ZnO:Al-Schicht und einer ZnO:Al-PEI-Schicht angefertigt (vgl. Abbildung 46).

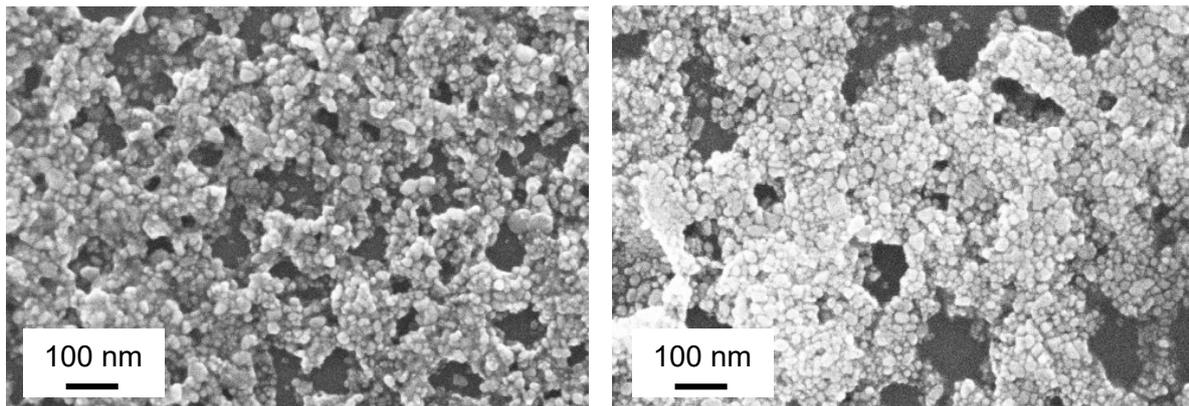


Abbildung 46: REM-Aufnahmen einer ZnO:Al-Schicht (links) und der neu entwickelten ZnO:Al-PEI Schicht (rechts).

Sowohl bei der ZnO:Al-Schicht als auch bei der ZnO:Al-PEI-Schicht lassen sich die einzelnen Nanopartikel erkennen. Das ZnO:Al-PEI zeigt geringe Aufladungseffekte und damit ein höheres Sekundärelektronensignal, was auf das PEI als isolierende Hülle der Nanopartikel hindeutet.

Zur Überprüfung der Austrittsarbeiten und der elektrischen Leitfähigkeiten wurden an allen gedruckten Schichten UPS-Messungen und Vier-Spitzen-Messungen nach van-der-Pauw durchgeführt. Tabelle 8 zeigt die Ergebnisse dieser Messungen.

Tabelle 8: Gemessene Austrittsarbeiten und elektrische Leitfähigkeiten der zur Herstellung der Dioden verwendeten Elektrodenmaterialien und Anpassungsschichten.

| Material      | Austrittsarbeit (UPS) | el. Leitfähigkeit                         | Schichtdicke |
|---------------|-----------------------|---|--------------|
| PEDOT:PSS HY  | 4,9 eV                | 3000 Scm <sup>-1</sup>                    | 70 nm        |
| ZnO:Al        | 3,9 eV                | 1,61 · 10 <sup>-2</sup> Scm <sup>-1</sup> | 70 nm        |
| ZnO:Al-PEI    | 3,6 eV                | 1,04 · 10 <sup>-2</sup> Scm <sup>-1</sup> | 70 nm        |
| PEDOT:PSS/PEI | 3,2 eV <sup>168</sup> | -   | 60/15 nm     |

### 5.1.3 Tintenstrahldruck der aktiven Schicht

Als aktive Schicht wurde ein Polymerblend aus P3HT und PCBM hergestellt. Da für dieses Material keine kommerzielle Tinte erhältlich war, musste diese im Rahmen der Arbeit

selbst hergestellt werden. Die Zusammensetzung wurde dabei einer Tintenkomposition von Park *et al.*<sup>170</sup> nachempfunden. Das p-leitfähige Polymer P3HT (Ossila Ltd.) und das n-leitfähige PCBM (Ossila Ltd.) wurden im Massenverhältnis 1:1 in ein Gemisch aus 80 Vol% Mesitylen (Sigma Aldrich) und 20 Vol% Acetophenon (Sigma Aldrich) eingerührt. Mithilfe eines Magnetrührers wurde die Tinte anschließend für 2 Stunden bei 75 °C gerührt, um die Halbleiter vollständig in dem Lösungsmittelgemisch zu lösen. Um eine optimale Druckbarkeit der resultierenden Tinte zu gewährleisten, wurden die Viskositäten von Tinten mit 1,0 Gew.% bis 5,0 Gew.% vermessen. Dabei zeigten sich kaum Unterschiede; alle gemessenen Viskositäten lagen zwischen 1,5 mPas für 1,0 Gew.% und 1,8 mPas für 5,0 Gew.%. Ab 2,0 Gew.% Polymeranteil neigten die Tinten jedoch zur Vergelung, so dass die Viskosität solcher Tinten mit der Zeit zunahm. Als praktikabel hat sich somit einzig die Tinte mit 1,0 Gew.% Polymerblend erwiesen.

Die Herstellung der Schichten erfolgte in einem dreistufigen Druckprozess unter Stickstoffatmosphäre in einer Glovebox, da Sauerstoff und Wasser zur Degradation der organischen Halbleiter führen. Zunächst wurde die Tinte im Druckkopf auf 45 °C vorgeheizt und bei einer Substrattemperatur von 70 °C mit einem Tropfenabstand von 40 µm in eine Schicht verdruckt. Um eine geschlossene Schicht zu erhalten und ein inhomogenes Verlaufen der Schichten zu verhindern, wurden einzelne Bahnen gedruckt, die zunächst trocknen mussten, bevor die nächste Bahn angeschlossen werden konnte. Durch den auftretenden Kaffeeing-Effekt konnten in diesem Druckschritt nur sehr raue Schichten mit einem deutlichen Bahnmuster der gedruckten Bahnen erzeugt werden (vgl. Abbildung 47).

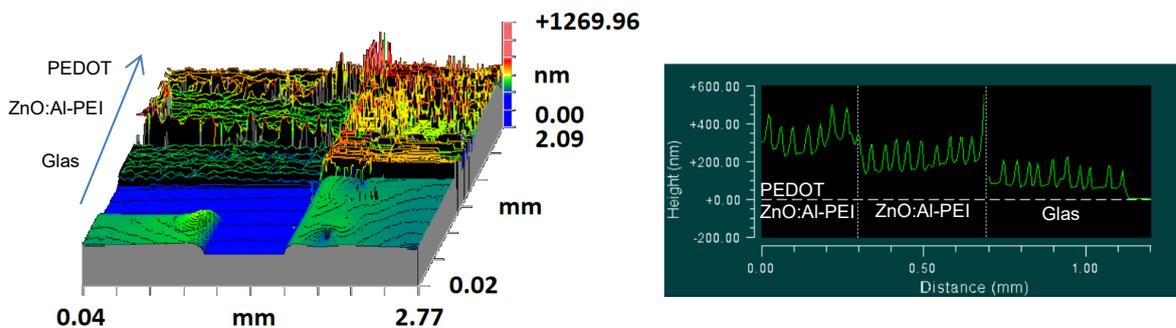


Abbildung 47: 1-lagig gedruckter P3HT:PCBM-Blend auf Glas, ZnO:Al-PEI und PEDOT/ZnO:Al-PEI. Die Schicht ist sehr rau mit 100 nm Peak-to-Valeley (PV) und einer Dicke von  $\approx 100$  nm. Die gedruckten Einzelbahnen sind an den Peaks deutlich erkennbar.

Die mittlere Schichtdicke betrug dabei  $\approx 100$  nm. Die optimale Schichtdicke der aktiven Schicht liegt bei additiver Fertigung jedoch zwischen 200 nm und 300 nm.<sup>171,172</sup> Eine zweite Schicht wurde unter Nutzung derselben Druckparameter auf die erste Schicht gedruckt. Dabei verdoppelte sich die mittlere Schichtdicke auf  $\approx 200$  nm unter Beibehaltung der Rauigkeit. Zur Herstellung glatter Schichten wurde in einem letzten Druckschritt die Substrattemperatur auf 60 °C gesenkt, um ein Trocknen der nacheinander gedruckten

Bahnen zu verhindern. Zudem wurden die Bahnen zur Reduzierung der Rauigkeit senkrecht zur Ausrichtung der ersten beiden Schichten mit einem Tropfenabstand von  $50\ \mu\text{m}$  aufgedruckt. Die geringere Substrattemperatur verhinderte ein schnelles Trocknen dieser gedruckten Schicht, so dass die darunterliegenden Schichten teilweise aufgelöst wurden und das Material an der Oberfläche zu einer glatten Schicht verlaufen konnte. Als resultierende Schicht konnte eine  $\approx 300\ \text{nm}$  dicke aktive Schicht mit einer geringen Rauigkeit von  $20\ \text{nm}$  PV erzeugt werden. Zuletzt wurde die aktive Schicht für 24 Stunden unter Stickstoffatmosphäre getrocknet. Abbildung 48 zeigt die Weißlichtinterferometermessung der resultierenden aktiven Schicht.

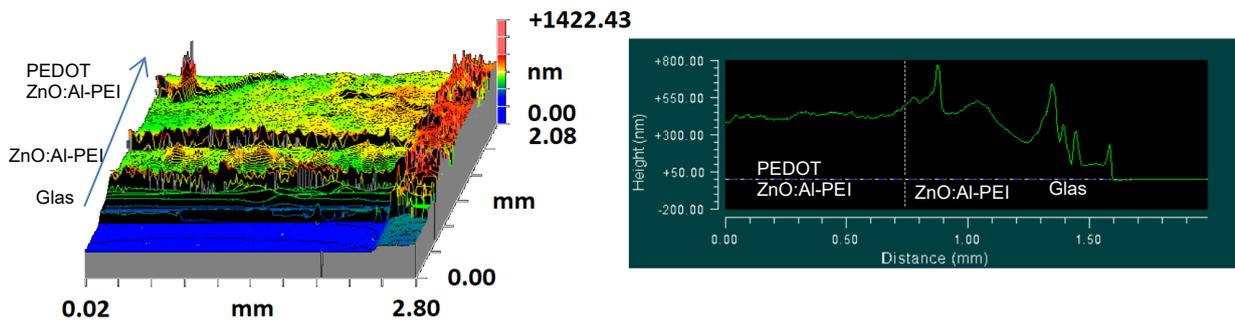


Abbildung 48: 3-lagig gedruckter P3HT:PCBM-Blend auf Glas, ZnO:Al-PEI und PEDOT/ZnO:Al-PEI. Die Schicht hat eine Dicke von  $\approx 300\ \text{nm}$  auf PEDOT/ZnO:Al-PEI mit einer Rauigkeit von  $\approx 20\ \text{nm}$  PV.

Um eine optimale Performance der Dioden zu gewährleisten, ist eine Phasenseparation des P3HT und des PCBM innerhalb der Schicht nötig. *Fan et al.*<sup>173</sup> berichten von punktförmigen PCBM-Clustern innerhalb der P3HT-Matrix, welche abhängig von Temperatur, Lösungsmittelsystem und Konzentration von P3HT und PCBM innerhalb der Schichten wachsen sollten. Sie nutzten dabei Chlorbenzol als Lösungsmittel für ihren Polymerblend, wodurch sich bei Raumtemperatur völlig durchmischte Schichten ohne erkennbare Phasenseparation ergeben. Diese musste anschließend durch eine thermische Behandlung erzwungen werden. Das in dieser Arbeit verwendete Lösungsmittelsystem beinhaltet Acetophenon, welches ein schlechtes Lösungsmittel sowohl für P3HT als auch für PCBM darstellt. Dadurch kommt es bereits beim Trocknen der Schicht zu einer Phasenseparation und zur Bildung von punktförmigen PCBM-Domänen (vgl. Abbildung 49).

Erst die Bildung dieser Domänen und die dadurch entstehende Interpenetration beider Halbleiternetzwerke machen das Bulk-Heteroübergangskonzept und damit die Nutzung dieses Materialsystems zur Herstellung von organischen Photodioden möglich. Eine thermische Behandlung bei  $140\ ^\circ\text{C}$  für 10 Minuten erfolgte nach dem vollständigen Druck der gesamten Diode und führte durch die damit weitergeführte Phasenseparation zu einer erneuten Verbesserung der Diodenleistung.

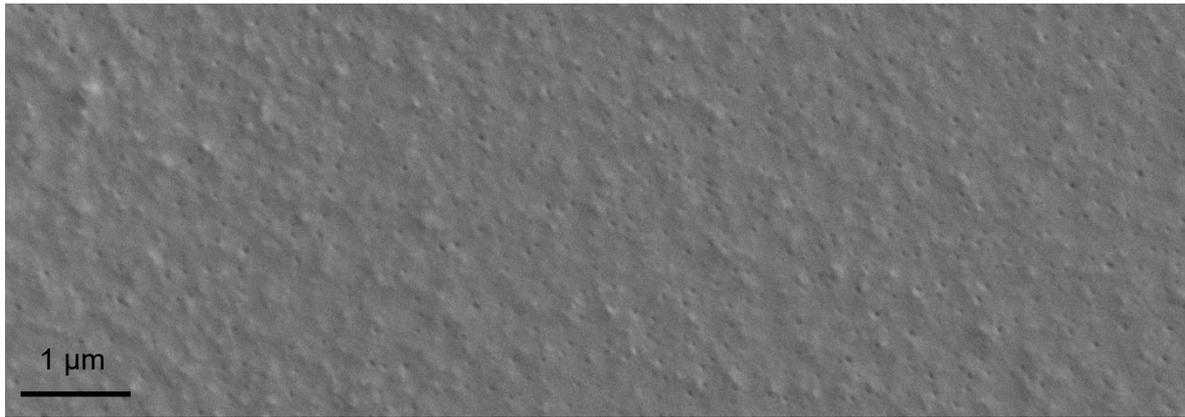


Abbildung 49: REM-Aufnahme einer bei Raumtemperatur getrockneten P3HT:PCBM-Schicht. PCBM-Cluster sind als punktförmigen Erhebungen innerhalb der P3HT-Matrix zu erkennen.<sup>173</sup>

#### 5.1.4 Tintenstrahldruck der Anode

Zur Herstellung der Anode ist ein Material mit einer hohen Austrittsarbeit nötig, um eine hohe Transferrate an Ladungsträgern zu gewährleisten. P3HT besitzt ein HOMO-Niveau von  $\approx 5$  eV. PEDOT:PSS besitzt eine Austrittsarbeit von  $\approx 5$  eV und eignet sich daher sehr gut als Anodenmaterial. Zudem weist die bereits zuvor verwendete PEDOT:PSS HY Formulierung eine hohe elektrische Leitfähigkeit auf und ist wasser- und alkoholbasiert. Die aktive Schicht ist unlöslich in polaren Lösungsmitteln und daher mit der PEDOT:PSS-Tinte kompatibel. Dies führt allerdings zu schlechten Benetzungseigenschaften der Oberfläche, so dass vor dem Druck eine Argonplasma-Aktivierung zur Optimierung des Benetzungsverhaltens nötig wird. Als optimal hat sich eine Aktivierung bei 50 W für 30 Sekunden gezeigt. Abbildung 50 zeigt gedruckte PEDOT:PSS-Anoden vor der Plasmaaktivierung (a), nach einer Aktivierung bei 50 W für 15 Sekunden und nach einer Aktivierung der aktiven Schicht bei 50 W für 30 Sekunden (c).

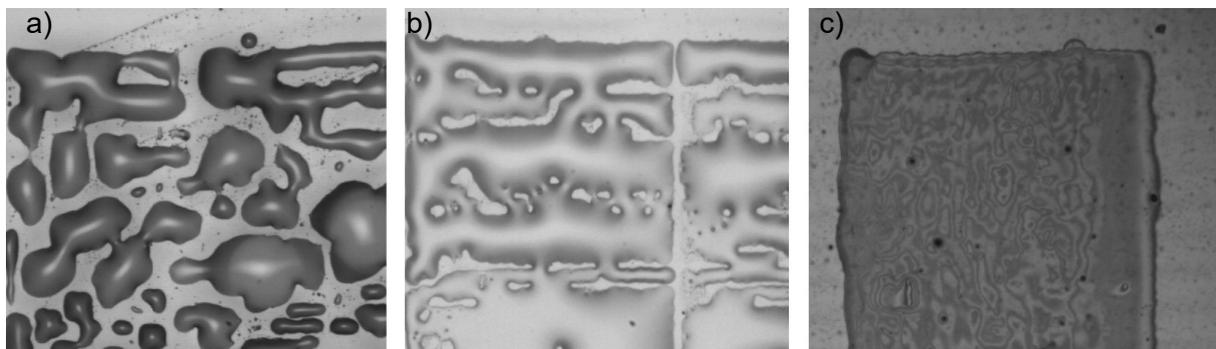


Abbildung 50: Gedruckte PEDOT:PSS-Anoden auf der aktiven Schicht vor der Plasmaaktivierung (a), nach einer Aktivierung bei 50 W für 15 Sekunden (b) und nach einer Aktivierung bei 50 W für 30 Sekunden (c).

Die Anode wurde mit einem Tropfenabstand von 40  $\mu\text{m}$  aufgedruckt. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit wurde die Anode zweilagig und damit mit einer Dicke von  $\approx 140$  nm

hergestellt. Unter Stickstoffatmosphäre wurde die Anode bei 140 °C für 10 Minuten getrocknet. Während dieser thermischen Behandlung kommt es zudem zur weiteren Phasenseparation innerhalb der aktiven Schicht, wodurch sich die Performance der Dioden einstellen lässt. Zudem kann so das sich im Schichtstapel gelöste Wasser ausdiffundieren. Abbildung 51 zeigt eine Weißlichtinterferometermessung einer zweilagig gedruckten PEDOT:PSS HY-Anode auf der aktiven Schicht.

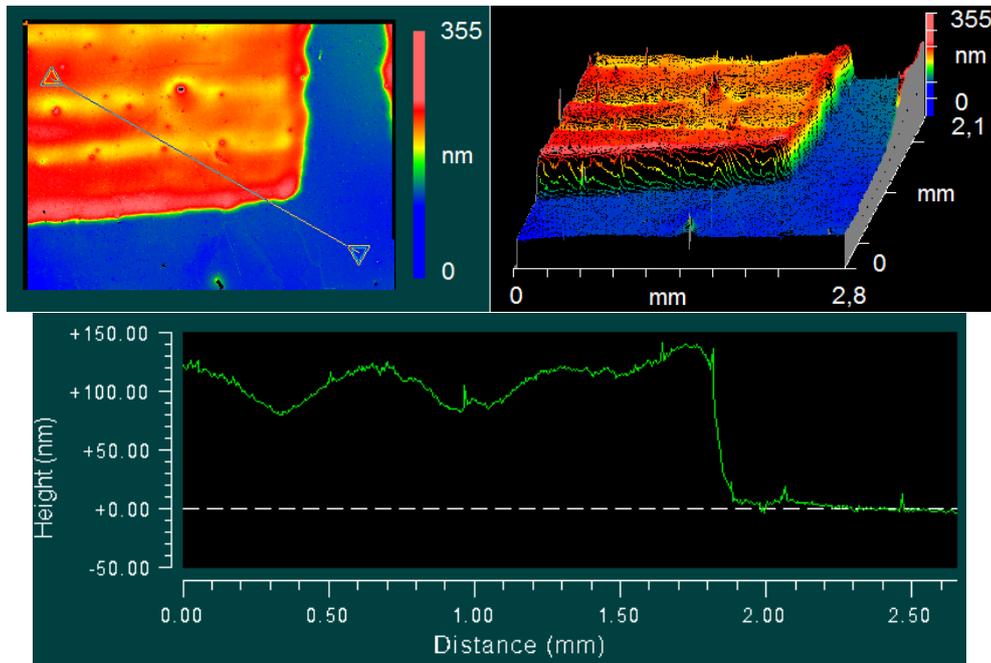


Abbildung 51: Weißlichtinterferometermessung der gedruckten PEDOT:PSS HY-Anode.

### 5.1.5 Herstellungsprozess vollständig gedruckter Photodioden

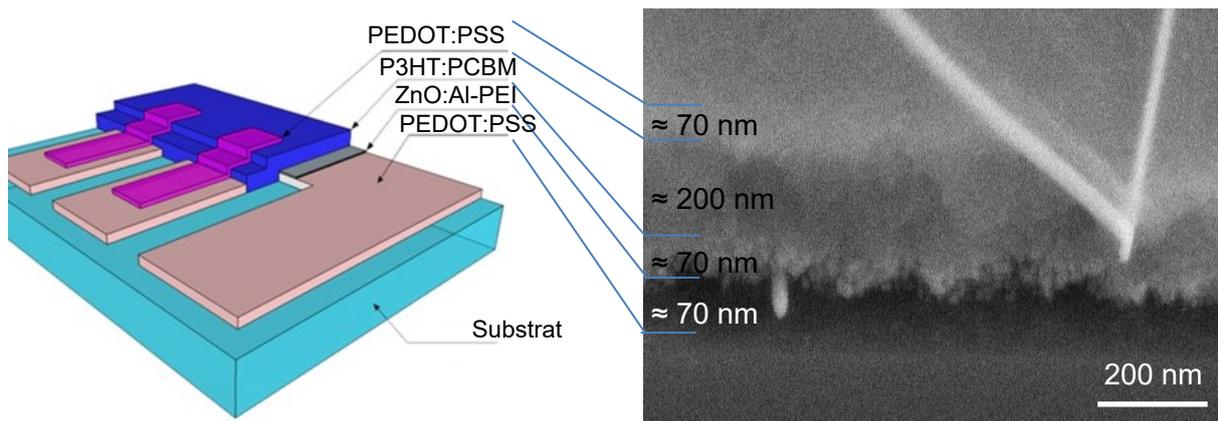


Abbildung 52: Schematischer Querschnitt (links) und REM-Aufnahme (rechts) der gedruckten Photodioden.

Als Substrate dienen gereinigte Glasobjektträger. Zur späteren Kontaktierung der transparenten Elektroden werden zunächst Kontaktpads aus Silber aufgedruckt und bei 150 °C für eine Stunde im Ofen gesintert. Die Grundelektrode der Dioden wird unter Verwendung einer mit Silber-Nanodrähten infiltrierten hochleitfähigen PEDTO:PSS HY Tinte

(Clevios™ HY E, Heraeus) mit einem Tropfenabstand von 40 µm aufgedruckt. Um das Lösungsmittel der Tinte vollständig zu verdampfen und die Schicht somit stabil gegenüber dem folgenden Druckschritt zu machen, werden die Elektroden thermisch im Ofen bei 150 °C für 10 Minuten getrocknet. Im Anschluss wird die PSS-reiche Deckschicht durch Spülen Isopropanol entfernt und das in der Schicht verbleibende Lösungsmittel durch eine erneute thermische Aktivierung bei 150°C für 10 Minuten entfernt. Nach einer Argonplasma-Aktivierung der Oberfläche mit 100 W für 30 Sekunden folgt der Druck des ZnO:Al-PEI mit einem Tropfenabstand von 40 µm. Die Austrittsarbeit der Kathode wird dadurch auf 3,6 eV gesenkt. Wieder erfolgt eine thermische Behandlung im Ofen bei 120 °C für 10 Minuten. Die aktive Schicht wird anschließend als Polymerblend bestehend aus P3HT:PCBM im Massenverhältnis 1:1 aufgedruckt. Die resultierende Schichtdicke der aktiven Schicht wurde auf 300 nm optimiert. Dazu müssen drei Lagen verdruckt werden, wobei das Substrat bei den ersten beiden Lagen auf 70°C und bei der dritten Lage auf 60°C geheizt wird. Nach dem Trocknen der Schicht für 24 Stunden in Stickstoffatmosphäre und einer Aktivierung im Argonplasma bei 50 W für 30 Sekunden folgt der Druck der PEDOT:PSS HY Anode. Zuletzt wird der gesamte Schichtstapel bei 140°C für 10 Minuten behandelt, um eine Phasenseparation des aktiven Polymerblends zu erreichen und die Leistungsparameter der Dioden deutlich zu erhöhen.

Abbildung 53 zeigt die vollständig mittels Tintenstrahl Drucktechnologie hergestellten, semitransparenten Photodioden, welche im Anschluss verkapselt und charakterisiert wurden. Die Verkapselung erfolgte durch Aufbringen von Ormocer (UV-härtbares organisch/anorganisches Hybridpolymer) und eines Deckglases, welches das Eindiffundieren von Wasser und Sauerstoff zur aktiven Fläche der Bauelemente verhindert.

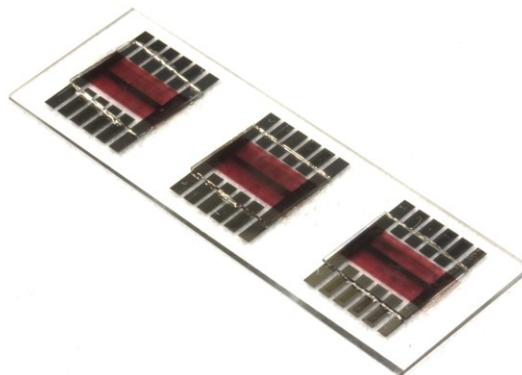


Abbildung 53: Foto vollständig durch Tintenstrahl Drucktechnologie hergestellter, semitransparenter, verkapselter Photodioden auf Glas.

## 5.2 Charakterisierung der Photodioden

In diesem Kapitel erfolgt die Charakterisierung der gedruckten Photodioden. Um diese vollständig drucken zu können, wurde eine neuartige Anpassungsschicht bestehend

aus ZnO:Al-PEI eingeführt. Die energetische Anpassung der Kathode an die organischen Halbleiter kann so mit einer druckbaren Zwischenschicht gewährleistet werden. Damit wurde eine vereinfachte 4-Schichtarchitektur organischer Photodioden und zudem deren vollständige Herstellung unter Nutzung der Tintenstrahldrucktechnologie möglich. Die neuartige Schicht wird mit kommerziellen lösungsbasiert herstellbaren Anpassungsschichten, die zudem teilweise durch Spincoating aufgebracht werden müssen, verglichen.

### 5.2.1 Elektrische und optische Charakterisierung

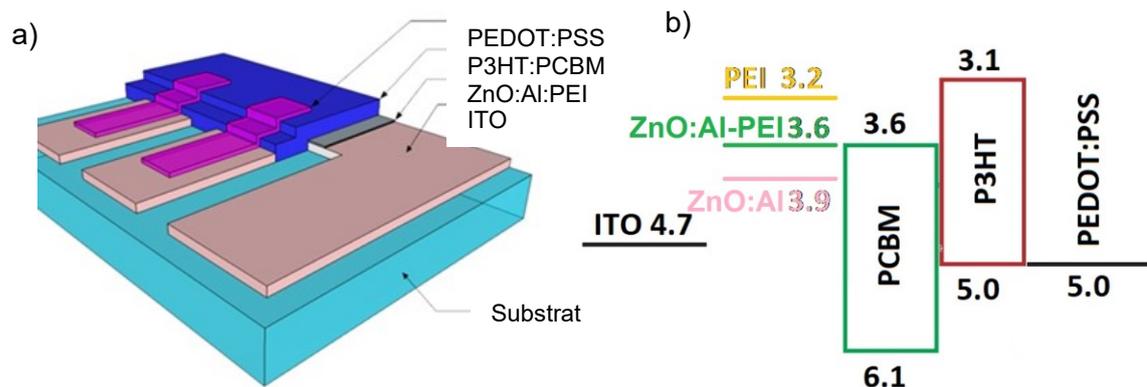


Abbildung 54: Schematischer Aufbau der gedruckten Photodioden (a) und das dazugehörige Energie-Banddiagramm (b).

Zum Vergleich der kommerziellen Materialien mit der neu entwickelten Anpassungsschicht wurden drei verschiedene Diodentypen hergestellt. Dabei wurde zur Vereinfachung des Herstellungsprozesses zunächst auf eine gedruckte PEDOT:PSS-Kathode zugunsten einer gesputterten und vorstrukturierten ITO-Kathode verzichtet. Abbildung 54 zeigt den verwendeten Diodenschichtstapel und das Energie-Banddiagramm der Dioden. Tabelle 9 zeigt die verwendete Zwischenschicht und einige erzielte Parameter.

Tabelle 9: Verwendete Zwischenschicht und damit erreichte Diodenparameter

|         | Zwischenschicht    | Austrittsarbeit       | $J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> ) | $\eta$ (%)          |
|---------|--------------------|-----------------------|--------------------------------|---------------------|
| Diode A | PEI (20 nm)        | 3,2 eV <sup>168</sup> | 0,015                          | $2,2 \cdot 10^{-3}$ |
| Diode B | ZnO:Al (70 nm)     | 3,9 eV                | 2,32                           | 0,6                 |
| Diode C | ZnO:Al-PEI (70 nm) | 3,6 eV                | 4,05                           | 0,68                |

Zur Evaluierung der verschieden aufgebauten Photodioden wurden IV-Messungen durchgeführt. Dabei wurden die Dioden sowohl ohne als auch mit Beleuchtung vermessen. Die Beleuchtung erfolgte durch einen Sonnensimulator mit einer Leistung von 100 mW/cm<sup>2</sup>. Die Kennlinien von Dioden mit jeweils einer der untersuchten Schichten zur Anpassung der Austrittsarbeit sind in Abbildung 55 aufgeführt. Die Schichtdicke der aktiven Schicht beträgt bei diesen Dioden 200 nm.

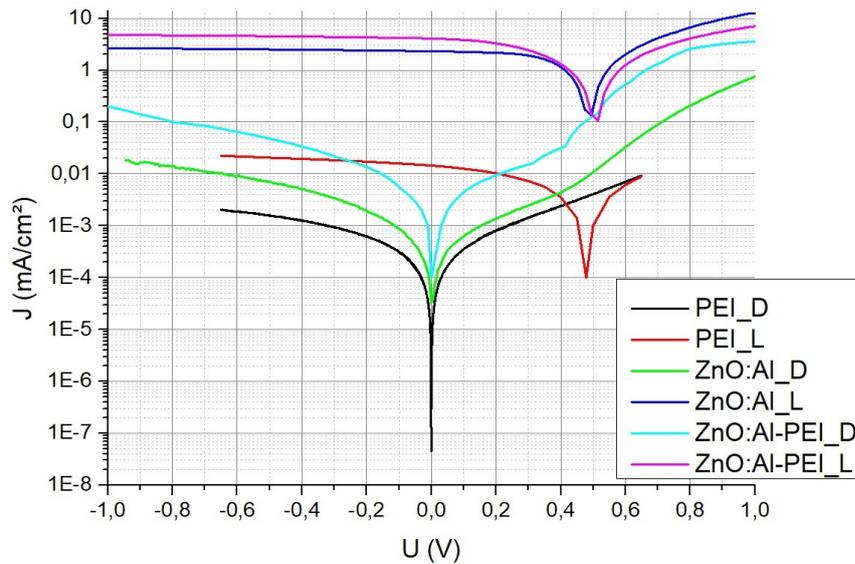


Abbildung 55: IV-Kennlinien der Dioden mit unterschiedlichen Materialien zur Anpassung der Austrittsarbeit der Kathode unter Beleuchtung (Sonnensimulator, 100 mW/cm<sup>2</sup>, Label „L“) und im Dunkeln (Label „D“).

Alle hergestellten Bauelemente zeigen Diodenkennlinien, was die Wirksamkeit der untersuchten Materialien zur Anpassung der Austrittsarbeit der Kathode belegt. Die Leerlaufspannung unter Beleuchtung liegt zudem bei allen Dioden im Bereich um 500 mV. Signifikante Unterschiede zeigen sich in den erreichbaren Werten für den Photostrom und damit für die Effizienz der hergestellten Photodioden.

Die Dioden mit PEI als Schicht zur Anpassung der Austrittsarbeit zeigen Leerlaufspannungen im Bereich von 480 mV. Ihre Kurzschlussstromdichte liegt allerdings mit 15  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  mehr als zwei Größenordnungen unter den Stromdichten, die mit den anderen untersuchten Schichten erzielt werden konnten. Auch der Dunkelstrom ist deutlich geringer, als bei den anderen Schichten. Hauptgrund hierfür ist die Dicke der PEI-Schicht, die als Isolator im Schichtstapel zu einer deutlichen Erhöhung des Serienwiderstands der Dioden führt. Der Übergang von Ladungsträgern auf die Kathode wird dadurch stark behindert. Diese Diode hat daher nur einen sehr geringen Wirkungsgrad von  $2,2 \cdot 10^{-3} \%$ . Aufgrund der geringen Diodenleistung eignen sich Dioden mit dieser Zwischenschicht nicht für den Einsatz als Fluoreszenzlichtdetektoren.

Die Dioden mit reinem Aluminium-Zinkoxid als Zwischenschicht zeigen deutlich höhere Kurzschlussstromdichten von 2,3 mA/cm<sup>2</sup> bei gleichzeitig geringfügig höheren Leerlaufspannungen von 495 mV als die Dioden mit PEI. Mit einem Wirkungsgrad von 0,6 % wären sie zudem bereits für den Einsatz als Fluoreszenzlichtdetektoren geeignet. Zudem liegt ihre stabil herstellbare aktive Fläche mit 1 x 1 mm<sup>2</sup> bereits über den in der Mikrofluidik üblichen Kanalbreiten und Spotgrößen der Anregungssots von Fluoreszenzlicht.

Die Kombination aus ZnO:Al und PEI in einer einzigen ZnO:Al-PEI-Schicht reduziert die Austrittsarbeit der Kathode im Vergleich zu reinem ZnO:Al, führt aber nicht zum

Einbringen einer Isolierschicht in den Photodiodenschichtstapel, wie es für reines PEI der Fall ist. Dadurch lassen sich mit dieser Kombination als Zwischenschicht höhere Leerlaufspannungen von 506 mV bei gleichzeitig höheren Kurzschlussstromdichten von 4,05 mA/cm<sup>2</sup> erzielen. Dennoch hat ZnO:Al-PEI geringere Leitfähigkeiten als reines ZnO:Al. Dank der deutlich erhöhten Stromdichte zeigen die Dioden trotzdem einen erhöhten Wirkungsgrad von 0,68 % und eignen sich damit gut für den Einsatz als Photodetektoren.

Die hier erzielten Parameter unter erstmaliger Verwendung gedruckter Schichten von ZnO:Al und ZnO:Al-PEI sind mit den in der Literatur angegebenen Werten für Dioden mit reinem Zinkoxid vergleichbar.<sup>174,175</sup>

Auch die Dicke der aktiven Schicht hat einen großen Einfluss auf die erzielbaren Diodenleistungen. Dieser Einfluss wurde bereits theoretisch und praktisch untersucht.<sup>176–179</sup> Allgemein lässt sich die Stromdichte über die Generation von Ladungsträgern in der aktiven Schicht optimieren. Dabei kommt es in zu dünn gewählten Schichten aufgrund der hohen Transmission des eingestrahlten Lichts zu vergleichsweise wenigen durch Lichtabsorption angeregten Ladungsträgern. Diese können allerdings trotz der verhältnismäßig geringen elektrischen Leitfähigkeit sowohl der p-leitenden als auch der n-leitenden Phasen innerhalb der aktiven Schicht zu den Elektroden transportiert werden, ohne zu rekombinieren. Wird die aktive Schicht zu dick ausgelegt, werden zahlreiche Ladungsträger durch eine hohe Lichtabsorption in der Schicht erzeugt. Diese neigen jedoch aufgrund ihrer kurzen Lebensdauer und der langen nötigen Migrationswege zu den Elektroden zur Rekombination, weshalb die meisten nicht daher nicht zum Photostrom beitragen. Die optimale Schichtdicke der aktiven Schicht stellt einen Kompromiss aus Lichtabsorption und Ladungsträgerrekombination dar.

Da der Schichtdickeneinfluss bereits tiefgründig untersucht ist, wird in dieser Arbeit lediglich ein Vergleich der in der Literatur für gedruckte Schichten als günstigste Schichtdicken deklarierten Werte von 200 nm und 300 nm Dicke der aktiven Schicht vorgenommen. Da zudem die Dioden mit reinem PEI für die Herstellung von Fluoreszenzlichtsensoren aufgrund der zu geringen erreichbaren Stromdichten ungeeignet erscheinen, werden im Folgenden nur Dioden mit ZnO:Al und ZnO:Al-PEI untersucht. Abbildung 56 zeigt die gemessenen Kennlinien der verschiedenen Dioden.

Allgemein ist erkennbar, dass sich mit einer 300 nm dicken, aktiven Schicht deutlich höhere Stromdichten bei gleicher Leerlaufspannung der Dioden erzielen lassen, als es mit einer 200 nm dicken aktiven Schicht der Fall ist. Hauptgrund hierfür ist die geringere Lichtabsorption in der dünneren aktiven Schicht, die bei gleicher Anregungswahrscheinlichkeit für Exzitonen zu einer geringeren Zahl an Ladungsträgern führt.

Die Dioden mit ZnO:Al-PEI zeigen wieder höhere Stromdichten, als es die Dioden mit ZnO:Al tun. Dennoch führt eine 300 nm dicke P3HT:PCBM-Schicht mit ZnO:Al zu einer

leistungsfähigeren Diode als eine 200 nm dicke P3HT:PCBM-Schicht mit ZnO:Al-PEI. Damit zeigt die Schichtdicke einen ebenso großen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit der Dioden, wie die verwendeten Materialien zur Anpassung der Austrittsarbeit. Tabelle 10 fasst die Diodenkennwerte der untersuchten Dioden erneut zusammen.

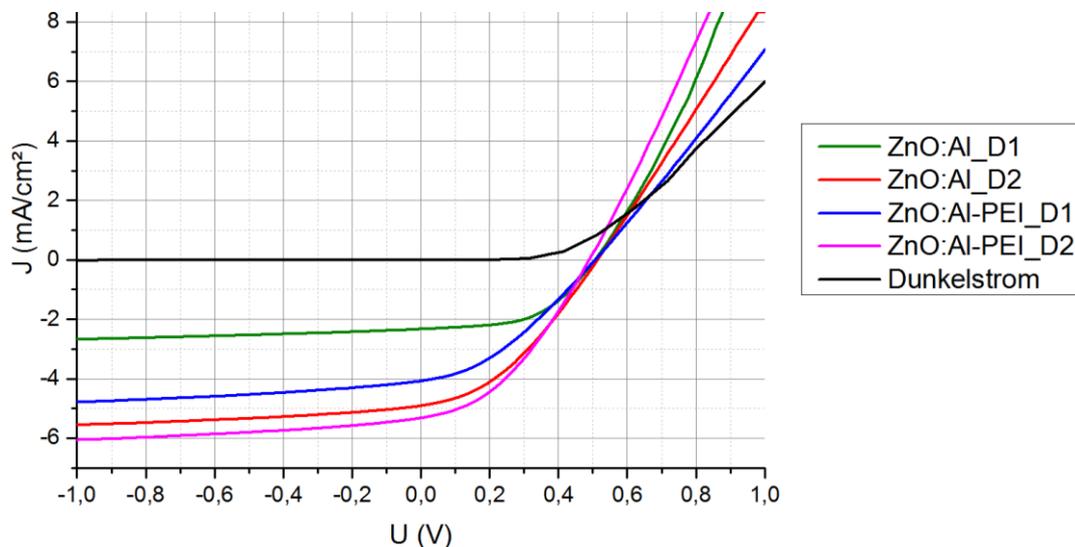


Abbildung 56: IV-Kennlinien von der Photodioden mit ZnO:Al und ZnO:Al-PEI. Die Schichtdicke der aktiven Schicht beträgt 200 nm (D1) bzw. 300 nm (D2). Zum Vergleich wurde lediglich eine Dunkelstromkurve eingefügt, da die Kurven aller Dioden im Diagramm nahezu übereinanderliegen.

Tabelle 10: Parameter der hergestellten Photodioden

| Zwischenschicht | $U_{oc}$ (mV) | $J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> ) | FF (%) | $\eta$ (%) |
|-----------------|---------------|--------------------------------|--------|------------|
| ZnO:Al_D1       | 495           | 2,32                           | 52     | 0,60       |
| ZnO:Al_D2       | 503           | 4,94                           | 38     | 1,01       |
| ZnO:Al-PEI_D1   | 506           | 4,05                           | 35     | 0,68       |
| ZnO:Al-PEI_D2   | 501           | 5,29                           | 38     | 1,03       |

Die Empfindlichkeit organischer Photodioden hängt stark von der eingestrahlten Lichtwellenlänge ab. Um daher einen Eindruck über die spektrale Empfindlichkeit der Dioden im Einsatz als Photosensoren und gerade bei der Messung schmalbandiger Fluoreszenzsignale zu gewinnen, wurde neben den IV-Messungen bei den Dioden mit 300 nm dicker aktiver Schicht zusätzlich die externe Quantenausbeute (EQE) gemessen. Diese lässt eine Aussage darüber zu, wie wahrscheinlich ein Photon bestimmter Energie ein messbares Elektron-Loch-Paar generiert. Abbildung 57 zeigt die EQE dieser Dioden im Spektralbereich von 400 nm bis 800 nm. Die gemessenen EQE der Dioden zeigen qualitativ denselben Verlauf und stimmen zudem mit Dioden mit P3HT:PCBM als aktive Schicht aus der Literatur überein<sup>180,181</sup>.

Die EQE der Dioden steigt von 400 nm zu 512 nm stetig an, erreicht bei 512 nm ihr Maximum und sinkt dann bis 700 nm wieder ab. Dabei lassen sich noch zwei lokale EQE-

Peaks bei 545 nm und bei 600 nm erkennen. Der Peak bei 545 nm zeigt bei allen Dioden etwa 95 % der Intensität und der Peak bei 600 nm etwa 70 % der Intensität des Peaks bei 512 nm. Die maximal erreichbare EQE hängt dabei wieder von der jeweiligen Schicht zur Anpassung der Austrittsarbeit ab. So zeigt die Diode mit ZnO:Al-PEI eine EQE von 25,3 % bei 512 nm eingestrahelter Lichtwellenlänge. Die Diode mit ZnO:Al zeigt bei der gleichen Wellenlänge hingegen nur eine EQE von 22,7 %.

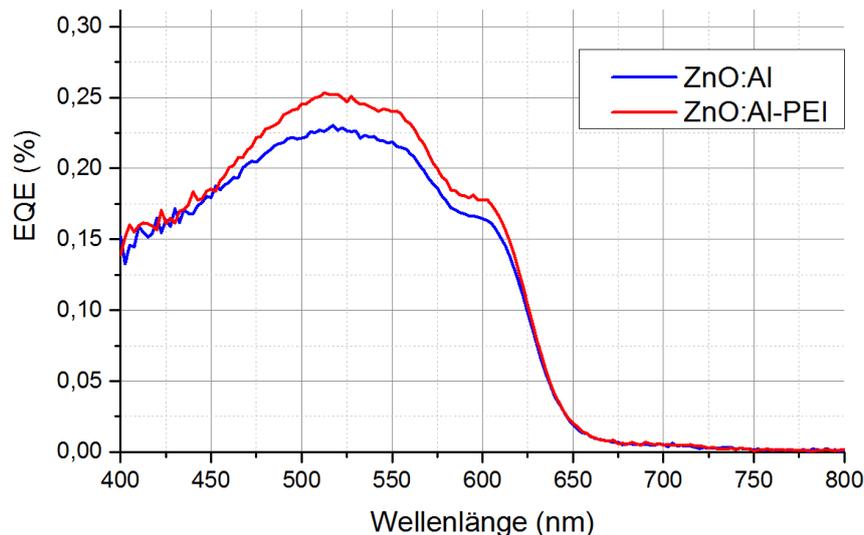


Abbildung 57: Gemessene externe Quantenausbeute einer Diode mit ZnO:Al und einer Diode mit ZnO:Al-PEI. Die Schichtdicke der aktiven Schicht beträgt 300 nm.

## 5.2.2 Vollständig gedruckte Photodioden

Auf der Grundlage der oben beschriebenen Ergebnisse wurde der vollständige Tintenstrahldruck von Photodioden auf Basis von P3HT:PCBM als aktive Schicht und ZnO:Al-PEI als Anpassungsschicht vorgenommen. Dabei wurde auf die ITO-Elektrode verzichtet und stattdessen PEDOT:PSS HY verwendet. Abbildung 58 zeigt die Kennlinien der vollständig gedruckten Dioden mit den optimierten Herstellungsbedingungen und zum Vergleich die Dioden mit ITO. Zudem sind in Tabelle 11 die Kennwerte der verschiedenen Dioden aufgetragen.

Tabelle 11: Parameter der hergestellten Photodioden

| Zwischenschicht      | $U_{oc}$ (mV) | $J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> ) | FF (%) | $\eta$ (%) |
|----------------------|---------------|--------------------------------|--------|------------|
| ITO/ZnO:Al           | 503           | 4,94                           | 38     | 1,01       |
| ITO/ZnO:Al-PEI       | 501           | 5,29                           | 38     | 1,03       |
| Vollständig gedruckt | 525           | 8,71                           | 37     | 1,72       |

Die Optimierung der Druckparameter führt zu einer deutlichen Steigerung der Leistung der vollständig gedruckten Diode gegenüber denjenigen mit ITO. Die Leerlaufspannung konnte geringfügig auf 525 mV erhöht werden. Zudem ist eine deutliche Erhöhung der Kurzschlussstromdichte auf 8.71 mA/cm<sup>2</sup> zu verzeichnen. Hauptgrund hierfür

ist die Erhöhung der Gesamtleitfähigkeit der Kathode durch die Verwendung der Silberleitbahnen und Silberpads zur Kontaktierung (vgl. Kapitel 5.1). Mit den angegebenen Parametern kommen die vollständig gedruckten Dioden auf einen Wirkungsgrad von 1,72 %. Daher und aufgrund der hohen Stromdichte sind sie sehr gut als Photodetektoren in Mikrofluidikanwendungen einsetzbar.

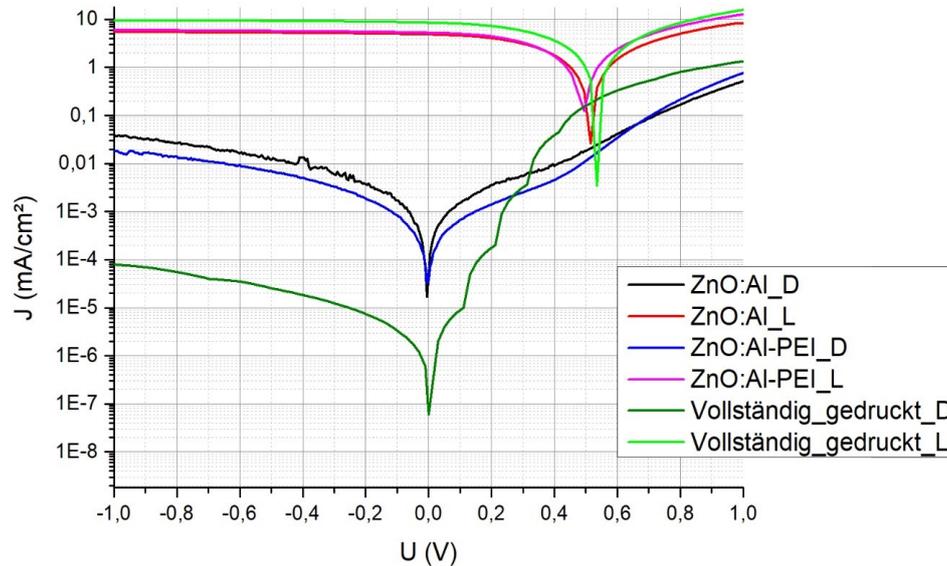
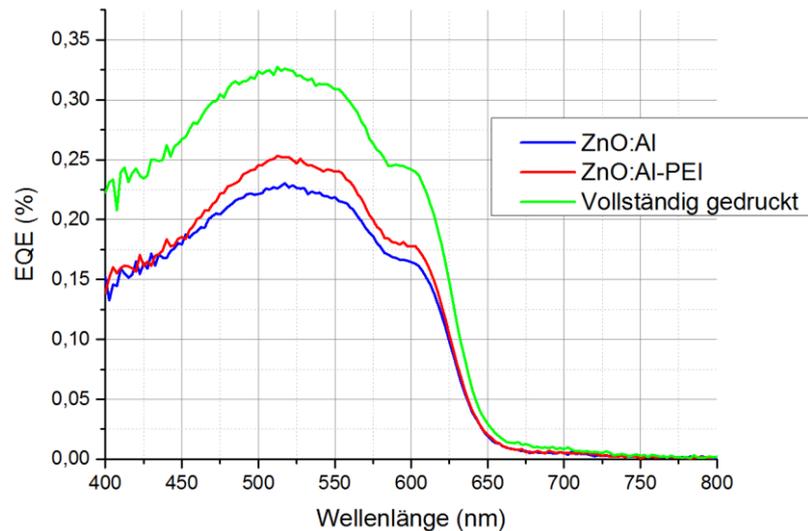


Abbildung 58: IV-Kennlinien der Dioden unter Beleuchtung (Sonnensimulator,  $100 \text{ mW/cm}^2$ , Label „L“) und im Dunkeln (Label „D“).

Entscheidend für den Einsatz als Sensoren ist zudem das Verhältnis aus Dunkelstrom und Strom im Beleuchtungsfall. Je größer dieses ist, desto höher ist das Signal-Rausch-Verhältnis im Einsatz als Detektor. Durch die optimierten Druckparameter konnte neben der deutlichen Erhöhung der Stromdichte im Beleuchtungsfall auch die Dunkelstromdichte deutlich gesenkt werden. Diese liegt einige Größenordnungen unter denjenigen der zuvor auf ITO hergestellten Dioden. Bei sehr geringen negativen Spannungen um  $-0,01 \text{ V}$  liegt die Dunkelstromdichte mit  $5 \cdot 10^{-7} \text{ mA/cm}^2$  etwas mehr als sieben Größenordnungen unter der Stromdichte im Beleuchtungsfall mit  $8,72 \text{ mA/cm}^2$ . Im Falle größerer negativer Spannungen bis  $-1 \text{ V}$  verringert sich dieses Verhältnis zwar um zwei Größenordnungen, die generierten Ladungsträger lassen sich durch das angelegte Feld aber deutlich effektiver zu den Elektroden abführen. Diese Dioden lassen sich damit auch bei höheren negativen Spannungen um  $-1 \text{ V}$  betreiben, wodurch sich die generierten Ladungsträger besser abziehen und detektieren lassen. Sie sind damit für den realen Einsatz als Fluoreszenzlichtdetektor geeignet.

Um neben der allgemeinen Stromdichte auch die spektrale Empfindlichkeit der Dioden zu kennen, wurden wie bereits an den Dioden mit ITO-Elektroden EQE-Messungen durchgeführt. Der qualitative Verlauf der EQE sollte dabei nicht von den bereits gezeigten Messungen abweichen, da dieser im Falle vollständig transparenter Elektroden ausschließlich von dem verwendeten aktiven Material, also dem P3HT:PCBM, abhängt.

Jedoch ist eine verbesserte Leistung der Diode auf eine insgesamt erhöhte EQE zurückzuführen. Abbildung 59 zeigt die gemessenen EQE der vollständig gedruckten Dioden und zum Vergleich die bereits zuvor gezeigten EQE der Dioden mit ITO-Elektroden.



*Abbildung 59: Gemessene externe Quantenausbeuten der Vollständig gedruckten Photodioden. Zum Vergleich sind noch einmal die Dioden mit ZnO:Al und ZnO:Al-PEI auf ITO-Elektroden aufgeführt. Die Schichtdicke der aktiven Schicht beträgt bei allen Dioden 300 nm.*

Gegenüber den Dioden mit ITO zeigen die vollständig gedruckten Dioden eine deutlich erhöhte EQE. Diese liegt am höchsten Peak bei 512 nm bei 33 %. Sonst zeigt sie den gleichen Verlauf. Die Dioden sind demnach allgemein in einem Wellenlängenbereich von 400 nm bis knapp 615 nm sinnvoll als Photosensoren einsetzbar, da hier die Quantenausbeute durchgängig über 20 % liegt. Im Bereich zwischen 615 nm und 650 nm sinkt die EQE auf 2,5 %. Auch hier ist prinzipiell noch ein Signal messbar, dieses liegt bei gleicher Intensität aber bereits eine Größenordnung unter demjenigen bis 615 nm. Das Spektrum zeigt im weiteren Verlauf bis 750 nm eine EQE über 0 %. In diesem Bereich sind die Dioden allerdings aufgrund der sehr geringen Ausbeute nur in besonderen Fällen für den Einsatz als Sensoren geeignet. Um diesen Wellenlängenbereich zu adressieren, können andere Polymere mit geringerer Bandlücke und damit deutlich erhöhter EQE in diesem Bereich zur Herstellung der Photosensoren genutzt werden.

### 5.2.3 Zusammenfassung

Die in dieser Arbeit untersuchten Materialien und die damit hergestellten Schichten zur Anpassung der Austrittsarbeit passen die Austrittsarbeit der Kathode gut an diejenige des PCBM an und führen damit zu einem ausgeprägten Diodenverhalten der hergestellten Bauelemente. Dennoch zeigen sich Unterschiede in der Leistungsfähigkeit der Dioden, die zunächst mit ITO als Elektrodenmaterial hergestellt wurden. Bei dem bereits in der Literatur beschriebenen PEI handelt es sich um einen Isolator, der durch eine Oberflächen-

bandverbiegung zur Senkung der Austrittsarbeit der Kathode führt. Die mit dem Tintenstrahldruck erzielbaren Schichtdicken lagen bei 15-20 nm und damit deutlich über den in der Literatur als optimal angegebenen 4-10 nm. Damit stellte die PEI-Schicht eine Barriere für die Ladungsträger im Schichtstapel dar, die zu sehr geringen Stromdichten von  $15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  führte. Die Verwendung des ebenfalls untersuchten Materials ZnO:Al führte zu deutlich höheren Stromdichten von  $4,94 \text{ mA}/\text{cm}^2$  und ist damit zur Herstellung vollständig gedruckter Dioden wesentlich geeigneter. Dieses Material weist eine intrinsische elektrische Leitfähigkeit auf und führt auch bei einer verdruckten Schichtdicke von 70 nm nicht zu einer Barrierschicht. Als optimal zeigte sich eine Kombination beider Materialien zu einer neuartigen, 70 nm dicken ZnO:Al-PEI-Schicht mit einem Massenanteil von 5 % PEI in der Schicht. Die erzielbaren Stromdichten lagen hier im Bereich um  $5,29 \text{ mA}/\text{cm}^2$ . Als Unterschied zu den Dioden mit PEI wurde die Schichtdicke der aktiven Schicht auf 300 nm statt den zuvor verwendeten 200 nm angepasst.

Die Übertragung der erarbeiteten Prozesse und Ergebnisse auf vollständig gedruckte Dioden erhöhte die erzielbaren Kurzschlussstromdichten auf  $8,71 \text{ mA}/\text{cm}^2$ . Zudem konnte der Dunkelstrom bei diesen Dioden deutlich reduziert werden, so dass sie auch beim Anlegen einer negativen Spannung von  $-1 \text{ V}$  zum effektiveren Abziehen der generierten Ladungsträger als Photosensoren mit hohem Signal-Rausch-Verhältnis einsetzbar sind. Die auch an diesen Dioden gemessene externe Quantenausbeute zeigte einen Maximalwert von 33 % bei 512 nm. Sie sind daher als monolithisch herstellbare Lichtdetektoren einsetzbar.

Aus der Kombination der entwickelten vollständig gedruckten Photodiode und den in Kapitel 4 entwickelten plasmonischen Filtern lässt sich ein wellenlängenselektiver Detektor zur Fluoreszenzlichtanalyse aufbauen, dessen Empfindlichkeitsbereich durch die Beleuchtung mit dem Anregungslicht der Fluoreszenz einstellbar ist. Aufgrund der begrenzten spektralen Empfindlichkeit der Photodiode (400 nm – 650 nm) und der Einstellbarkeit der Filterabsorption im visuellen Spektralbereich (400 nm – 750 nm) ist der Detektor ausschließlich für Fluoreszenzfarbstoffe mit einem Emissionspeak zwischen 400 nm und 650 nm einsetzbar. Zudem ist der Detektor aufgrund der verhältnismäßig flachen Flanken der Absorptionspeaks der Filter ausschließlich mit Farbstoffen mit einer Stokes-Verschiebung  $> 50 \text{ nm}$  kompatibel. Farbstoffe mit kleinerer Stokes-Verschiebung können mit einer Kombination aus einem hybrid integrierbaren Filter (z.B. Polarisationsfilter) und der entwickelten Photodiode gemessen werden. Allerdings sind auch hier Emissionspeaks zwischen 400 nm und 650 nm Voraussetzung. In Kapitel 2.3 werden kurz verschiedene in der Literatur beschriebene, hybrid in Mikrofluidikchips integrierte Fluoreszenzsensoren gezeigt. Auf Grundlage der dort erzielten Empfindlichkeiten werden für den hier entwickelten Detektor Nachweisgrenzen von  $10 \mu\text{M}$  FAM und  $100 \text{ nM}$  Rhodamin 6G bzw. ähnlichen Fluoreszenzfarbstoffen erwartet.

## 6 Integration der Dioden und Filter in Mikrofluidikchips

In diesem Kapitel werden zwei verschiedene Demonstratoren vorgestellt. Zum einen werden die gedruckten organischen Photodioden in einen Fluoreszenzsensor mit kommerziellen Polarisationsfiltern und einer lösungsbasiert hergestellten organischen Leuchtdiode kombiniert. Die Funktion des Sensors wird anhand des konzentrationsabhängigen Nachweises von Fluorescein (FAM) demonstriert. Damit wird erstmalig der Nachweis erbracht, dass eine vollständig mittels Tintenstrahldruck herstellbare Photodiode als Fluoreszenzdetektor verwendet werden kann. Zum anderen wird die Kombination der in dieser Arbeit entwickelten plasmonischen Filterschichten mit den entwickelten Photodioden für den Einsatz als wellenlängenselektiver Detektor zur Fluoreszenzlichtanalyse demonstriert. Die Möglichkeit der *in situ* Anpassung der Eigenschaften des Detektors auf die Anforderungen der Fluoreszenzmessung ist nicht in der Literatur beschrieben und stellt somit eine Neuentwicklung mit hohem Einsatzpotenzial in Life-Science-Anwendungen dar.

### 6.1 Hybrid integrierter Fluoreszenzsensor

Zur Untersuchung der Einsatzfähigkeit der gedruckten Photodiode als Fluoreszenzlichtdetektor wurde zunächst auf den Einsatz der plasmonischen Filter verzichtet. Stattdessen wurde die Trennung des Anregungs- und Fluoreszenzlichts durch kommerzielle Polarisationsfilter realisiert und die Diode damit hybrid in das System integriert. Als nachzuweisender Fluoreszenzfarbstoff wurde Fluorescein (FAM) gewählt, das mit 492 nm Anregungswellenlänge und 518 nm Fluoreszenzwellenlänge zwei Peaks mit sehr geringer Stokes-Verschiebung aufweist. Daher lassen sich die entwickelten plasmonischen Filter nicht nutzen. FAM wird aufgrund seiner hohen Quanteneffizienz von 96% sehr häufig als Modelfarbstoff verwendet. Dennoch demonstriert der hier aufgebaute Sensor die Funktions- und Einsatzfähigkeit der gedruckten Dioden in einer realen Applikation.

#### 6.1.1 Aufbau des Sensors

Der demonstrierte Sensor besteht aus der Lichtquelle und der vollständig gedruckten Photodiode. Zwischen beiden befinden sich zwei 90 ° zueinander gedrehte lineare Polarisationsfilter, welche zur Trennung von Anregungslicht und Fluoreszenzlicht verwendet werden. Zwischen beiden Filtern verläuft der Kanal im mikrofluidischen Chip, in dem der Analyt mit dem nachzuweisenden Fluoreszenzfarbstoff geführt wird. Abbildung 60 zeigt den aufgebauten Sensor und schematisch dessen Funktionsweise. Der Mikrofluidikchip besteht aus Glas, da ein polymerbasierter Chip die Polarisation des Lichtes verändert, und damit die Polarisationsfilter für die Messung ungeeignet wären. Der mikrofluidische Kanal hat eine Breite und eine Tiefe von jeweils 1 mm. Die Polarisationsfilter (Thorlabs, Inc.), die Lichtquelle und die gedruckte Photodiode wurden entsprechend zueinander ausgerichtet und

mit UV-Klebstoff fixiert (Norland Optical Adhesive 65, Norland Products, Inc.). Bei der Lichtquelle handelte es sich um eine lösungsbasiert hergestellte organische lichtemittierende elektrochemische Zelle (OLEC), die als Resultat einer parallel laufenden Promotionsarbeit zum Aufbau des Fluoreszenzlichtsensors zur Verfügung gestellt wurde. Sowohl die Lichtquelle als auch die Photodiode wurden mit einer aktiven Fläche von 1 mm<sup>2</sup> hergestellt.

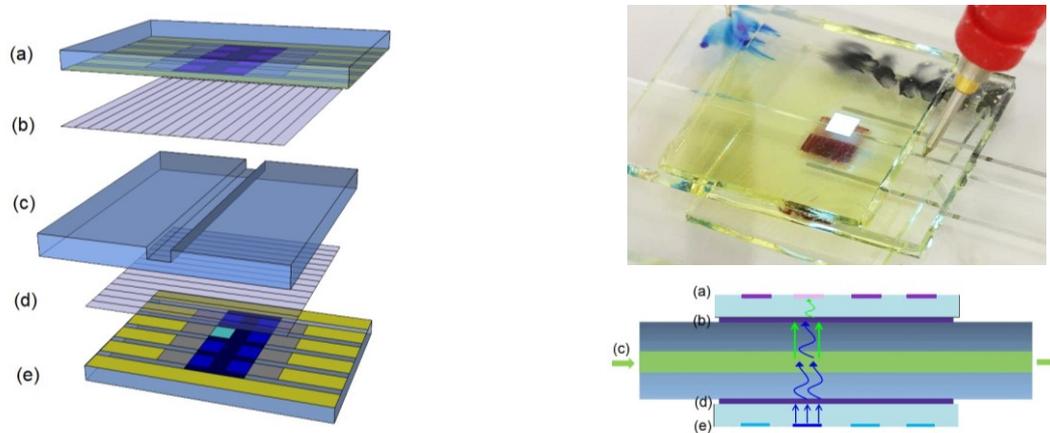


Abbildung 60: 3D-Ansicht und schematisch dargestellte Funktionsweise des aufgebauten Fluoreszenzsensors mit der vollständig gedruckten Photodiode (a, bzw. roter Bereich rechtes Bild), dem Emissionsfilter (b), dem Mikrofluidikchip mit eingebrachtem Kanal (c), dem Anregungsfilter (d) und der Anregungslichtquelle (e, bzw. leuchtender Pixel).

Zur Überprüfung der Eignung der verwendeten Photodiode zur Detektion des Fluoreszenzlichts wurde die Absorptionskurve der Diode (entspricht in ihrem Verlauf der EQE-Kurve, vgl. 5.2.2) mit dem Emissionsspektrum von FAM verglichen. Um zudem ein hohes Fluoreszenzsignal zu gewährleisten, wurde auch die Eignung der Lichtquelle zur Anregung der Fluoreszenz über den Vergleich ihres Emissionsspektrums und dem entsprechenden Absorptionsspektrum von FAM überprüft. Abbildung 61 zeigt alle Spektren im direkten Vergleich.

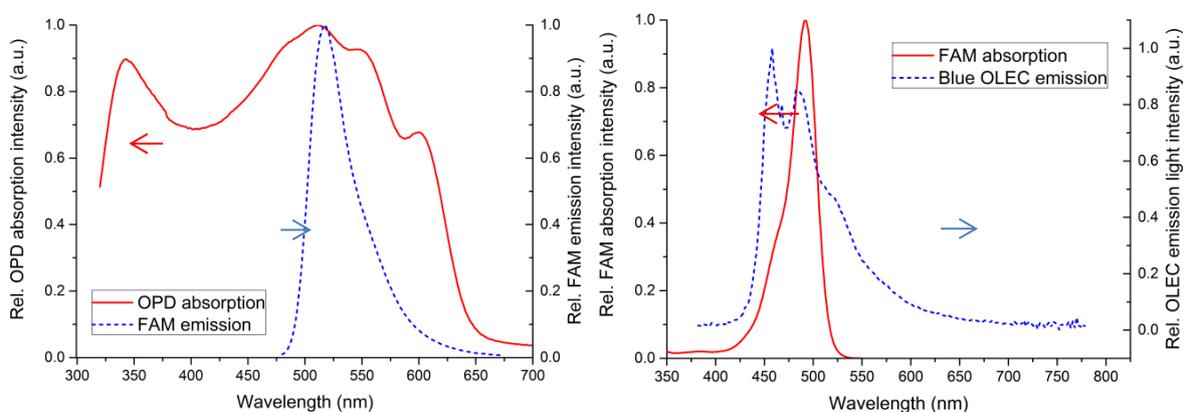


Abbildung 61: Absorptionsspektrum der Photodiode mit dem gleichfalls aufgetragenen Emissionsspektrum von FAM (a) und Emissionsspektrum der verwendeten lösungsbasiert hergestellten Lichtquelle mit dem aufgetragenen Absorptionsspektrum von FAM (b).

Dabei zeigt die Photodiode einen Absorptionspeak sehr nahe am Emissionspeak von FAM, so dass das Fluoreszenzlicht optimal detektiert werden kann. Gleichmaßen zeigt die Lichtquelle einen Emissionspeak sehr nahe am Absorptionspeak von FAM, so dass auch eine optimale Fluoreszenzanregung stattfinden kann.

Die verwendeten Polarisationsfilter wurden vor ihrem Einsatz im Sensor zunächst mit einer kommerziellen Leuchtdiode mit 480 – 500 nm Emissionspeak und einer Siliziumphotodiode auf ihre Filterwirkung hin vermessen. Dabei transmittiert ein einziger Polarisationsfilter lediglich 41,3 % des auf ihn treffenden Lichts. Somit werden auch nur maximal 41,3 % des im Prinzip möglichen unpolarisierten Fluoreszenzlichts angeregt. Von diesem Licht können wieder nur 41,3 % den zweiten Filter im Aufbau passieren, der 90 ° zum ersten Filter ausgerichtet ist. Damit treffen lediglich maximal 16 % des mit der Lichtquelle anregbaren Fluoreszenzlichts auf den Photodetektor. Da das Fluoreszenzlicht ungerichtet abgestrahlt wird, trifft in der Realität noch deutlich weniger Licht auf den Detektor. Von dem von der Lichtquelle emittierten Licht passieren lediglich 0,012 % beide Filter, so dass die Intensität des Fluoreszenzlichts für eine erfolgreiche Detektion noch einige Größenordnungen unter der Intensität des Anregungslichts liegen kann.

### 6.1.2 Messergebnisse

Verschiedene Konzentrationen von FAM im Bereich von 1 bis 200  $\mu\text{M}$  wurden in Wasser gelöst und anschließend mit dem aufgebauten Fluoreszenzsensor vermessen. Dazu wurde die Lichtquelle bei 500  $\text{cd}/\text{m}^2$  und bei 2000  $\text{cd}/\text{m}^2$  gepulst betrieben und das Messsignal der Photodiode mit einem Picoamperemeter gemessen (Keithley 6485 von Tektronix, Inc.). Abbildung 62 zeigt die Messpunkte mit bereits herausgerechnetem Untergrund für verschiedene FAM-Konzentrationen bei einer Anregung mit 500  $\text{cd}/\text{m}^2$ .

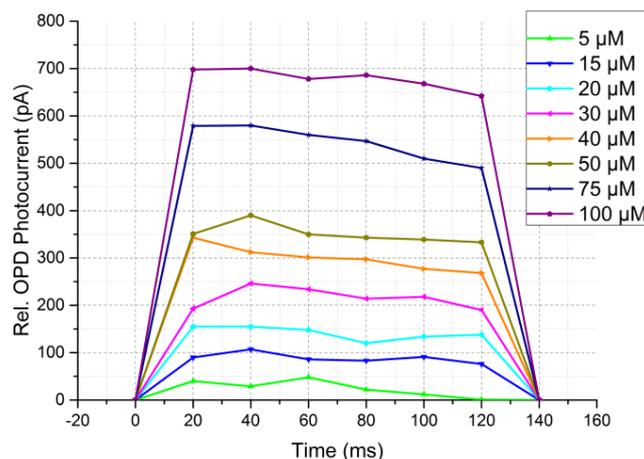


Abbildung 62: Messpunkte bei der Anregung der Fluoreszenz von verschiedenen FAM-Konzentrationen mit 500  $\text{cd}/\text{m}^2$ .

Der Untergrund wurde durch die Messung an reinem, destilliertem Wasser ermittelt und kommt hauptsächlich durch das beide Polarisationsfilter passierende Anregungslicht

zustande. Die Lichtpulse zur Anregung des Fluoreszenzlichts hatten eine Dauer von 140 ms. Alle 20 ms wurde ein Messsignal der Photodiode aufgenommen, so dass während eines Lichtpulses insgesamt sechs Messpunkte aufgezeichnet wurden. Um reproduzierbare Messergebnisse zu erhalten, wurde für jeden Lichtpuls der Mittelwert aus den sechs aufgenommenen Werten verwendet. Der Mittelwert aus insgesamt sechs Lichtpulsen wurde anschließend als Messsignal verwendet. Dadurch ergaben sich reproduzierbare Messergebnisse für alle gemessenen FAM-Konzentrationen. Abbildung 63 zeigt die aufgenommenen Ergebnisse für eine Anregung mit  $500 \text{ cd/m}^2$  (a) und  $2000 \text{ cd/m}^2$  (b). Die Fehlerbalken repräsentieren dabei den Fehler durch die gemittelten Lichtpulse.

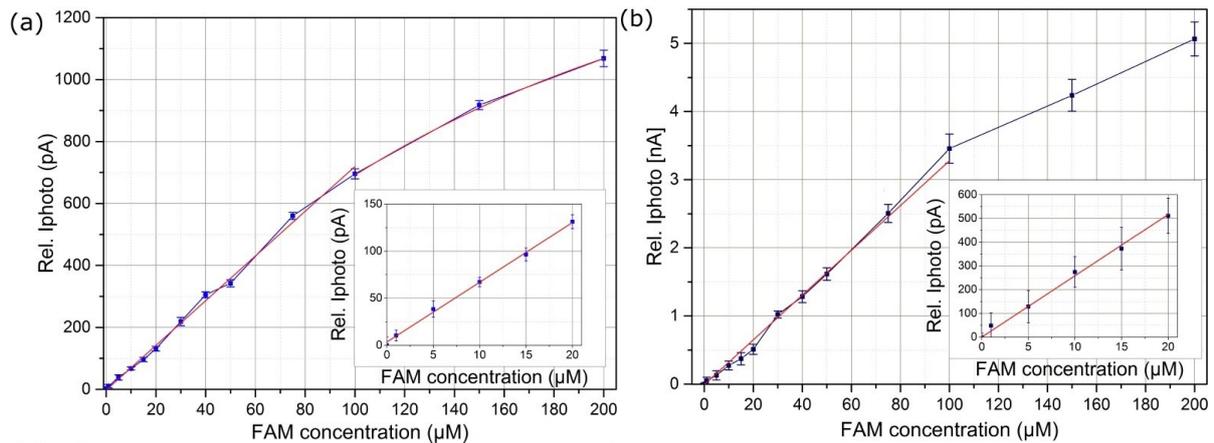


Abbildung 63: Gemessene Photoströme der Photodiode bei der Fluoreszenzanregung verschiedener FAM-Konzentrationen in Wasser. Die Anregung erfolgte mit  $500 \text{ cd/m}^2$  (a) und mit  $2000 \text{ cd/m}^2$  (b).

Bis  $20 \mu\text{M}$  ist das Messsignal linear von der Konzentration abhängig ( $R^2=0,9999$ ). Diese Abhängigkeit kann mit geringfügig abnehmender Güte bis  $100 \mu\text{M}$  angenommen werden. Ab  $100 \mu\text{M}$  werden die Messergebnisse nichtlinear und zeigen einen abnehmenden Anstieg. Diese Nichtlinearität entsteht durch die mit steigender FAM-Konzentration steigende Absorption der Lösung. Der Intensitätsverlust des Anregungssignals innerhalb des Anregungsvolumens wird damit nicht mehr vernachlässigbar. Mit zunehmender Eindringtiefe wird demnach weniger Fluoreszenzlicht angeregt, was ab  $100 \mu\text{M}$  messbar wird.

Mit dem aufgebauten Fluoreszenzlichtsensor sind FAM-Konzentrationen bis  $1 \mu\text{M}$  nachgewiesen worden. Das theoretische Nachweislimit des Sensors kann über das Signal-Rausch-Verhältnis (S/N) ermittelt werden. Es wurde für die Messung bestimmt und ist in Abbildung 64 dargestellt. Nähert sich der bei geringen FAM-Konzentrationen gemessene Photostrom dem Untergrund, erreicht ab einer bestimmten Konzentration das gewählte Setup sein theoretisches Limit. Hier ist das  $S/N = 1$  und das Messsignal somit nicht mehr vom Untergrund zu trennen. Bei allen gemessenen FAM-Konzentrationen liegt das S/N über 1,1 und zeigt damit, dass alle Messergebnisse valide bestimmbar sind. Ein S/N von 1,1 sollte bei den Messungen nicht unterschritten werden. Dieses wird bei dem gewählten Messaufbau

für Konzentrationen um 500 nM erreicht. Diese Konzentration bildet also das Detektionslimit des Sensors. Damit können mit dem erarbeiteten System geringere FAM-Konzentrationen gemessen werden, als es mit in der Literatur beschriebenen Systemen mit aufgedampften OLECs und OPDs gelang.<sup>17</sup> Diese zeigten Nachweisgrenzen von 10  $\mu\text{M}$ . Das Detektionslimit des vorgestellten Sensors kann durch die Verwendung von Lock-in-Verstärkern, so wie sie in der Literaturquelle verwendet wurden, zudem weiter gesenkt werden.

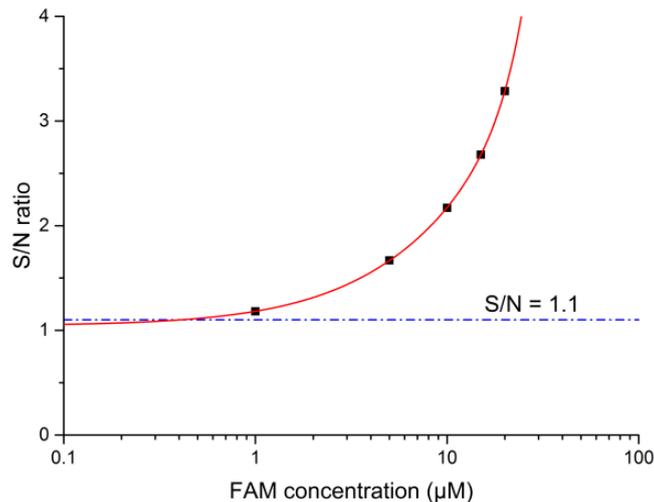


Abbildung 64: Ermitteltes Signal-Rausch-Verhältnis für die durchgeführten Messungen.

Die tintenstrahlgedruckte Photodiode zeigt das Potenzial für den Einsatz als Fluoreszenzdetektor. Die gewählten Herstellungsverfahren machen das System zudem sehr flexibel und einfach auf andere Anwendungsfälle und Substratmaterialien übertragbar.

## 6.2 Vollständig lösungsbasiert hergestellter Fluoreszenzsensor

Wie bereits beim aufgebauten Fluoreszenzsensor zuvor beschrieben, sind neben der Anregungsquelle und dem Detektor auch die verwendeten Filter zum Trennen des Anregungs- und Fluoreszenzlichts von großem Interesse. Um Farbstoffe mit sehr geringer Stokes-Verschiebung ( $< 50 \text{ nm}$ ) zum Nachweis vieler verschiedener Analyten verwenden zu können, sind im einfachsten Fall die bereits beschriebenen Polarisationsfilter nötig. Farbstoffe mit einer Stokes-Verschiebung von  $> 50 \text{ nm}$  machen auch den Einsatz anderer Lichtfilter möglich. Dabei werden bisher vorrangig farbstoffbasierte Filter verwendet, deren Absorptionsspektrum von vornherein durch die Wahl des Farbstoffs festgelegt ist. Daher muss eine genaue Abstimmung zwischen Filter, verwendeter Lichtquelle und Fluoreszenzfarbstoff erfolgen. Im Falle des Emissionsfilters soll der Farbstofffilter dabei das Anregungslicht absorbieren. Die in dieser Arbeit untersuchten nanopartikelbasierten Filter passen ihr Absorptionsspektrum durch das gerichtete Wachstum von Silber-Nanopartikeln dem eingestrahlten Lichtspektrum an und beginnen das eingestrahlte Licht zu absorbieren. Mit ihnen wird also die Verwendung vieler verschiedener Lichtquellen möglich, die den Filter durch Beleuchtung im bereits aufgebauten Setup *in situ* einstellen. Die so hergestellten

Fluoreszenzlichtdetektoren, also die Kombination aus Lichtfilter und Photodiode, sind damit sehr flexibel und für viele verschiedene Fluoreszenzfarbstoffe und Anregungslichtquellen einsetzbar. Da das System nicht manuell auf jedes Anregungslichtspektrum angepasst werden muss, sinken auch die Herstellungskosten solcher Sensoren gegenüber Sensoren mit farbstoffbasierten Lichtfiltern deutlich. Abbildung 65 zeigt schematisch die in einem Fluoreszenzsensor ablaufende Anpassung des Absorptionsspektrums des in dieser Arbeit entwickelten Lichtfilters.

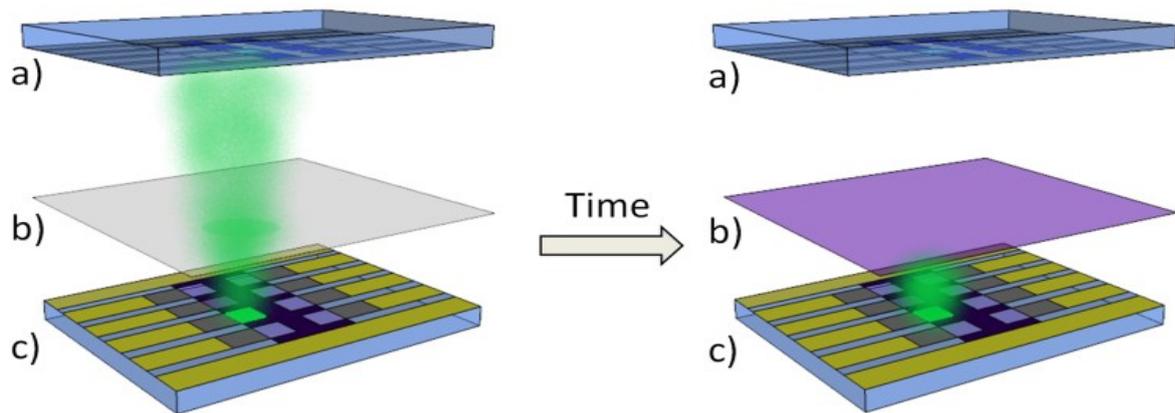


Abbildung 65: Vereinfachter schematischer Aufbau eines Fluoreszenzsensors mit Photodiode (a), Emissionsfilter (b) und Anregungslichtquelle (c). Nach einiger Beleuchtungszeit beginnt der zunächst transparente Emissionsfilter das Anregungslicht zu absorbieren.

Auch mit einem solchen Sensor wurde ein Messsetup entwickelt und auf seine Einsatzfähigkeit hin untersucht. Im Folgenden sind der Aufbau des Sensors, die Charakterisierung der Kombination aus Filter und Photodiode und die Fluoreszenzmessung exemplarisch gezeigt. Als nachzuweisender Fluoreszenzfarbstoff wurde Rhodamin 6G verwendet. Zur Anregung wird ein Laser mit einer Emissionswellenlänge von 532 nm verwendet. Dadurch wird ein Anregungsfilter zur Beschneidung des Anregungsspektrums überflüssig (vgl. Kapitel 2.3).

### 6.2.1 Aufbau des Sensors

Der demonstrierte Sensor besteht aus der Laserlichtquelle und der vollständig gedruckten Photodiode. Zwischen beiden befindet sich ein spektral angepasster plasmonischer Filter, der auf Basis der in Kapitel 4 beschriebenen Methode hergestellt wurde. Die Anpassung der Filtereigenschaften erfolgte mit grünen LEDs mit einem Emissionspeak bei 530 nm. Zwischen Laser und Sensor befindet sich ein mikrofluidischer Chip aus Polystyrol mit einem Kanal von 5 mm Breite und 40  $\mu\text{m}$  Tiefe, in dem der Analyt mit dem nachzuweisenden Fluoreszenzfarbstoff geführt wird. Abbildung 66 zeigt den aufgebauten Sensor und den Versuchsstand.

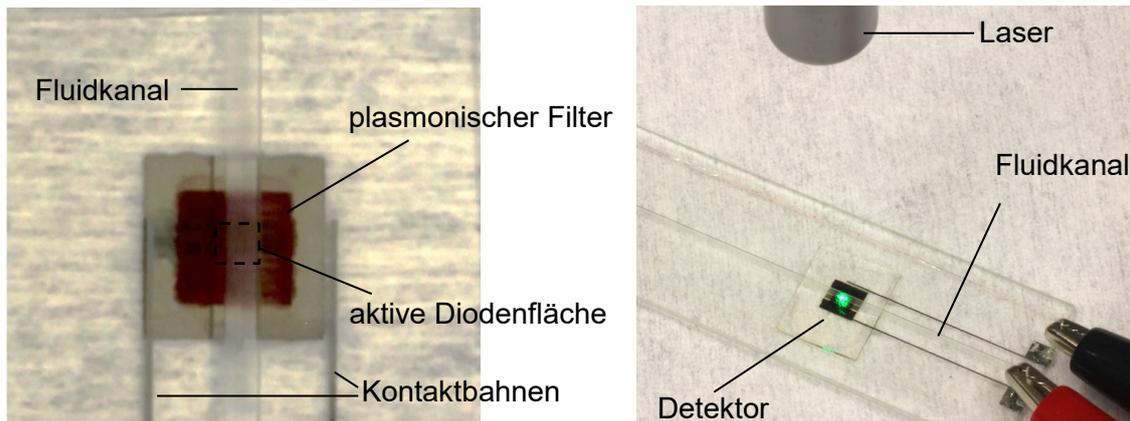


Abbildung 66: Aufbau des Sensors und des Versuchsstands

## 6.2.2 Charakterisierung des Sensors

Die spektrale Empfindlichkeit der Photodiode und somit auch der Kombination aus Diode und Filter lässt sich sehr gut über die EQE auswerten. Abbildung 67a zeigt dazu sowohl die EQE der gedruckten Photodiode (schwarz) als auch die Transmission des hergestellten Nanopartikelfilters (rot). Dabei zeigt der gepunktete Anteil der EQE-Kurve den Spektralbereich, der vom Lichtfilter absorbiert wird und somit nicht zum Fluoreszenzsignal beiträgt. Abbildung 67b zeigt das Absorptions- und das Emissionsspektrum von Rhodamin 6G (b).

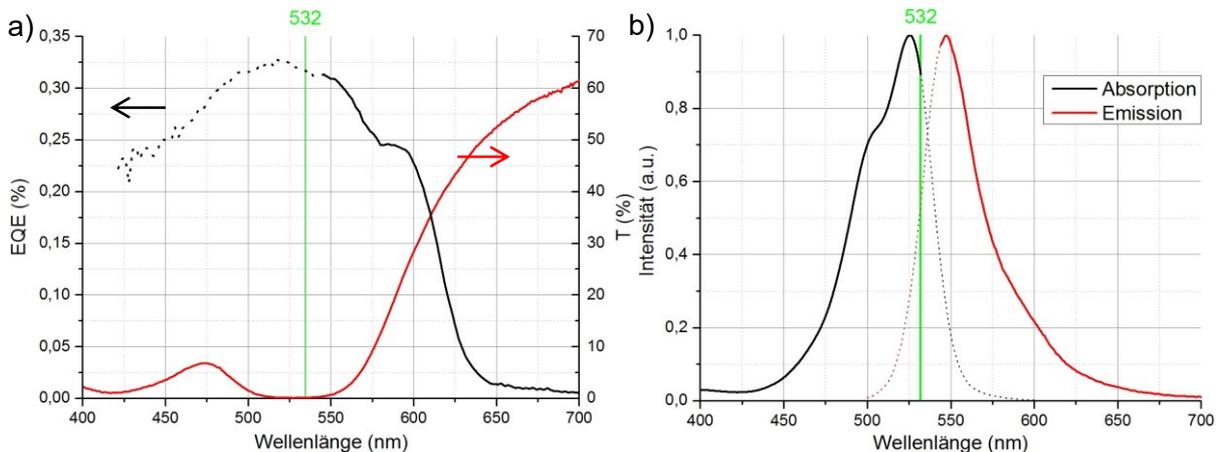


Abbildung 67: EQE der Photodiode sowie Transmissionsspektrum des verwendeten Nanopartikelfilters (a) und Absorptions- und Emissionsspektrum von Rhodamin 6G (b). In beiden Diagrammen ist die Wellenlänge des anregenden Lasers bei 532 nm eingezeichnet.

Das Spektrum des verwendeten plasmonischen Filters wurde durch die Beleuchtung mit grünen LEDs eingestellt (vgl. Kapitel 4). Dadurch ergeben sich Transmissionswerte von 0,07 % bei 532 nm und 52,35 % bei 650 nm. Der grüne Laser wird also effektiv vom Filter absorbiert und führt nur zu einem sehr geringen Detektorsignal (Untergrund). Die Transmission des Filters steigt von 0,7 % bei 550 nm nahezu linear an. Bei 585 nm übersteigt sie die mit den zuvor demonstrierten Polarisationsfiltern maximal erreichbaren 16 %. Zum theoretischen Vergleich der erzielbaren Messsignale mit Polarisations- bzw.

Nanopartikelfiltern kann zunächst eine effektive EQE des Fluoreszenzlichtdetektors (bestehend aus Diode und Filter) berechnet werden. Hierzu multipliziert man die EQE der verwendeten Photodiode mit dem Transmissionsspektrum des verwendeten Filters. Durch die Multiplikation der effektiven EQE mit dem Emissionsspektrum von Rhodamin 6G ergibt sich damit der wellenlängenabhängige Beitrag des emittierten Fluoreszenzlichts zum Messsignal des Detektors. Die Integrale dieser Kurven im Messbereich geben dann ein relatives Messsignal der Detektoren bei Anregung von Rhodamin 6G. Abbildung 68 zeigt die normalisierten Intensitäten, die mit den Polarisationsfiltern bzw. mit dem verwendeten Nanopartikelfilter bei der Beleuchtung ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) von Rhodamin 6G erreicht werden können.

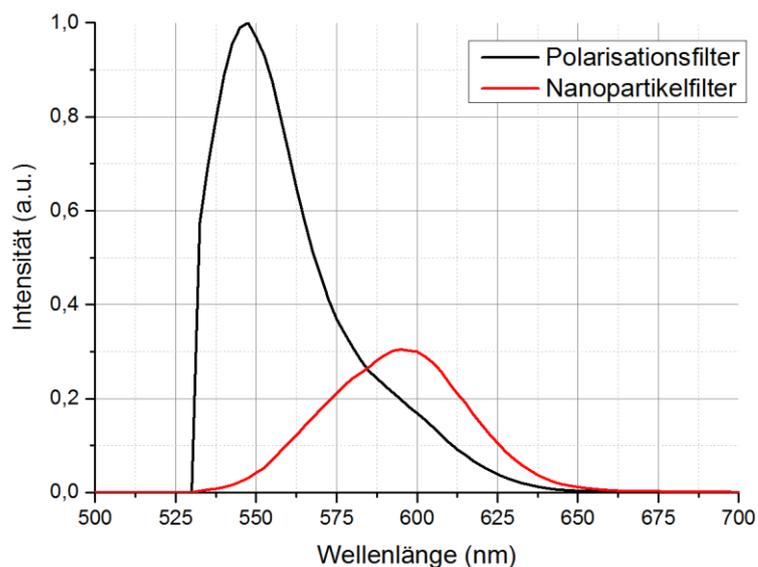


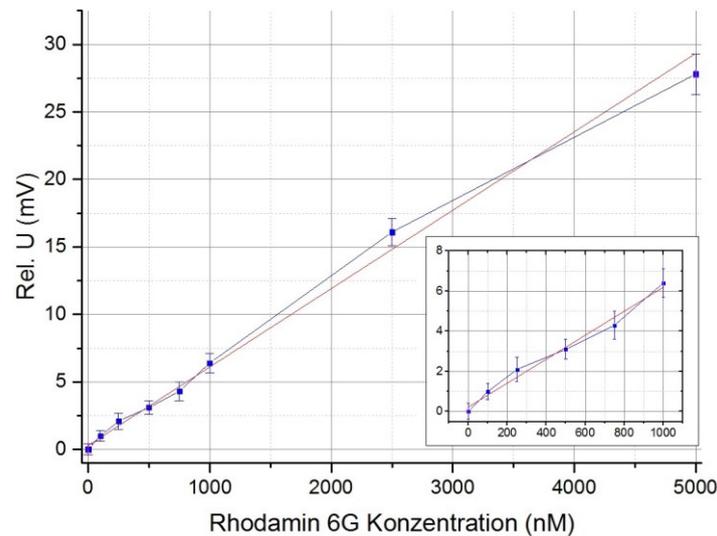
Abbildung 68: Effektive EQE der Photodiode mit Polarisationsfiltern bzw. Nanopartikelfilter multipliziert mit der Emissionswahrscheinlichkeit des Rhodamin 6G.

Der Emissionspeak von Rhodamin 6G liegt bei 547 nm und wird daher vom Nanopartikelfilter nur zu etwa 0,5 % transmittiert. Der maximale Beitrag zum Messsignal bei Verwendung dieses Filters ergibt sich bei 595 nm. Die Polarisationsfilter bilden hingegen das Emissionsspektrum des Farbstoffs nach und zeigen durch die Transmission von 16 % des kompletten sichtbaren Spektralbereichs eine deutlich höhere Ausbeute bei 547 nm, ab 585 nm jedoch eine geringere Ausbeute als die Sensoren mit Nanopartikelfilter. Insgesamt entspricht das gesamte Messsignal der Sensoren mit dem verwendeten Nanopartikelfilter  $\approx 40 \%$  des Signals, das mit den Polarisationsfiltern messbar wäre.

### 6.2.3 Messergebnisse

Verschiedene Konzentrationen von Rhodamin 6G im Bereich von 100 nM bis 5  $\mu\text{M}$  wurden in Wasser gelöst und anschließend mit dem aufgebauten Fluoreszenzsensor vermessen. Abbildung 69 zeigt die Messergebnisse der Fluoreszenzmessungen ohne Hintergrundsignal. Die Fluoreszenz des Farbstoffs wurde mit der Laserlichtquelle unter konstanter Beleuchtung angeregt und das Messsignal der Photodiode unter Verwendung

eines Transimpedanzwandler (FEMTO<sup>®</sup> Messtechnik GmbH) bei einer Verstärkung von  $10^8$  mit einem Spannungsmessgerät (Keysight 34401A, Keysight Technologies) gemessen. Die Messung erfolgte mit steigender Konzentration über das Einleiten der entsprechenden Lösungen in den Kanal. Zur Ermittlung des Hintergrunds wurde mit reinem Wasser begonnen. Dieser lag bei 26 mV. Der angegebene Fehler entspricht dem Rauschen des Messgeräts bei der jeweiligen Konzentration.



*Abbildung 69: Messergebnisse der Fluoreszenzmessung verschiedener Konzentrationen von Rhodamin 6G. Der Hintergrund, d.h. das Signal bei reinem Wasser, wurde bereits entfernt.*

Die gemessenen Signale sind wie bereits bei den Polarisationsfiltern linear von der verwendeten Farbstoffkonzentration abhängig ( $R=0,9912$ ). Alle Konzentrationen von  $5 \mu\text{M}$  bis herunter auf  $100 \text{ nM}$  waren mit dem aufgebauten Fluoreszenzmessplatz nachweisbar. In der Mikrofluidik können Farbstoff-Konzentrationen von  $\approx 100 \text{ nM}$  verwendet werden. Der vorgestellte Sensor, aufgebaut aus einer tintenstrahlgedruckten Photodiode und einem lösungsbasiert hergestellten, adaptierbaren, plasmonischen Lichtfilter zeigt also das Potenzial für den Einsatz als Fluoreszenzdetektor. Die gewählten Herstellungsverfahren machen das gesamte System sehr flexibel und einfach auf andere Anwendungsfälle und Substratmaterialien übertragbar.

## 6.3 Zusammenfassung und Fertigungsrichtlinien

### 6.3.1 Zusammenfassung

Es wurden zwei verschiedene Demonstratoren aufgebaut, mit denen sich Fluoreszenzmessungen durchführen lassen. Zum einen wurde innerhalb dieser Arbeit eine vollständig gedruckte Photodiode hybrid mit kommerziellen Polarisationsfiltern in einen Mikrofluidikchip integriert. Mit diesem Fluoreszenzdetektor lassen sich universell zahlreiche verschiedene Fluoreszenzfarbstoffe messen, auch solche mit sehr nahe beieinanderliegenden Anregungs- und Emissionspeaks. Zur Funktionsdemonstration wurden

verschiedene Konzentrationen von FAM gemessen. Dabei konnten Konzentrationen bis  $1 \mu\text{M}$  nachgewiesen werden. Damit ist der Sensor eine Größenordnung empfindlicher, als ein vergleichbarer Sensor mit OLED und OPD hergestellt aus der Gasphase.

Ein zweiter Demonstrator wurde als Kombination der vollständig tintenstrahlgedruckten Photodiode und einem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten, adaptierbaren, plasmonischen Filter aufgebaut. Die Anregung der Fluoreszenz von Rhodamin 6G wurde mit Hilfe eines grünen Lasers mit einer Wellenlänge von 532 nm durchgeführt. Mit diesem Detektor konnten in der Praxis typische Konzentrationen von 100 nM in einem handelsüblichen Mikrofluidikchip nachgewiesen werden.

Die Ergebnisse zeigen, dass sich vollständig tintenstrahlgedruckte Photodioden als Fluoreszenzlichtdetektoren eignen. Insbesondere in Kombination mit den entwickelten plasmonischen Lichtfiltern lassen sie sich monolithisch in mikrofluidische Systeme integrieren und bilden damit eine kostengünstige Alternative zu konventionellen ausschließlich hybrid integrierbaren Detektoren.

### 6.3.2 Fertigungsrichtlinien

Um für eine Fluoreszenzlichtmessung geeignete Detektoren vollständig über den Tintenstrahl Druck herzustellen, ist zunächst die Auswahl des nachzuweisenden Fluoreszenzfarbstoffs entscheidend. Die Emissionswellenlänge sollte zwischen 400 nm und 650 nm liegen. Liegt die Emissionswellenlänge außerhalb dieses Spektralbereichs, ist der entwickelte Detektor zum Nachweis dieses Fluoreszenzfarbstoffs ungeeignet. Liegt die Emissionswellenlänge innerhalb dieses Spektralbereichs, ist die Stokes-Verschiebung des Farbstoffs entscheidend für die Auswahl des verwendeten Emissionsfilters. Ist die Stokes-Verschiebung  $< 50 \text{ nm}$  sind die entwickelten Filter ungeeignet und ein geeigneter bisher ausschließlich hybrid integrierbarer Filter (bspw. ein Polarisationsfilter) muss zur Trennung des Anregungs- und Fluoreszenzlichts integriert werden. Ist die Stokes-Verschiebung  $> 50 \text{ nm}$  kann ein plasmonischer Filter in den Detektor monolithisch integriert und damit über den Tintenstrahl Druck hergestellt werden. Zur Herstellung eines solchen Filters kann das in Kapitel 4 beschriebene Verfahren genutzt werden. Mit Hilfe einer spektralen Vermessung der Filter kann bei Abweichungen von der erforderlichen Filterwirkung durch die Anpassung der Schichtdicke, der Silberkonzentration und der Herstellungsbedingungen eine Anpassung der Filterwirkung an den Fluoreszenzfarbstoff erfolgen. Ist der plasmonische Filter fertiggestellt oder wird ein hybrid integrierbarer Filter verwendet, erfolgt anschließend der Tintenstrahl Druck der Photodiode. Dazu wird das in Kapitel 4 beschriebene Verfahren verwendet und die Photodiode durch den aufeinanderfolgenden Druck der Einzelschichten samt Nachbehandlung als Mehrschichtsystem aufgebaut. Die Photodiode kann hinsichtlich der Quantenausbeute und Effizienz vermessen und ggf. durch Anpassung der verwendeten Einzelschichten optimiert werden. Die Kombination aus Filter und Photodiode bildet den

Fluoreszenzlichtdetektor und kann nach Fertigstellung für die angedachte Applikation verwendet werden. Die Fertigungsrichtlinien bzw. die Fertigungsprozesskette ist schematisch in Abbildung 70 gezeigt.

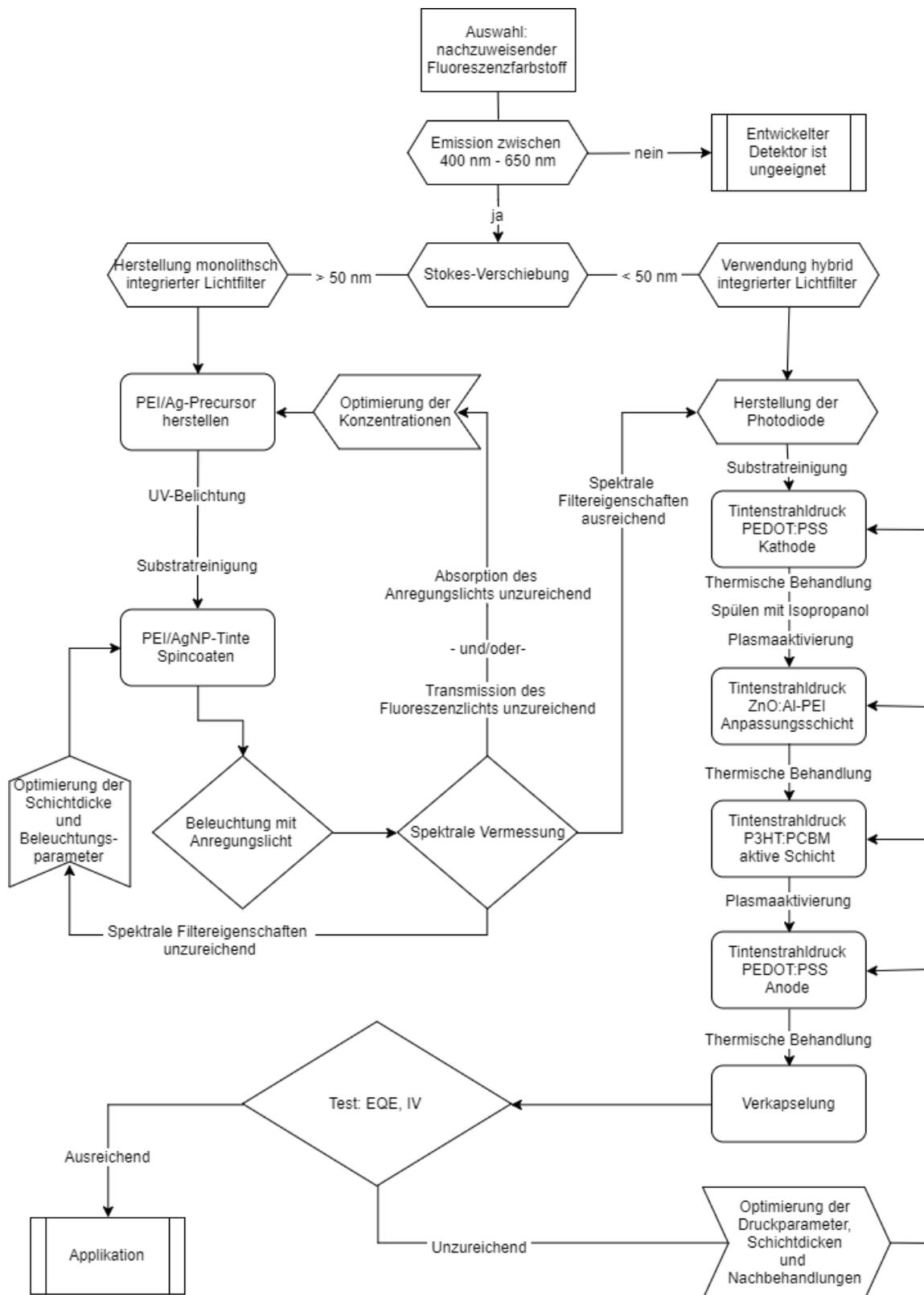


Abbildung 70: Fertigungsprozesskette zur Herstellung tintenstrahlgedruckter wellenlängenselektiver Detektoren für die Fluoreszenzlichtanalyse.

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

Mikrofluidische Lab-on-a-Chip Systeme haben aufgrund ihrer Kompaktheit ein hohes Potenzial zur Etablierung einer dezentralen Diagnostik in Laborqualität. Ein wichtiges Ziel ist dabei die kostengünstige Integration verschiedener Funktionalitäten, die eine vielseitig einsetzbare Analytik ermöglichen. Schlüsselkomponenten bilden optische Messverfahren auf Chipbasis, mit denen sich sehr geringe Konzentrationen verschiedener chemisch, medizinisch und biologisch relevanter Substanzen nachweisen lassen. Ein in der Analytik häufig verwendetes Verfahren ist die Fluoreszenzlichtdetektion. Die hybride Integration in mikro-fluidische Chips macht die Chips jedoch teuer und damit für Point-of-Care Anwendungen unattraktiv. Die Entwicklung monolithisch integrierbarer Fluoreszenzlichtdetektoren ist daher Grundvoraussetzung für die Etablierung mikrofluidischer Chips im Point-of-Care-Bereich.

Auf dieser Grundlage wurde im Rahmen dieser Dissertation ein Verfahren zur kostengünstigen tintenstrahlgedruckten Fertigung eines Detektors zur Fluoreszenzlichtanalyse entwickelt. Den Sensor bildet eine vollständig gedruckte, breitbandig absorbierende Photodiode zur Messung von Fluoreszenzlicht im VIS-Bereich. In Kombination mit einem ebenfalls entwickelten, spektral adaptierbaren Lichtfilter auf Basis von Silber-Nanopartikeln wird der gesamte Detektor wellenlängenselektiv und damit für eine Vielzahl verschiedener im VIS-Bereich emittierender Fluoreszenzfarbstoffe einsetzbar. Zur Funktionsprüfung des entwickelten Detektors wurden zwei verschiedene Demonstratoren entwickelt. Einerseits wurde ein Fluoreszenzdetektor bestehend aus einer vollständig tintenstrahlgedruckten Photodiode und einem adaptierbaren, plasmonischen Lichtfilter zum Nachweis von Fluoreszenzfarbstoffen mit einer Stokes-Verschiebung von  $> 50$  nm aufgebaut. Der Filter wurde dabei mit grünen LEDs so adaptiert, dass er das Licht des Anregungslasers mit einer Wellenlänge von 532 nm nur zu 0,07 % und das Fluoreszenzlicht bei 600 nm zu 30 % transmittierte. In einem kommerziellen Mikrofluidikchip auf Polymerbasis konnten mit diesem Aufbau Konzentrationen von Rhodamin 6G bis herunter zu 100 nM gemessen werden. **Damit wurde der erste vollständig lösungsbasiert und in Mikrofluidikchips monolithisch integrierbare Fluoreszenzsensor entwickelt, mit welchem in der Literatur für hybrid integrierte Systeme beschriebene Farbstoffkonzentrationen nachweisbar sind.** Neben diesem Funktionsdemonstrator wurde ein Detektor zur konzentrationsabhängigen Messung von Fluoreszenzfarbstoffen mit geringer Stokes-Verschiebung entwickelt. Dieser wurde aus der vollständig gedruckten Photodiode, einer vollständig lösungsbasiert hergestellten Lichtquelle (organischen, elektrochemischen Zelle OLEC) und zwei hybrid integrierten linearen Polarisationsfiltern aufgebaut. **Der Sensor ist der erste in einen mikrofluidischen Chip integrierte Fluoreszenzlichtsensor mit sowohl einer vollständig lösungsbasiert hergestellten Lichtquelle und einem vollständig tintenstrahlgedruckten Detektor.** Mit diesem Sensor konnten minimale Konzentrationen

des Fluoreszenzfarbstoffs Fluorescein von 1  $\mu\text{M}$  bei einem Signal-Rausch-Verhältnis von 1,1 nachgewiesen werden. Damit ist der aufgebaute Sensor eine Größenordnung empfindlicher, als ein bereits in der Literatur beschriebener Sensor mit mittels Gasphasenabscheidung hergestellten OLEDs und OPDs.

Zur Herstellung des wellenlängenselektiven Detektors zur Fluoreszenzlichtanalyse **wurde eine Prozesskette zur Herstellung von Photodioden mit vereinfachter Architektur unter Verwendung einer neu entwickelten Schicht zur Anpassung der Kathoden-Austrittsarbeit entwickelt.** Dabei wurden ausschließlich kommerziell erhältliche Materialien verwendet. Ein Gemisch aus Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl) (P3HT) und [6,6]-Phenyl-C61Buttersäuremethylester (PCBM) wurde in eine druckbare Tinte überführt und bildete die aktive Schicht, mit der sich der gesamte optische Spektralbereich zwischen 400 nm und 650 nm Lichtwellenlänge detektieren lässt. Eine kommerzielle Dispersion aus mit Aluminium dotierten Zinkoxid-Nanopartikeln (ZnO:Al) wurde mit Polyethylenimin (PEI) im Massenverhältnis 19:1 zu einer neuartigen Schicht zur Anpassung der Kathoden-Austrittsarbeit kombiniert. Die ZnO:Al-Nanopartikel weisen eine Austrittsarbeit von 3,9 eV auf. Durch die Zugabe von PEI kann diese auf 3,6 eV gesenkt und so ein effektiverer Elektronenübergang vom PCBM auf die Kathode gewährleistet werden. Die so hergestellte Kompositschicht weist nur eine geringfügig geringere elektrische Leitfähigkeit auf, als sie mit der reinen ZnO:Al-Schicht bei gleicher Nachbehandlung erzielt werden konnte. Damit kann die Schichtdicke so gewählt werden, dass sie unter Verwendung der Tintenstrahldrucktechnologie herstellbar ist. Mit dieser Zwischenschicht wurden Dioden aufgebaut und mit Dioden mit Zwischenschichten aus reinem ZnO:Al oder PEI verglichen. Aufgrund hoher Anforderungen an die Oberflächenhomogenität der einzelnen Schichten im Schichtstapel wurden die Untersuchungen zunächst auf vorstrukturierten Indiumzinnoxid Kathoden durchgeführt. Die höchste Effizienz von  $\eta = 0,68 \%$  wurde an Dioden mit der neu entwickelten ZnO:Al-PEI-Schicht gemessen. Nach der Optimierung der Schichtdicke der aktiven Schicht auf 300 nm wurde ein 4-Schichtstapel bestehend aus mit Silber-Nanodrähten infiltriertem Poly-3,4-ethylendioxythiophen Polystyrolsulfonat (PEDOT:PSS HY) als Kathode, ZnO:Al-PEI zur Anpassung der Austrittsarbeit, P3HT:PCBM als aktive Schicht und PEDOT:PSS HY als Anode vollständig tintenstrahldruckt. **Damit wurde eine Prozesskette zur Herstellung von Photodioden mit vereinfachter Architektur und zudem die erste vollständig gedruckte organische Photodiode unter Verwendung von ZnO:Al-PEI zum Einsatz als Fluoreszenzdetektor demonstriert.** Die erzielten Wirkungsgrade lagen bei  $\eta = 1,72 \%$  und die erzielten Kurzschlussstromdichten bei **8,9 mA/cm<sup>2</sup>**. Diese liegen somit im Rahmen vergleichbarer Dioden. Bei einem klassischen Einsatzfall bei einer Spannung von  $-1 \text{ V}$  liegt der Dunkelstrom zudem fünf Größenordnungen unter dem Strom im Beleuchtungsfall, weshalb sich die entwickelten Detektoren im hohen Maße als Photodetektoren eignen. Neben den Photodioden wurden auf Basis von Silber-Nanopartikeln lösungsbasiert herstellbare, spektral adaptierbare Lichtfilter

entwickelt, die das Anregungslicht vom Fluoreszenzlicht trennen und so eine sensitive Messung ermöglichen. Diese Filter unterscheiden sich von klassischen Farbstofffiltern im physikalischen Prinzip der Filterwirkung. So wirkt bei ihnen die Oberflächen-Plasmonenresonanz der Nanopartikel effektiv zur Senkung der transmittierten Intensität der entsprechenden Resonanzwellenlänge. Diese Oberflächen-Plasmonenresonanz hängt bei gleicher Matrix hauptsächlich von der Form und Größe der Silber-Nanopartikel ab und lässt sich entsprechend durch Änderung der Form und Größe im optischen Spektralbereich verschieben. Wird PEI als Matrix und Stabilisator der Partikel verwendet, kann ein Nanopartikelwachstum in einer bestimmten Vorzugsorientierung durch die Bestrahlung der in der transparenten Schicht dispergierten Partikel mit Licht erzielt werden. Dabei wirkt das PEI zusätzlich als Reduktionsmittel adsorbierter Silberionen an den durch die Plasmonenschwingung energetisch begünstigten Positionen der Nanopartikel. Die Bestrahlung mit VIS-Licht führt zum Erwachsen von Nanoplättchen aus den zunächst sphärischen Partikeln. Die Nanoplättchen folgen einer Evolution und durchlaufen verschiedene Formen wie runde Plättchen, regelmäßige und unregelmäßige Hexagone und gleichseitige Dreiecke. **Der neue Ansatz zum gerichteten Wachstum der Nanopartikel wurde erstmals im Rahmen dieser Arbeit beschrieben und anhand von REM-Messungen und dem Größenvergleich der gebildeten Nanopartikel untermauert.** So wurde festgestellt, dass regelmäßige Hexagone zu unregelmäßigen Hexagonen bis hin zu gleichseitigen Dreiecken erwachsen. Diese dreieckigen Nanoplättchen wiederum wachsen weiter zu unregelmäßigen und anschließend zu regelmäßigen hexagonalen Nanoplättchen. Die PEI-Schichten mit den dispergierten formveränderbaren Silber-Nanopartikeln können als lösungsbasiert herstellbare Lichtfilter eingesetzt werden, deren Emissionsspektrum nachträglich durch das gezielte Bestrahlen mit VIS-Licht definierter Wellenlänge adaptiert werden kann. Dabei beginnen sich die Nanopartikel so zu verformen, dass sie das eingestrahlte Licht, beispielsweise das Anregungslicht für die Fluoreszenzmessung, absorbieren. **Es wurden somit die ersten adaptierbaren, lösungsbasiert herstellbaren Lichtfilter entwickelt, deren Absorptionsspektrum sich nachträglich durch die Bestrahlung mit Licht hoher Intensität gezielt einstellen lässt.**

Fluoreszenzdetektoren, die monolithisch in kunststoffbasierte mikrofluidische Lab-on-a-Chip Systeme integriert werden können, ermöglichen die Etablierung einer dezentralen Diagnostik im Point-of-care-Bereich. Der entwickelte Detektor zeigt das Potenzial der tintenstrahlendruckbasierten Herstellung von Photodioden und Lichtfiltern und deren Integrationsfähigkeit in LoC-Systeme. Der Nachweis der Funktionsfähigkeit des entwickelten Detektors in verschiedenen breitenwirksamen Anwendungsszenarien in den Lebenswissenschaften (wie z.B. ein Zöliakienachweis) kann die tintenstrahlendruckbasierte Herstellung für die Industrie interessant machen und diese langfristig in der industriellen Fertigung von mikrofluidischen Lab-on-a-Chip-Systemen etablieren.

---

## Literaturverzeichnis

- [1] Yi, C., Li, C. W., Ji, S. & Yang, M. Microfluidics technology for manipulation and analysis of biological cells. *Analytica Chimica Acta* **560**, 1–23 (2006).
- [2] Yamada, K., Shibata, H., Suzuki, K. & Citterio, D. Toward practical application of paper-based microfluidics for medical diagnostics: state-of-the-art and challenges. *Lab on a Chip* **17**, 1206–1249 (2017).
- [3] Tseng, P., Murray, C., Kim, D. & Di Carlo, D. Research highlights: Printing the future of microfabrication. *Lab Chip* **14**, 1491–1495 (2014).
- [4] Li, J., Rossignol, F. & Macdonald, J. Inkjet printing for biosensor fabrication: Combining chemistry and technology for advanced manufacturing. *Lab Chip* **15**, 2538–2558 (2015).
- [5] Pabst, O. *et al.* All inkjet-printed piezoelectric polymer actuators: Characterization and applications for micropumps in lab-on-a-chip systems. *Org. Electron. physics, Mater. Appl.* **14**, 3423–3429 (2013).
- [6] Pabst, O. *et al.* Inkjet printed micropump actuator based on piezoelectric polymers: Device performance and morphology studies. *Org. Electron. physics, Mater. Appl.* **15**, 3306–3315 (2014).
- [7] Hoera, C. *et al.* An integrated microfluidic chip enabling control and spatially resolved monitoring of temperature in micro flow reactors. *Anal. Bioanal. Chem.* **407**, 387–396 (2015).
- [8] Skadell, M. M. *et al.* A chip-integrated highly variable thermal flow rate sensor. *Sensors Actuators B Chem.* **225**, 42–49 (2015).
- [9] Gai, H., Li, Y. & Yeung, E. S. Optical detection systems on microfluidic chips. *Top. Curr. Chem.* **304**, 171–201 (2011).
- [10] Izquierdo, R., Lefevre, F., Schougaard, S. B., Packirisam, M. & Acharya, A. Integration of polypyrrole microactuators and organic optoelectronic devices for lab-on-chip applications. in *Electronics, Circuits, and Systems, 2009. ICECS 2009. 16th IEEE International Conference on* 639–642 (2009).
- [11] Pennathur, S. & Fygenson, D. K. Improving fluorescence detection in lab on chip devices. *Lab Chip* **8**, 649 (2008).

- 
- [12] Bassani, T. *et al.* Fluorescence-based Lab-on-Chip spot design for improved signal detection. in *Proceedings of the Annual International Conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society, EMBS* 543–546 (2012).
- [13] Myers, F. B. & Lee, L. P. Innovations in optical microfluidic technologies for point-of-care diagnostics. *Lab Chip* **8**, 2015–2031 (2008).
- [14] Meller, G. & Grasser, T. *Organic Electronics*. **223**, (Springer Berlin Heidelberg, 2010).
- [15] Lilliu, S. *et al.* Inkjet-printed organic photodiodes. *Thin Solid Films* **520**, 610–615 (2011).
- [16] Hoth, C. N., Choulis, S. A., Schilinsky, P. & Brabec, C. J. High Photovoltaic Performance of Inkjet Printed Polymer:Fullerene Blends. *Adv. Mater.* **19**, 3973–3978 (2007).
- [17] Pais, A., Banerjee, A., Klotzkin, D. & Papautsky, I. High-sensitivity, disposable lab-on-a-chip with thin-film organic electronics for fluorescence detection. *Lab Chip* **8**, 794–800 (2008).
- [18] Cuennet, J. G., Vasdekis, a E. & Psaltis, D. Optofluidic-tunable color filters and spectroscopy based on liquid-crystal microflows. *Lab Chip* **13**, 2721–6 (2013).
- [19] Llobera, A. *et al.* Monolithic PDMS passband filters for fluorescence detection. *Lab Chip* **10**, 1987–92 (2010).
- [20] Hofmann, O. *et al.* Monolithically integrated dye-doped PDMS long-pass filters for disposable on-chip fluorescence detection. *Lab Chip* **6**, 981 (2006).
- [21] Brinkman, W. F., Haggan, D. E. & Troutman, W. W. A history of the invention of the transistor and where it will lead us. *IEEE J. Solid-State Circuits* **32**, 1858–1864 (1997).
- [22] Khan, S., Lorenzelli, L. & Dahiya, R. S. Technologies for printing sensors and electronics over large flexible substrates: A review. *IEEE Sens. J.* **15**, 3164–3185 (2015).
- [23] Sun, S.-S. & Dalton, L. R. *Introduction to organic electronic and optoelectronic materials and devices*. (CRC Press, 2008).
- [24] Klauk, H. *Organic electronics. II : more materials and applications*. (Wiley-VCH, 2012).
- [25] Sasabe, H. & Kido, J. Multifunctional Materials in High-Performance OLEDs: Challenges for Solid-State Lighting. *Chem. Mater.* **23**, 621–630 (2011).
- [26] Jansen-van Vuuren, R. D., Armin, A., Pandey, A. K., Burn, P. L. & Meredith, P. Organic Photodiodes: The Future of Full Color Detection and Image Sensing. *Adv. Mater.* **28**, 4766–4802 (2016).

- 
- [27] Williams, G., Backhouse, C. & Aziz, H. Integration of Organic Light Emitting Diodes and Organic Photodetectors for Lab-on-a-Chip Bio-Detection Systems. *Electronics* **3**, 43–75 (2014).
- [28] Kim, D., Jeong, S., Lee, S., Park, B. K. & Moon, J. Organic thin film transistor using silver electrodes by the ink-jet printing technology. *Thin Solid Films* **515**, 7692–7696 (2007).
- [29] Orecchini, G. *et al.* Inkjet printed organic transistors for sustainable electronics. in *Electronic Components and Technology Conference (ECTC), 2010 Proceedings 60th* 985–989 (2010).
- [30] Ginting, R. T., Yap, C. C., Yahaya, M., Fauzia, V. & Salleh, M. M. Active layer spin coating speed dependence of inverted organic solar cell based on Eosin-Y-coated ZnO nanorod arrays. *J. Phys. Conf. Ser.* **431**, (2013).
- [31] Lan, D.-H., Hong, S.-H., Chou, L.-H., Wang, X.-F. & Liu, C.-L. High throughput two-step ultrasonic spray deposited CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub> thin film layer for solar cell application. *J. Power Sources* **390**, 270–277 (2018).
- [32] Prabeesh, P., Saritha, P., Selvam, I. P. & Potty, S. N. Fabrication of CZTS thin films by dip coating technique for solar cell applications. *Mater. Res. Bull.* **86**, 295–301 (2017).
- [33] Andersson, L. M. Fully Slot-Die-Coated All-Organic Solar Cells. *Energy Technol.* **3**, 437–442 (2015).
- [34] Chang, J. S., Facchetti, A. F. & Reuss, R. A Circuits and Systems Perspective of Organic/Printed Electronics: Review, Challenges, and Contemporary and Emerging Design Approaches. *IEEE J. Emerg. Sel. Top. Circuits Syst.* **7**, 7–26 (2017).
- [35] Teichler, A., Perelaer, J. & Schubert, U. S. Inkjet printing of organic electronics – comparison of deposition techniques and state-of-the-art developments. *J. Mater. Chem. C* **1**, 1910 (2013).
- [36] Hoey, J. M., Lutfurakhmanov, A., Schulz, D. L. & Akhatov, I. S. A review on aerosol-based direct-write and its applications for microelectronics. *J. Nanotechnol.* **2012**, (2012).
- [37] Tobjörk, D. & Österbacka, R. Paper electronics. *Adv. Mater.* **23**, 1935–1961 (2011).
- [38] Kippelen, B., Brédas, J.-L., Kanwal, A., Miller, S. & Chhowalla, M. Organic photovoltaics. *Energy Environ. Sci.* **2**, 251 (2009).

- 
- [39] Baeg, K. J., Binda, M., Natali, D., Caironi, M. & Noh, Y. Y. Organic light detectors: Photodiodes and phototransistors. *Adv. Mater.* **25**, 4267–4295 (2013).
- [40] Hoppe, H. & Sariciftci, N. S. Organic solar cells: An overview. *J. Mater. Res.* **19**, 1924–1945 (2004).
- [41] Sariciftci, N. S., Smilowitz, L., Heeger, A. J. & Wudl, F. Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene. *Science (80-. )*. **258**, 1474–1476 (1992).
- [42] Brabec, C. J. & Dyakonov, V. Photoinduced Charge Transfer in Bulk Heterojunction Composites. in *Organic Photovoltaics* 1–56 (Springer Berlin Heidelberg, 2013).
- [43] Chen, L. M., Hong, Z., Li, G. & Yang, Y. Recent progress in polymer solar cells: Manipulation of polymer: Fullerene morphology and the formation of efficient inverted polymer solar cells. *Adv. Mater.* **21**, 1434–1449 (2009).
- [44] Thompson, B. C. & Fréchet, J. M. J. Polymer–Fullerene Composite Solar Cells. *Angew. Chemie Int. Ed.* **47**, 58–77 (2008).
- [45] Cahen, D. & Ginley, D. S. *Fundamentals of Materials for Energy and Environmental Sustainability*. (Cambridge University Press, 2018).
- [46] Kim, H., Shin, M. & Kim, Y. Influence of thermal annealing on the deformation of a lithium fluoride nanolayer in polymer : fullerene solar cells. *EPL (Europhysics Lett.)* **84**, 58002 (2008).
- [47] Brabec, C. J. *et al.* Origin of the Open Circuit Voltage of Plastic Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **11**, 374–380 (2001).
- [48] Mikhnenko, O. V., Blom, P. W. M. & Nguyen, T.-Q. Exciton diffusion in organic semiconductors. *Energy Environ. Sci.* **8**, 1867–1888 (2015).
- [49] Li, S. B. *et al.* A designed bithiopheneimide-based conjugated polymer for organic photovoltaic with ultrafast charge transfer at donor/PC71BM interface: Theoretical study and characterization. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 25799–25808 (2014).
- [50] Bian, L., Zhu, E., Tang, J., Tang, W. & Zhang, F. Recent progress in the design of narrow bandgap conjugated polymers for high-efficiency organic solar cells. *Prog. Polym. Sci.* **37**, 1292–1331 (2012).
- [51] Costa, J. C. S., Taveira, R. J. S., Lima, C. F. R. A. C., Mendes, A. & Santos, L. M. N. B. F. Optical band gaps of organic semiconductor materials. *Opt. Mater. (Amst.)* **58**, 51–60 (2016).

- 
- [52] Son, H. J. *et al.* Are we there yet? Design of better conjugated polymers for polymer solar cells. *J. Mater. Chem.* **21**, 18934 (2011).
- [53] Brabec, C. J. *et al.* Tracing photoinduced electron transfer process in conjugated polymer/fullerene bulk heterojunctions in real time. *Chemical Physics Letters* **340**, (2001).
- [54] Kim, J. S. *et al.* Control of the electrode work function and active layer morphology via surface modification of indium tin oxide for high efficiency organic photovoltaics. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 112111 (2007).
- [55] Khalil, A., Ahmed, Z., Touati, F. & Masmoudi, M. Review on organic solar cells. in *13th International Multi-Conference on Systems, Signals and Devices, SSD 2016* 342–353 (IEEE, 2016).
- [56] Xing, Y.-J. *et al.* Increased work function in PEDOT:PSS film under ultraviolet irradiation. *Chinese Phys. B* **23**, 38504 (2014).
- [57] Yu, J., Zheng, Y. & Huang, J. Towards high performance organic photovoltaic cells: A review of recent development in organic photovoltaics. *Polymers (Basel)*. **6**, 2473–2509 (2014).
- [58] Abdulrazzaq, O. A., Saini, V., Bourdo, S., Dervishi, E. & Biris, A. S. Organic solar cells: A review of materials, limitations, and possibilities for improvement. *Part. Sci. Technol.* **31**, 427–442 (2013).
- [59] Guerrero, A. *et al.* Oxygen doping-induced photogeneration loss in P3HT:PCBM solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **100**, 185–191 (2012).
- [60] Krebs, F. C. & Norrman, K. Analysis of the failure mechanism for a stable organic photovoltaic during 10 000 h of testing. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **15**, 697–712 (2007).
- [61] Goldys, E. M. Fluorescence applications in biotechnology and life sciences. in *Fluorescence applications in biotechnology and life sciences* 262–264 (John Wiley & Sons, 2009).
- [62] Shin, K. S. *et al.* Miniaturized fluorescence detection chip for queching assay of atrazine. in *Proceedings of IEEE Sensors* 366–369 (IEEE, 2006).
- [63] Burns, M. A. *et al.* Integrated nanoliter DNA analysis device. *Science (80-. )*. **282**, 484–487 (1998).

- 
- [64] Chen, H. T. & Wang, Y. N. Fluorescence detection in a micro flow cytometer without on-chip fibers. *Microfluid. Nanofluidics* **5**, 689–694 (2008).
- [65] Tung, Y. C., Zhang, M., Lin, C. T., Kurabayashi, K. & Skerlos, S. J. PDMS-based optofluidic micro flow cytometer with two-color, multi-angle fluorescence detection capability using PIN photodiodes. *Sensors Actuators, B Chem.* **98**, 356–367 (2004).
- [66] Schonbrun, E., Abate, A. R., Steinvurzel, P. E., Weitz, D. A. & Crozier, K. B. High-throughput fluorescence detection using an integrated zone-plate array. *Lab Chip* **10**, 852–856 (2010).
- [67] Coskun, A. F., Sencan, I., Su, T.-W. & Ozcan, A. Lensless wide-field fluorescent imaging on a chip using compressive decoding of sparse objects. *Opt. Express* **18**, 10510–23 (2010).
- [68] Balsam, J., Ossandon, M., Kostov, Y., Bruck, H. A. & Rasooly, A. Lensless CCD-based fluorometer using a micromachined optical Söller collimator. *Lab Chip* **11**, 941 (2011).
- [69] Balsam, J., Ossandon, M., Bruck, H. A. & Rasooly, A. Modeling and design of micromachined optical Söller collimators for lensless CCD-based fluorometry. *Analyst* **137**, 5011 (2012).
- [70] Arpali, S. A., Arpali, C., Coskun, A. F., Chiang, H.-H. & Ozcan, A. High-throughput screening of large volumes of whole blood using structured illumination and fluorescent on-chip imaging. *Lab Chip* **12**, 4968 (2012).
- [71] Pires, N. M. M., Dong, T., Hanke, U. & Hoivik, N. Integrated optical microfluidic biosensor using a polycarbazole photodetector for point-of-care detection of hormonal compounds. *J. Biomed. Opt.* **18**, 97001 (2013).
- [72] Charwat, V., Purtscher, M., Tedde, S. F., Hayden, O. & Ertl, P. Standardization of microfluidic cell cultures using integrated organic photodiodes and electrode arrays. *Lab Chip* **13**, 785–797 (2013).
- [73] Lefèvre, F., Juneau, P. & Izquierdo, R. Integration of fluorescence sensors using organic optoelectronic components for microfluidic platform. *Sensors Actuators, B Chem.* **221**, 1314–1320 (2015).
- [74] Shuai, Y., Banerjee, A., Klotzkin, D. & Papautsky, I. *On-chip fluorescence detection with organic thin film devices for disposable lab-on-a-chip sensors. Proceedings of IEEE Sensors* 122–125 (IEEE, 2008).

- 
- [75] Shin, K.-S. *et al.* Characterization of an Integrated Fluorescence-Detection Hybrid Device With Photodiode and Organic Light-Emitting Diode. *IEEE Electron Device Lett.* **27**, 746–748 (2006).
- [76] Richard, C., Renaudin, A., Aimez, V. & Charette, P. G. An integrated hybrid interference and absorption filter for fluorescence detection in lab-on-a-chip devices. *Lab Chip* **9**, 1371–1376 (2009).
- [77] Lefevre, F. *et al.* Algal fluorescence sensor integrated into a microfluidic chip for water pollutant detection. *Lab Chip* **12**, 787–793 (2012).
- [78] Xia, Y., Xiong, Y., Lim, B. & Skrabalak, S. E. Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: Simple chemistry meets complex physics? *Angew. Chemie - Int. Ed.* **48**, 60–103 (2009).
- [79] Allen, M. L. Nanoparticle Sintering Methods and Applications for Printed Electronics. (Aalto University, Helsinki, Finland, 2011).
- [80] Molesa, S., Redinger, D. R., Huang, D. C. & Subramanian, V. High-quality inkjet-printed multilevel interconnects and inductive components on plastic for ultra-low-cost RFID applications. *MRS Online Proc. Libr.* **769**, (2003).
- [81] Ostfeld, A. E., Deckman, I., Gaikwad, A. M., Lochner, C. M. & Arias, A. C. Screen printed passive components for flexible power electronics. *Sci. Rep.* **5**, 15959 (2015).
- [82] Beckert, E. *et al.* Inkjet printed structures for smart lab-on-chip systems. in *Microfluidics, BioMEMS, and Medical Microsystems XI* (eds. Becker, H. & Gray, B. L.) **8615**, 86150E (International Society for Optics and Photonics, 2013).
- [83] Venkata Krishna Rao, R. Venkata Abhinav, K., Karthik, P. S. & Singh, S. P. Conductive silver inks and their applications in printed and flexible electronics. *RSC Adv.* **5**, 77760–77790 (2015).
- [84] Stamplecoskie, K. G., Scaiano, J. C., Tiwari, V. S. & Anis, H. Optimal Size of Silver Nanoparticles for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **115**, 1403–1409 (2011).
- [85] Sánchez-González, A., Corni, S. & Mennucci, B. Surface-Enhanced Fluorescence within a Metal Nanoparticle Array: The Role of Solvent and Plasmon Couplings. *J. Phys. Chem. C* **115**, 5450–5460 (2011).
- [86] Stamplecoskie, K. G. & Scaiano, J. C. Light emitting diode irradiation can control the morphology and 1 K. G. Stamplecoskie and J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 1825–1827. optical properties of silver nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 1825–1827 (2010).

- 
- [87] Yu, E. T., Derkacs, D., Matheu, P. & Schaadt, D. M. Plasmonic nanoparticle scattering for enhanced performance of photovoltaic and photodetector devices. *Proc. SPIE* **7033**, 70331V–70331V–9 (2008).
- [88] Kim, J. S. *et al.* Antimicrobial effects of silver nanoparticles. *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.* **3**, 95–101 (2007).
- [89] Kelly, K. L., Coronado, E., Zhao, L. L. & Schatz, G. C. The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment. *J. Phys. Chem. B* **107**, 668–677 (2003).
- [90] Noguez, C. Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment. *J. Phys. Chem. C* **111**, 3806–3819 (2007).
- [91] Siegel, J. *et al.* *Progressive approach for metal nanoparticle synthesis. Materials Letters* **89**, (2012).
- [92] Tien, D.-C., Tseng, K.-H., Liao, C.-Y., Huang, J.-C. & Tsung, T.-T. Discovery of ionic silver in silver nanoparticle suspension fabricated by arc discharge method. *J. Alloys Compd.* **463**, 408–411 (2008).
- [93] Jung, J. H., Cheol Oh, H., Soo Noh, H., Ji, J. H. & Soo Kim, S. Metal nanoparticle generation using a small ceramic heater with a local heating area. *J. Aerosol Sci.* **37**, 1662–1670 (2006).
- [94] Lee, D. K. & Kang, Y. S. Synthesis of Silver Nanocrystallites by a New Thermal Decomposition Method and Their Characterization. *ETRI J.* **26**, 252–256 (2004).
- [95] Xia, Y. & Halas, N. J. Shape-Controlled Synthesis and Surface Plasmonic Properties of Metallic Nanostructures. *MRS Bull.* **30**, 338–348 (2011).
- [96] Sun, Y. & Xia, Y. Shape-Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles. *Nat. Oecologia Ecol. Appl. For. Ecol. Manag. Nat. Ecol. Appl. Nat. Soil Sci. Soc. Am. J* **413**, 617–1050 (2001).
- [97] Cogley, C. M., Skrabalak, S. E., Campbell, D. J. & Xia, Y. Shape-controlled synthesis of silver nanoparticles for plasmonic and sensing applications. *Plasmonics* **4**, 171–179 (2009).
- [98] Chen, M. *et al.* Silver nanoparticles capped by oleylamine: Formation, growth, and self-organization. *Langmuir* **23**, 5296–5304 (2007).
- [99] Christy, A. J. & Umadevi, M. Synthesis and characterization of monodispersed silver nanoparticles. *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol* **3**, 35013–4 (2012).

- 
- [100] Sakamoto, M., Fujistuka, M. & Majima, T. Light as a construction tool of metal nanoparticles: Synthesis and mechanism. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **10**, 33–56 (2009).
- [101] Sato-Berrú, R., Redón, R., Vázquez-Olmos, A. & Saniger, J. M. Silver nanoparticles synthesized by direct photoreduction of metal salts. Application in surface-enhanced Raman spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.* **40**, 376–380 (2009).
- [102] Kumar Ghosh, S., Kundu, S., Mandal, M., Nath, S. & Pal, T. Studies on the Evolution of Silver Nanoparticles in Micelle by UV-Photoactivation. *J. Nanoparticle Res.* **5**, 577–587 (2003).
- [103] Hussain, J. I. Silver nanoparticles: preparation, characterization, and kinetics. *Adv. Mater. Lett.* **2**, 188–194 (2011).
- [104] Abou El-Nour, K. M. M., Eftaiha, A., Al-Warthan, A. & Ammar, R. A. A. Synthesis and applications of silver nanoparticles. *Arabian Journal of Chemistry* **3**, 135–140 (2010).
- [105] Suresh, A. K. *et al.* Silver Nanocrystallites: Biofabrication using *Shewanella oneidensis*, and an Evaluation of Their Comparative Toxicity on Gram-negative and Gram-positive Bacteria. *Environ. Sci. Technol.* **44**, 5210–5215 (2010).
- [106] Sintubin, L., Verstraete, W. & Boon, N. Biologically produced nanosilver: Current state and future perspectives. *Biotechnol. Bioeng.* **109**, 2422–2436 (2012).
- [107] Tangorra, J. *et al.* The application of conducting polymers to a biorobotic fin propulsor. *Bioinspr. Biomim.* **2**, S6--S17 (2007).
- [108] Tran, Q. H., Nguyen, V. Q. & Le, A.-T. Silver nanoparticles: synthesis, properties, toxicology, applications and perspectives. *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* **4**, 33001 (2013).
- [109] Rivas, L., Sanchez-Cortes, S., García-Ramos, J. V. & Morcillo, G. Growth of silver colloidal particles obtained by citrate reduction to increase the Raman enhancement factor. *Langmuir* **17**, 574–577 (2001).
- [110] Iravani, S., Korbekandi, H., Mirmohammadi, S. V & Zolfaghari, B. Synthesis of silver nanoparticles: chemical, physical and biological methods. *Res. Pharm. Sci.* **9**, 385–406 (2014).
- [111] Shkilnyy, A. *et al.* Poly(ethylene glycol)-stabilized silver nanoparticles for bioanalytical applications of SERS spectroscopy. *Analyst* **134**, 1868 (2009).

- 
- [112] Abdullin, T. I., Bondar, O. V., Shtyrlin, Y. G., Kahraman, M. & Culha, M. Pluronic block copolymer-mediated interactions of organic compounds with noble metal nanoparticles for SERS analysis. *Langmuir* **26**, 5153–5159 (2010).
- [113] dos Santos, C. A., Jozala, A. F., Pessoa, A. & Seckler, M. M. Antimicrobial effectiveness of silver nanoparticles co-stabilized by the bioactive copolymer pluronic F68. *J. Nanobiotechnology* **10**, 43 (2012).
- [114] López, R. G., Sosa, Y. D., Rabelero, M., Treviño, M. E. & Saade, H. High-yield synthesis of silver nanoparticles by precipitation in a high-aqueous phase content reverse microemulsion. *J. Nanomater.* **2010**, 1–6 (2010).
- [115] Chen, S.-F. & Zhang, H. Aggregation kinetics of nanosilver in different water conditions. *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* **3**, 35006 (2012).
- [116] Dung Dang, T. M., Tuyet Le, T. T., Fribourg-Blanc, E. & Dang, M. C. Influence of surfactant on the preparation of silver nanoparticles by polyol method. *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* **3**, 35004 (2012).
- [117] Patil, R. S. *et al.* One-pot synthesis of PVA-capped silver nanoparticles their characterization and biomedical application. *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* **3**, 15013 (2012).
- [118] Takele, H., Greve, H., Pochstein, C., Zaporozhchenko, V. & Faupel, F. Plasmonic properties of Ag nanoclusters in various polymer matrices. *Nanotechnology* **17**, 3499–3505 (2006).
- [119] Nazar, R., Ronchetti, S., Roppolo, I., Sangermano, M. & Bongiovanni, R. M. In Situ Synthesis of Polymer Embedded Silver Nanoparticles via Photopolymerization. *Macromol. Mater. Eng.* **300**, 226–233 (2015).
- [120] Fritzsche, W., Porwol, H., Wiegand, A., Bornmann, S. & Köhler, J. M. In-situ formation of Ag-containing nanoparticles in thin polymer films. *Nanostructured Mater.* **10**, 89–97 (1998).
- [121] Maillard, M., Huang, P. & Brus, L. Silver Nanodisk Growth by Surface Plasmon Enhanced Photoreduction of Adsorbed [Ag<sup>+</sup>]. *Nano Lett.* **3**, 1611–1615 (2003).
- [122] Lee, G. P. *et al.* The citrate-mediated shape evolution of transforming photomorphous silver nanoparticles. *Chem. Commun.* **46**, 7807 (2010).
- [123] Zhao, X. *et al.* Large-scale synthesis of size-controllable silver nanoplates and their application in detecting strong oxidants in aqueous solutions. *Chem. Eng. J.* **285**, 690–697 (2016).

- 
- [124] Zhao, X. *et al.* Large-scale synthesis of size-controllable silver nanoplates and their application in detecting strong oxidants in aqueous solutions. *Chem. Eng. J.* **285**, 690–697 (2016).
- [125] Stampelcoskie, K. Silver Nanoparticle Controlled Synthesis and Implications in Spectroscopy, Biomedical and Optoelectronics Applications. (University of Ottawa, 2013).
- [126] Sato, T., Kuroda, S., Takami, A., Yonezawa, Y. & Hada, H. Photochemical formation of silver-gold (Ag?Au) composite colloids in solutions containing sodium alginate. *Appl. Organomet. Chem.* **5**, 261–268 (1991).
- [127] Ahern, A. M. & Garrell, R. L. In situ photoreduced silver nitrate as a substrate for surface-enhanced Raman spectroscopy. *Anal. Chem.* **59**, 2813–2816 (1987).
- [128] Tominaga, K., Ueda, T., Ao, T., Kataoka, M. & Mori, I. ITO films prepared by facing target sputtering system. *Thin Solid Films* **281–282**, 194–197 (1996).
- [129] Kularatne, R. S. & S., R. Donor-acceptor semiconducting polymers for organic photovoltaic applications. *Dissertation Abstracts International, Volume: 75-04(E), Section: B.* (The University of Texas at Dallas, 2013).
- [130] Jeng, U. *et al.* Morphology and charge transport in poly(2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene) films. *Macromolecules* **38**, 6566–6574 (2005).
- [131] Günes, S., Neugebauer, H. & Sariciftci, N. S. Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells. *Chem. Rev.* **107**, 1324–1338 (2007).
- [132] Zhang, Y. *et al.* PCDTBT based solar cells: One year of operation under real-world conditions. *Sci. Rep.* **6**, 21632 (2016).
- [133] Park, S. *et al.* The origin of high PCE in PTB7 based photovoltaics: Proper charge neutrality level and free energy of charge separation at PTB7/PC71BM interface. *Sci. Rep.* **6**, 35262 (2016).
- [134] Zhang, L. *et al.* Vertical phase separation in bulk heterojunction solar cells formed by in situ polymerization of fulleride. *Sci. Rep.* **4**, 5071 (2014).
- [135] Kettle, J. *et al.* Optimisation of PCPDTBT solar cells using polymer synthesis with Suzuki coupling. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95**, 2186–2193 (2011).
- [136] Zhao, J. *et al.* Phase Diagram of P3HT/PCBM Blends and Its Implication for the Stability of Morphology. *J. Phys. Chem. B* **113**, 1587–1591 (2009).

- 
- [137] Ngo, T. T., Nguyen, D. N. & Nguyen, V. T. Glass transition of PCBM, P3HT and their blends in quenched state. *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.* **3**, (2012).
- [138] Sun, B., Hong, W., Yan, Z., Aziz, H. & Li, Y. Record High Electron Mobility of  $6.3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  Achieved for Polymer Semiconductors Using a New Building Block. *Adv. Mater.* **26**, 2636–2642 (2014).
- [139] Zhao, G. *et al.* Photovoltaic properties of poly(benzothiadiazole-thiophene-co-bithiophene) as donor in polymer solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95**, 704–711 (2011).
- [140] Lin, Y. *et al.* High-Performance Electron Acceptor with Thienyl Side Chains for Organic Photovoltaics. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 4955–4961 (2016).
- [141] von Hauff, E., Dyakonov, V. & Parisi, J. Study of field effect mobility in PCBM films and P3HT:PCBM blends. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **87**, 149–156 (2005).
- [142] Gao, D. *et al.* Evolution of the electron mobility in polymer solar cells with different fullerene acceptors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 8038–8043 (2013).
- [143] Shin, K. S. & Kim, J. H. One-step fabrication of poly(ethylenimine)-stabilized silver nanoparticles from insoluble silver chloride salt. *Bull. Korean Chem. Soc.* **32**, 2469–2472 (2011).
- [144] Liu, Z. *et al.* Synthesis of polyethylenimine (PEI) functionalized silver nanoparticles by a hydrothermal method and their antibacterial activity study. *Mater. Sci. Eng. C* **42**, 31–37 (2014).
- [145] Sharonova, A. *et al.* Synthesis of positively and negatively charged silver nanoparticles and their deposition on the surface of titanium. in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **116**, 12009 (IOP Publishing, 2016).
- [146] Shahzad, A., Chung, M., Yu, T. & Kim, W. S. A Simple and Fast Aqueous-Phase Synthesis of Ultra-Highly Concentrated Silver Nanoparticles and Their Catalytic Properties. *Chem. - An Asian J.* **10**, 2512–2517 (2015).
- [147] Luo, X. *et al.* The relationship between the degree of branching and glass transition temperature of branched polyethylene: experiment and simulation. *Polym. Chem.* **5**, 1305–1312 (2014).
- [148] Park, J. K. & Iwata, S. Ab initio study of photochemical reactions of ammonia dimer systems. *J. Phys. Chem. A* **101**, 3613–3618 (1997).

- 
- [149] Stroud, D. The effective medium approximations: Some recent developments. *Superlattices Microstruct.* **23**, 567–573 (1998).
- [150] Markel, V. A. Introduction to the Maxwell Garnett approximation: tutorial. *J. Opt. Soc. Am. A* **33**, 1244 (2016).
- [151] Bittar, A., Berthier, S. & Lafait, J. Non metal-metal transition in Bruggeman optical theory for inhomogeneous media. *J. Phys.* **45**, 623–631 (1984).
- [152] Mie, G. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Ann. Phys.* **330**, 377–445 (1908).
- [153] Draine, B. T. & Flatau, P. J. Discrete-dipole approximation for scattering calculations. *J. Opt. Soc. Am. A* **11**, 1491–1499 (1994).
- [154] Gonzalez, A. L., Noguez, C., Ortiz, G. P. & Rodríguez-Gattorno, G. Optical absorbance of colloidal suspensions of silver polyhedral nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **109**, 17512–17517 (2005).
- [155] Purcell, E. M. & Pennypacker, C. R. Scattering and Absorption of Light by Nonspherical Dielectric Grains. *Astrophys. J.* **186**, 705 (1973).
- [156] Draine, B. T. The discrete-dipole approximation and its application to interstellar graphite grains. *Astrophys. J.* **333**, 848 (1988).
- [157] Draine, B. T. & Goodman, J. Beyond Clausius-Mossotti - Wave propagation on a polarizable point lattice and the discrete dipole approximation. *Astrophys. J.* **405**, 685 (1993).
- [158] Bilankohi, S. M. Optical Scattering and Absorption Characteristics of Silver and Silica / Silver Core / shell Nanoparticles. *Oiriental J. Chem.* **31**, 2259–2263 (2015).
- [159] Alarcon, E. I. *et al.* The biocompatibility and antibacterial properties of collagen-stabilized, photochemically prepared silver nanoparticles. *Biomaterials* **33**, 4947–4956 (2012).
- [160] Tejamaya, M., Römer, I., Merrifield, R. C. & Lead, J. R. Stability of citrate, PVP, and PEG coated silver nanoparticles in ecotoxicology media. *Environ. Sci. Technol.* **46**, 7011–7017 (2012).
- [161] Maillard, M., Huang, P. & Brus, L. Silver Nanodisk Growth by Surface Plasmon Enhanced Photoreduction of Adsorbed [Ag<sup>+</sup>]. *Nano Lett.* **3**, 1611–1615 (2003).
- [162] Zheng, X. *et al.* Photochemical Formation of Silver Nanodecahedra: Structural Selection by the Excitation Wavelength. *Langmuir* **25**, 3802–3807 (2009).

- 
- [163] Tao, A. R., Habas, S. & Yang, P. Shape control of colloidal metal nanocrystals. *Small* **4**, 310–325 (2008).
- [164] Lee, G. P. *et al.* The citrate-mediated shape evolution of transforming photomorphic silver nanoparticles. *Chem. Commun.* **46**, 7807 (2010).
- [165] Pinto, V. V. *et al.* Long time effect on the stability of silver nanoparticles in aqueous medium: Effect of the synthesis and storage conditions. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **364**, 19–25 (2010).
- [166] Yeo, J. S. *et al.* Significant vertical phase separation in solvent-vapor-annealed poly(3,4-ethylenedioxythiophene):Poly(styrene sulfonate) composite films leading to better conductivity and work function for high-performance indium tin oxide-free optoelectronics. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4**, 2551–2560 (2012).
- [167] Hüpkes, J. *et al.* Light Scattering and Trapping in Different Thin Film Photovoltaic Devices. in *24th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, 2766–2769 (2009).
- [168] Zhou, Y. *et al.* A Universal Method to Produce Low-Work Function Electrodes for Organic Electronics. *Science (80- )*. **336**, 327–332 (2012).
- [169] Pabst, O. *et al.* Inkjet printing and argon plasma sintering of an electrode pattern on polymer substrates using silver nanoparticle ink. in *International Conference on Digital Printing Technologies* 146–149 (2010).
- [170] Park, C. Do, Fleetham, T. A., Li, J. & Vogt, B. D. High performance bulk-heterojunction organic solar cells fabricated with non-halogenated solvent processing. *Org. Electron. physics, Mater. Appl.* **12**, 1465–1470 (2011).
- [171] Park, H. J., Kang, M. G., Ahn, S. H. & Guo, L. J. A Facile route to polymer solar cells with optimum morphology readily applicable to a roll-to-roll process without sacrificing high device performance. *Adv. Mater.* **22**, 247–253 (2010).
- [172] Jin, H. *et al.* Thickness dependence and solution-degradation effect in poly(3-hexylthiophene):phenyl-C61-butyric acid methyl ester based solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94**, 465–470 (2010).
- [173] Fan, X., Fang, G. J., Qin, P. L., Cheng, F. & Zhao, X. Z. Rapid phase segregation of P3HT:PCBM composites by thermal annealing for high-performance bulk-heterojunction solar cells. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **105**, 1003–1009 (2011).
- [174] Park, E.-K. *et al.* All Ink-Jet Printed P3HT:PCBM Organic Solar Cells on ITO-Coated Glass Substrate. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **15**, 8790–6 (2015).

- 
- [175] Vohra, V., Anzai, T., Inaba, S., Porzio, W. & Barba, L. Transfer-printing of active layers to achieve high quality interfaces in sequentially deposited multilayer inverted polymer solar cells fabricated in air. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **17**, 530–540 (2016).
- [176] Saradhi, A. & Prabhakara Rao, B. V. V. S. N. Comparison of performance in P3HT:PCBM bulk heterojunction organic solar cells of different thickness. in *IEEE CONECCT 2014 - 2014 IEEE International Conference on Electronics, Computing and Communication Technologies* 1–3 (IEEE, 2014).
- [177] Min Nam, Y., Huh, J. & Ho Jo, W. Optimization of thickness and morphology of active layer for high performance of bulk-heterojunction organic solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94**, 1118–1124 (2010).
- [178] Islam, S., Islam, E., Ismail, A. B., Baerwolff, H. & Al, E. T. Influence of Thickness and Annealing Temperature on the Optical Properties of Spin-Coated Photoactive P3HT : PCBM Blend. *Opt. Photonics J.* **2013**, 28–32 (2013).
- [179] Morvillo, P., Bobeico, E., Esposito, S. & Diana, R. Effect of the Active Layer Thickness on the Device Performance of Polymer Solar Cells Having [60]PCBM and [70]PCBM as Electron Acceptor. *Energy Procedia* **31**, 69–73 (2012).
- [180] Das, S. & Alford, T. L. Improved efficiency of P3HT:PCBM solar cells by incorporation of silver oxide interfacial layer. *J. Appl. Phys.* **116**, 3–8 (2014).
- [181] Yang, P., Zhou, X., Cao, G. & Luscombe, C. K. P3HT:PCBM polymer solar cells with TiO<sub>2</sub> nanotube aggregates in the active layer. *J. Mater. Chem.* **20**, 2612 (2010).

# Abkürzungsverzeichnis

## Symbole

| <i>Symbol</i>  | <i>Bedeutung</i>                                   | <i>Einheit</i>                 |
|----------------|--|--------------------------------|
| $a_n$          | Mie-Koeffizient                                    |                                |
| $\alpha$       | Polarisierbarkeit                                  | $\text{A s m}^2 \text{V}^{-1}$ |
| $A_{ij}P_j$    | Interaktionsmatrix                                 |                                |
| $b_n$          | Mie-Koeffizient                                    |                                |
| $d$            | Dipolabstand                                       | m                              |
| $\varepsilon$  | Permittivität                                      | $\text{F m}^{-1}$              |
| $E$            | Elektrisches Fels                                  | $\text{V m}^{-1}$              |
| $f$            | Frequenz   | Hz                             |
| $I$            | Intensität   |                                |
| $i$            | Index  | -                              |
| $j$            | Index  | -                              |
| $k, \vec{k}$   | Wellenvektor                                       | $\text{m}^{-1}$                |
| $M_n$          | Zahlenmittel-Molekulargewicht                      | Kg/mol                         |
| $M_w$          | Gewichtsmittel-Molekulargewicht                    | Kg/mol                         |
| $m$            | komplexer Brechnungsindex                          | -                              |
| $n$            | Index  | -                              |
| $P$            | Polarisation                                       | $\text{A s m}^{-2}$            |
| $R$            | elektrischer Widerstand                            | $\Omega$                       |
| $r$            | Radius   | m                              |
| $\sigma_{ext}$ | Extinktionsquerschnitt                             | $\text{m}^2$                   |
| $\sigma_{abs}$ | Absorptionsquerschnitt                             | $\text{m}^2$                   |
| $T_g$          | Glasübergangstemperatur                            | $^{\circ}\text{C}$             |
| $W_A$          | Austrittsarbeit                                    | eV                             |
| $W_{ext}$      | eliminierte Leistung                               | eV                             |
| $\psi_n$       | zylindrische Riccati-Bessel-Funktion n-ter Ordnung |                                |
| $\xi_n$        | zylindrische Riccati-Bessel-Funktion n-ter Ordnung |                                |
| $x$            | Größenparameter                                    | -                              |
| $\eta$         | Effizienz  | -                              |

## Abkürzungen

|                  |  |
|------------------|--|
| AgNPs            | Silber-Nanopartikel  |
| CO <sub>2</sub>  | Kohlenstoffdioxid  |
| CVD              | Chemische Gasphasenabscheidung   |
| cw               | Zeitlich konstant abgestrahlte Lichtquelle (Continuous wave)   |
| Cy5              | Cyanine5   |
| DDA              | Diskrete Dipol Approximation   |
| DI-Wasser        | Deionisiertes Wasser   |
| DoD              | Drop-on-Demand   |
| el.              | elektrisch   |
| EQE              | Externe Quanten Ausbeute   |
| FAM              | Fluorescein  |
| H <sub>2</sub> O | Wasser   |
| HEX              | Hexachloro-6-carboxy- fluorescein  |
| HOMO             | Höchstes besetztes Molekülorbital ( <u>h</u> ighest <u>o</u> ccupied <u>m</u> olecular <u>o</u> rbital)  |
| I 2959           | 2-Hydroxy-4'-(2-hydroxyethoxy)-2-methylpropiophenone   |
| ICBA             | 1',1'',4',4''-Tetrahydrodi[1,4]methanonaphthaleno<br>[1,2:2',3',56,60:2'',3''] <sub>5,6</sub> fulleren-C60   |
| ITIC             | 2,2'-[[[6,6,12,12-Tetrakis(4-hexylphenyl)-6,12-dihydrodithieno[2,3-d:2',3'-d']-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']dithiophene-2,8-diyli]bis[methylidyne(3-oxo-1H-indene-2,1(3H)-diylidene)]]bis[propanedinitrile] |
| ITO              | Indium-Zinnoxid  |
| LED              | Leuchtdiode  |
| LDR              | Gitterstreuung   |
| LiF              | Lithiumfluorid   |
| LoC              | Lab-on-a-Chip  |
| LUMO             | Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital ( <u>l</u> owest <u>u</u> noccupied <u>m</u> olecular <u>o</u> rbital)  |
| MDMO-PPV         | Poly[2-methoxy-5-(3,7-dimethyloctyloxy)]-1,4-phenylenevinylen  |
| MEH-PPV          | Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylen]   |
| N <sub>2</sub>   | Stickstoff   |
| O <sub>2</sub>   | Sauerstoff   |
| OLED             | Organische Leuchtdiode   |
| OPD              | Organische Photodiode  |

|                     |  |
|---------------------|--|
| P3HT                | Polythiophen-Derivate wie Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl)   |
| PBDTTT-CF           | Poly[1-(6-{4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]-6-methylbenzo[1,2-b:4,5-b']dithiophen-2-yl}-3-fluoro-4-methylthieno[3,4-b]thiophen-2-yl)-1-octanone] |
| PCBM                | [6,6]-Phenyl-C61-Buttersäuremethylester  |
| PC <sub>71</sub> BM | [6,6]-Phenyl-C71-Buttersäure-methylester   |
| PCDTBT              | Poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)]   |
| PCPDTBT             | Poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta [2,1-b;3,4-b']dithiophene)-alt-4,7(2,1,3-benzothiadiazole)]                                 |
| PDBPyBT             | Poly(2,5-bis(2-octyldodecyl)-3,6-di(pyridin-2-yl)-pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione-alt-2,2'-bithiophene)                             |
| PEDOT:PSS           | Poly-3,4-ethylendioxythiophen Polystyrolsulfonat   |
| PEI                 | Polyethylenimin  |
| PFDTBT              | Poly{[2,7-(9,9-bis-(2-octyl)-fluorene)]-alt- [5,5-(4,7-di-2-thienyl-2,1,3-benzothiadiazole)]}  |
| PMMA                | Polymethylmethacrylat  |
| PPV                 | Poly(p-phenylen-vinylen)   |
| PTB-7               | Poly[[4,8-bis[(2-ethylhexyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene-2,6-diyl][3-fluoro-2-[(2-ethylhexyl)carbonyl]thieno[3,4-b]thiophenediyl]]   |
| PV                  | Peak-to-Valley   |
| PVD                 | Physikalische Gasphasenabscheidung (Verdampfen, Sputtern)  |
| R6G                 | Rhodamin 6G  |
| REM                 | Rasterelektronenmikroskop  |
| RFID                | Identifizierung mit Hilfe elektromagnetischer Wellen (radio-frequency identification)  |
| RPh                 | R-Phycoerythrin  |
| RPM                 | Umdrehungen pro Minute (rounds per minute)   |
| SERS                | Oberflächenverstärkte Ramanstreuung (surface-enhanced Raman scattering)  |
| S/N                 | Signal-Rausch-Verhältnis   |
| TxRED               | Texas Red  |
| VIS                 | Visuell (sichtbar)   |
| Voc                 | Leerlaufspannung   |
| UPS                 | UV-Photoelektronen Spektroskopie   |
| UV                  | ultraviolett   |

---

|        |                             |
|--------|-----------------------------|
| ZnO    | Zinkoxid                    |
| ZnO:Al | Aluminiumdotiertes Zinkoxid |

## Präfixe

| <i>Symbol</i> | <i>Prefix</i> | $10^n$     |
|---------------|---------------|------------|
|               |               |            |
| G             | giga          | $10^9$     |
| M             | mega          | $10^6$     |
| k             | kilo          | $10^3$     |
|               |               |            |
| c             | centi         | $10^{-2}$  |
| m             | milli         | $10^{-3}$  |
| $\mu$         | micro         | $10^{-6}$  |
| n             | nano          | $10^{-9}$  |
| p             | pico          | $10^{-12}$ |
| f             | femto         | $10^{-15}$ |

## Anhang

### Experimentelles zu den Messmethoden

#### Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie wurde mit dem Zeiss Sigma Gemini mit einer Beschleunigungsspannung von 5-15 kV durchgeführt. Als Probenhalter für die Nanopartikel wurden gereinigte Siliziumwafer-Bruchstücke verwendet, deren sehr glatte Oberfläche die Vermessung der Nanopartikel geringstmöglich verfälschte. Auf die Waferstücke wurden jeweils 50  $\mu\text{l}$  der kolloidalen Silber-Nanopartikeldispersion aufgetropft und das Wasser bei Raumtemperatur verdampft. Die Messungen erfolgten anschließend an verschiedenen Stellen der zuvor benetzten Bereiche, um eine Verfälschung durch einen möglichen größenabhängigen Materialtransport der Silber-Nanopartikel beim Trocknen des Wassers auszuschließen.

#### UV/VIS-Spektroskopie

Die Spektren wurden mithilfe des PerkinElmer UV/VIS Spektrometers Lambda 950 in einem Spektralbereich von 320 nm bis 860 nm aufgenommen. Die verschiedenen Silberpartikeldispersionen wurden dazu in verdünnter Form in PMMA-Küvetten gefüllt. Als Referenz wurde DI-Wasser verwendet. Die Polymerschichten wurden auf Borosilikatglas-Objektträger aufgebracht und anschließend bei einem Lichteinfallswinkel von  $6^\circ$  vermessen. Als Referenz diente hier ein unbeschichteter Glasobjektträger.

#### Elektro-Optische Charakterisierung

Die Strom-Spannungs-Kennlinien der Photodioden wurden am Sonnensimulator SS-80A der Firma Photo Emission Tech gemessen. Aus diesen Spektren ergeben sich anschließend die Parameter Leerlaufspannung ( $V_{oc}$ ), Kurzschlussstromdichte ( $J_{sc}$ ), Füllfaktor (FF) und der Wirkungsgrad ( $\eta$ ). Die Lichtquelle des Simulators bildet eine 300 W (cw) Xenonlampe, mit welcher ein AM 1,5G Sonnenspektrum (Klasse A) mit  $100 \text{ mW/cm}^2$  auf  $80 \times 80 \text{ mm}^2$  erzeugt wird. Die Photodioden werden mit Goldspitzen kontaktiert ( $d = 0,9 \text{ mm}$ ) und die Photoströme mit einem Keithley 236 (Bell Electronics) detektiert, wobei das Messgerät gleichzeitig als Spannungsquelle fungiert.

Aufgrund systematischer Fehler weichen die Messergebnisse jedoch geringfügig von solchen ab, die unter Standard-Testbedingungen aufgenommen wurden. So ist der gemessene Photostrom bis zu 10 % geringer als die Ströme, die mit vergleichbaren Geräten gemessen werden können. Hauptgrund hierfür sind die Abweichungen des vom

Sonnensimulator emittierten Spektrums vom Standardspektrum (vgl. Abbildung 71). Im VIS-Bereich, in dem die Photodioden besonders empfindlich sind, liefert der Simulator weniger Energie, als die Standardbedingungen fordern.

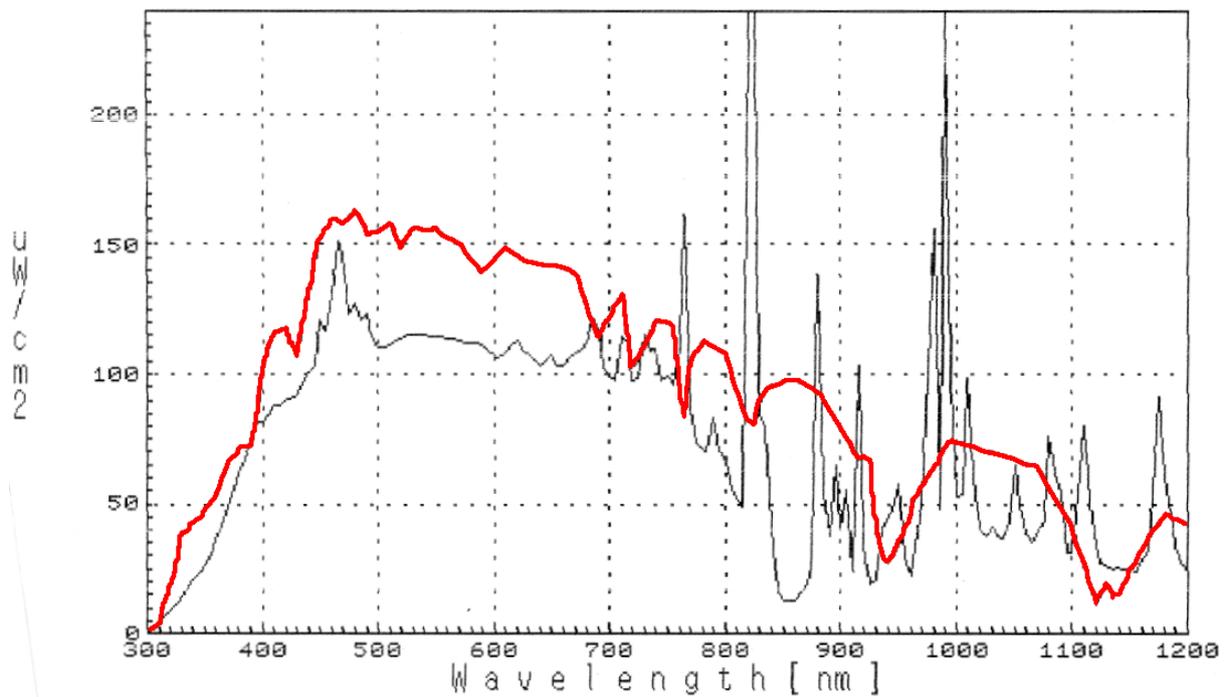
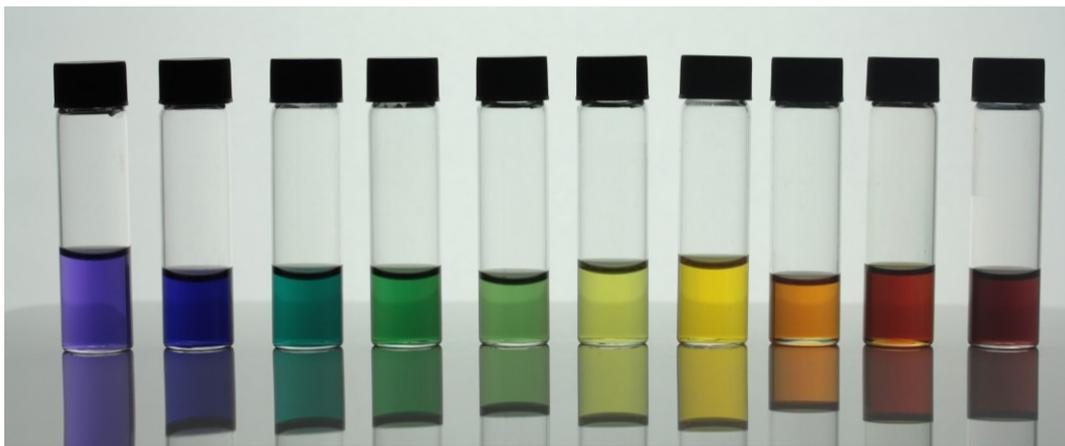


Abbildung 71: Emittiertes Spektrum des Sonnensimulators (schwarz) und Standardspektrum AM 1,5G (rot).

Zudem werden die Dioden nicht temperiert, so dass sie sich unter Beleuchtung aufheizen und damit temperaturabhängig geringere Leerlaufspannungen gemessen werden.

## Charakterisierung der Nanopartikel in Wasser

Die Synthese der Silber-Nanopartikel erfolgte durch das Lösen von Silbernitrat, I 2959 und einem Stabilisator in Wasser und einer anschließenden Beleuchtung der Lösung mit UV-Licht. In Kapitel 4.1 ist die Synthese detailliert beschrieben. Die anschließende Bestrahlung der wässrigen Dispersionen mit unterschiedlichen Lichtwellenlängen für verschiedene Zeitintervalle führte zu einer Verfärbung der Dispersionen und zur Synthese aller sichtbaren Farben des optischen Spektralbereichs (siehe Abbildung 72).



*Abbildung 72: Dispersionen von Silber-Nanopartikeln in Wasser. Die unterschiedlichen Farben wurden durch die Bestrahlung der Dispersionen mit sichtbarem Licht unterschiedlicher Wellenlängen erzeugt.*

Die verschiedenen Stadien der Synthese und die Charakterisierung der einzelnen Dispersionen und Nanopartikel werden in diesem Kapitel erläutert.

### Nanopartikelsynthese – UV-Licht Bestrahlung der Precursorlösungen

Vor der Bestrahlung mit den unterschiedlichen LEDs erfolgte die Synthese sphärischer Silber-Nanopartikel. Dazu wurden die hergestellten Precursorlösungen für 40 Sekunden mit UV-Licht bestrahlt, was zu einer Farbänderung der Lösungen von transparent zu gelb führte (vgl. Abbildung 72, vierte Probe von rechts). Die gelbliche Färbung weist auf die Bildung sphärischer Silber-Nanopartikel hin, deren Absorptionsspektrum im Bereich um 400 nm liegt<sup>89</sup> (vgl. Abbildung 73, 0 min). Die Reduktion der Silberionen innerhalb der Lösungen erfolgte durch die Bildung von Radikalen des Photoinitiators I 2959. Die Agglomeration der sich bildenden Atome zu Nanopartikeln und die Stabilisierung durch Citrat sind demnach möglich. Die Änderung der Absorptionseigenschaften der resultierenden Dispersionen, ausgelöst durch eine initiierte Formänderung der Partikel, erfolgte durch die Bestrahlung der Dispersionen mit VIS-LEDs.

## Bestrahlung mit blauen LEDs (460 – 475 nm)

Die Bestrahlung der Dispersionen mit blauen LEDs führte zu einer Änderung der Absorptionseigenschaften und damit zu einer Farbänderung. Abbildung 73 zeigt die resultierenden Dispersionen und die dazugehörigen Spektren nach unterschiedlichen Belichtungszeiträumen.

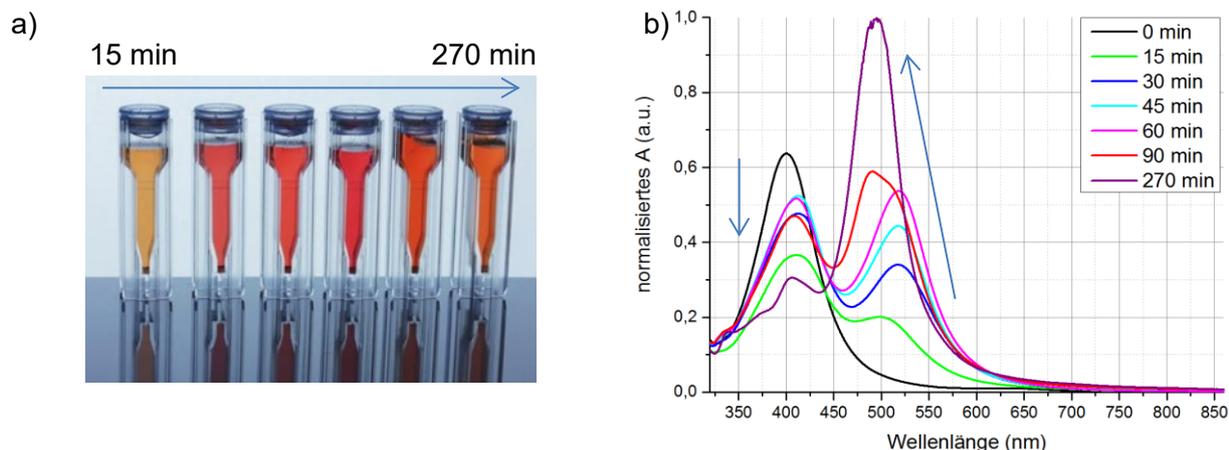
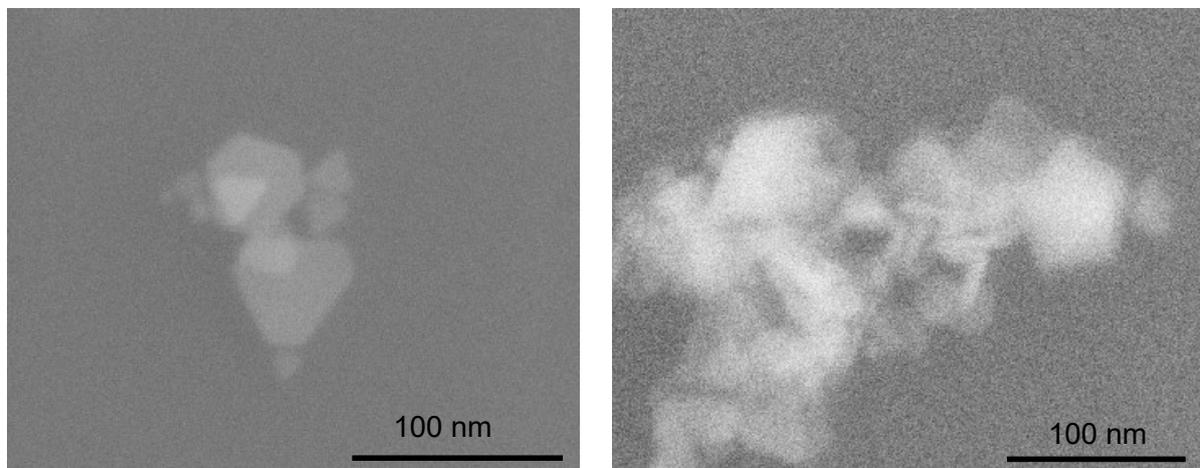


Abbildung 73: AgNPs-Dispersionen (a) und die dazugehörigen Absorptionsspektren (b), nach unterschiedlich langer Belichtungsdauer mit blauen LEDs.

Die Probe nach 0 Minuten Belichtungsdauer (siehe hierzu Abbildung 72, vierte Probe von rechts) zeigt die Ausgangsdispersion mit sphärischen AgNPs in Wasser mit dem typischen Absorptionspeak bei  $\approx 400$  nm. Dieser nimmt innerhalb der ersten 15 Minuten der Belichtung ab, woraufhin er allerdings bis 45 Minuten wieder ansteigt, um anschließend wieder zu sinken. Ein zweiter Peak beginnt nach 15 Minuten bei  $\approx 500$  nm zu wachsen. Mit zunehmender Belichtungszeit kommt es zunächst zu einer Verschiebung des Peaks zu  $\approx 525$  nm und einer endgültigen Entwicklung zu  $\approx 495$  nm nach 270 Minuten. Längere Belichtungszeiten führen zu einer Agglomeration und Sedimentation der Nanopartikel, zur Bildung von makroskopischen Silberflocken und damit zu einer Entfärbung der Dispersion.

Die Abnahme des Peaks bei  $\approx 400$  nm resultiert aus der Abnahme der Konzentration an sphärischen AgNPs in der Dispersion<sup>86</sup>. Zudem nehmen die Zahl nichtsphärischer AgNPs und damit der Absorptionspeak zwischen 495 nm und 525 nm zu. Die sphärischen Partikel werden demnach durch die Belichtung zur Bildung anderer Formen angeregt<sup>86</sup>. Bei den drei untersuchten Stabilisatoren geschieht dies ausschließlich, wenn Citrat als Stabilisator der Partikel verwendet wird. Die Carboxylgruppen des Citrats sind nucleophil, weshalb ihre Adsorption an die Nanopartikel einen Elektronentransfer bewirkt. Dadurch verringert sich zum einen der Fermilevel des Silbers und zum anderen steigt das Redoxpotenzial der Carboxylgruppen, wodurch sie einfacher photooxidierbar werden<sup>161</sup>. Bedingt durch die Anregung der Plasmonenschwingung kommt es durch den Elektronenübergang zum Nanopartikel zur Reduktion eines an der Übergangsstelle adsorbierten Silberions. Damit wird

die Formänderung nur durch ein Wachsen der Partikel in einer bestimmten Vorzugsorientierung möglich. Abbildung 28 zeigt REM-Aufnahmen der in der für 270 Minuten belichteten Probe gefundenen Nanopartikel.



*Abbildung 74: REM-Aufnahmen der Nanopartikel nach 270 Minuten Belichtungsdauer. Neben dreieckigen und hexagonalen Nanopartikeln lassen sich auch Dekaedern finden.*

Es finden sich zwei Nanopartikeltypen in der Probe. Zum einen lassen sich hexagonale und dreieckige Nanoplättchen finden, die ausschließlich in der Fläche wachsen. Zum anderen lassen sich dekaedrische Nanopartikel finden. Diese unterscheiden sich von den Nanoplättchen, da sie nicht ausschließlich zweidimensional, sondern im Gegenteil in allen drei Dimensionen wachsen. Die Zahl der Dekaedern ist im Vergleich zu denen der Nanoplättchen allerdings sehr gering. Als Hauptgrund hierfür wird angenommen, dass die Dekaedern aus multiverzwilligten Kristalliten erwachsen müssen<sup>162</sup>, bzw. sich aus mehreren zuvor vereinzelt Tetraedern zusammensetzen<sup>163</sup>.

### **Bestrahlung mit grünen LEDs (510 – 530 nm)**

Die Bestrahlung der Dispersionen mit grünen LEDs führte ebenfalls zu einer Änderung der Absorptionseigenschaften und damit zu einer Farbänderung. Die hierfür benötigte Zeitspanne lag dabei über der von blauen LEDs. Abbildung 75 zeigt die resultierenden Dispersionen und die dazugehörigen Spektren nach unterschiedlichen Belichtungszeiträumen. Die Probe nach 0 Minuten Belichtungsdauer zeigt wieder die Ausgangsdispersion mit sphärischen Nanopartikeln in Wasser mit dem typischen Absorptionspeak bei  $\approx 400$  nm. Mit zunehmender Belichtungsdauer nimmt die Intensität dieses Peaks wieder ab. Bereits nach 20 Minuten Belichtungsdauer erkennt man einen wachsenden Peak bei  $\approx 560$  nm. Mit zunehmender Dauer wächst dieser zu einem breiten Peak und verschiebt sich geringfügig zu  $\approx 575$  nm während der ersten 120 Minuten. Danach nimmt die Breite des Peaks wieder ab und die Absorptionswellenlänge sinkt nach

23 Stunden auf  $\approx 550$  nm. Eine längere Belichtung führt auch bei dieser Lichtwellenlänge zur Agglomeration der Nanopartikel, zur Bildung makroskopischer Silberflocken und damit zu einer Entfärbung der Dispersion.

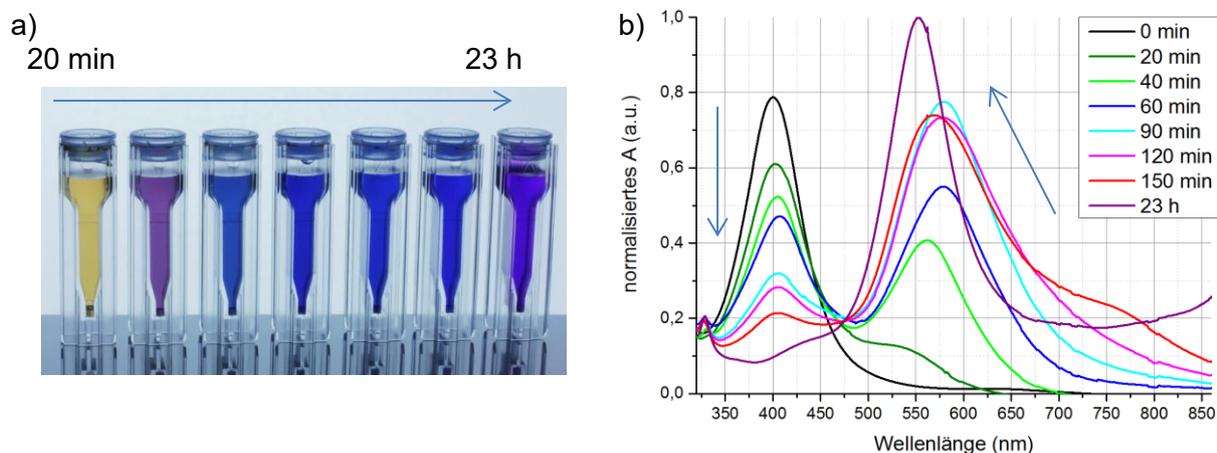


Abbildung 75: AgNPs-Dispersionen (a) und die dazugehörigen Absorptionsspektren (b), nach unterschiedlich langer Belichtungsdauer mit grünen LEDs.

Auch hier kann die Abnahme des Peaks bei  $\approx 400$  nm mit der Abnahme der Konzentration an sphärischen AgNPs in der Dispersion und das Wachsen des Peaks zwischen 550 nm und 575 nm mit der Konzentrationszunahme nichtsphärischer AgNPs erklärt werden. Die Formänderung wird wieder nur durch ein Wachsen der Partikel in einer bestimmten Vorzugsorientierung möglich. Während ihres Wachstumsprozesses durchlaufen die Partikel eine Formevolution. Dies wird durch den sich bildenden zunächst relativ breiten Peak deutlich, der durch eine Vielzahl von verschieden geformten und unterschiedlich großen Partikeln gebildet wird. Die Diversität nimmt im Laufe des Prozesses wieder ab, wodurch es kurz vor der Agglomeration der Partikel zu einer Verringerung der Peakbreite kommt.

Abbildung 76 und Abbildung 77 zeigen REM-Aufnahmen der Probe, welche für 150 Minuten belichtet wurde.

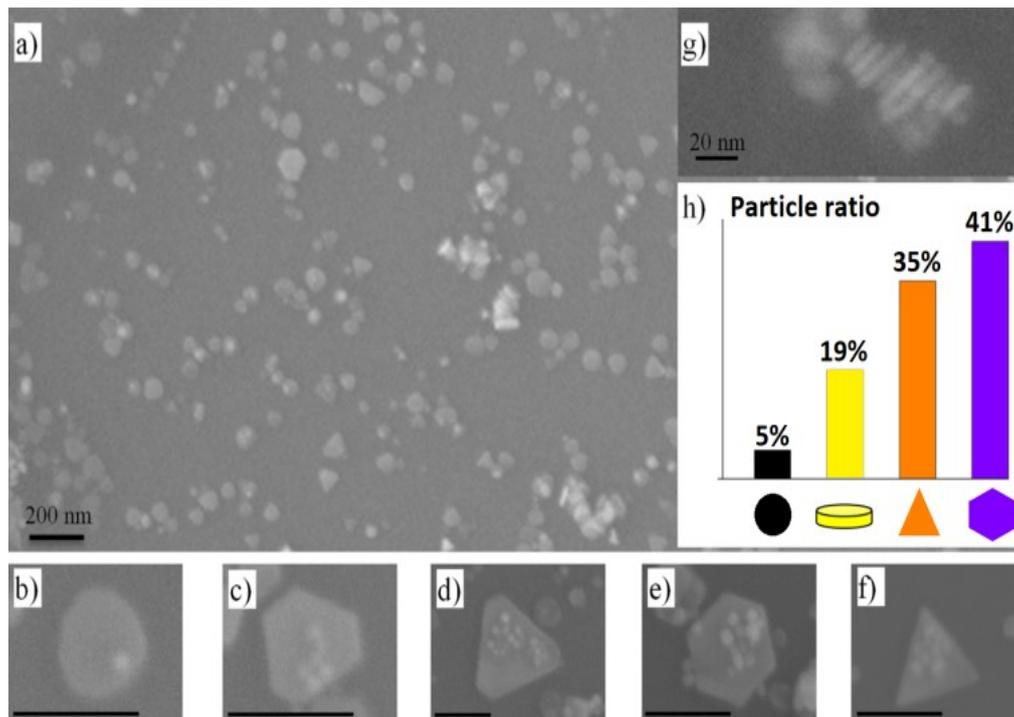


Abbildung 76: REM-Aufnahmen der gebildeten Nanopartikel nach 150 Minuten Belichtungsdauer (a-g) und der jeweilige Anteil der gefundenen Formen (h). Formen wie sehr kleine Sphären (in a), zirkuläre Plättchen (b), regelmäßige (e) und unregelmäßige (c, d) hexagonale Plättchen sowie dreieckige Plättchen (f) liegen in verschiedenen Größen vor. Die Dicke ist größenunabhängig für alle Plättchen gleich (g). Die Balken der Nanopartikelabbildungen b-f zeigen eine Länge von 100 nm.

Die Probe zeigt eine hohe Diversität an Nanopartikelformen und Größen. Neben kleinen sphärischen Nanopartikeln erkennt man verschiedene anders geformte Nanopartikel wie zirkuläre Plättchen, regelmäßige und unregelmäßige hexagonale Plättchen und dreieckige Plättchen in unterschiedlichen Größen. Abbildung 76g zeigt, dass die sich bildenden Plättchen größenunabhängig die gleiche Dicke aufweisen. Damit muss von einem Plättchenwachstum ausschließlich in der Fläche und nicht in der Dicke ausgegangen werden.

Abbildung 77 zeigt verschieden große dreieckige Nanoplättchen in der Probe. Dabei zeigt Abbildung 77a die Originalaufnahme und Abbildung 77b die eingerahmten Nanopartikelflächen. Hexagonale Nanoplättchen wurden hier durch die Verlängerung der langen Seiten zu ihren Schnittpunkten zu Dreiecken komplettiert. Die Flächen gleichfarbig gerahmter Nanopartikel lassen sich wie in Abbildung 77b gezeigt ineinander fügen. Dabei weisen die großen Partikel exakt die vierfache Fläche der mittelgroßen Partikel und diese wiederum exakt die vierfache Fläche der kleinen dreieckigen Nanoplättchen in der Probe auf.

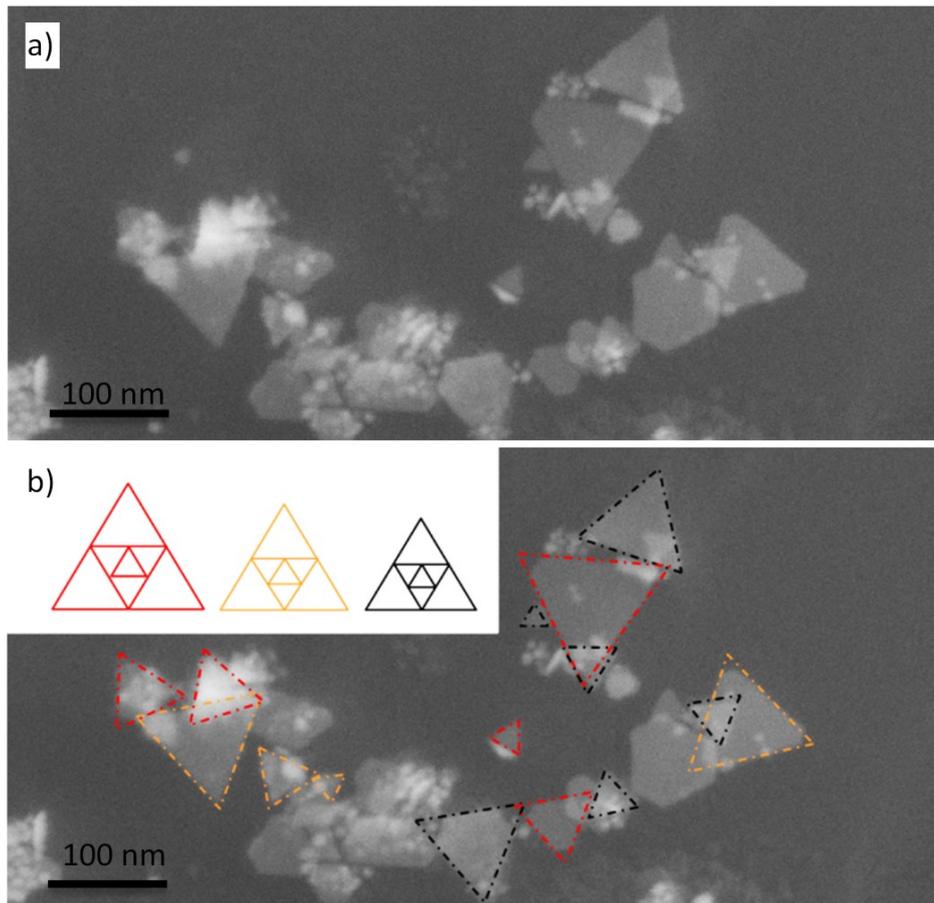


Abbildung 77: a) REM-Aufnahme von unterschiedlich großen hexagonalen und dreieckigen Nanoplättchen und b) mit zusätzlich eingezeichneten Umrissen der „resultierenden“ Flächen dreieckiger Plättchen. Die Flächen lassen sich wie im Schema oben links zusammenfügen, woraus sich eine Beschreibung zum Wachstum der Nanopartikel ableiten lässt.

Aufbauend auf den Arbeiten von Maillard *et al.*<sup>161</sup> und Lee *et al.*<sup>164</sup> und in Übereinstimmung mit den theoretischen Überlegungen aus Kapitel 3 leitet sich aus den hier gefundenen Nanopartikelformen und deren dezidierten Größen und zusätzlich aus der zunächst Rot- und zuletzt Blauverschiebung des Absorptionspeaks der Dispersion eine neue Beschreibung zum Wachstum dieser Partikel ab. Diese Evolution der Nanopartikel lässt sich in drei Abschnitte aufteilen (siehe Abbildung 78):

- I. Photochemische Generation sphärischer AgNPs durch UV-Belichtung
- II. Wachstum zirkularer Nanoplättchen durch die Belichtung mit VIS<sup>161</sup>
- III. Unter konstanter VIS-Belichtung durch auftretende Inhomogenitäten an den zirkularen Nanoplättchen induzierte Formänderung der Plättchen zu Dreiecken, welche über Hexagone zu größeren Dreiecken wachsen

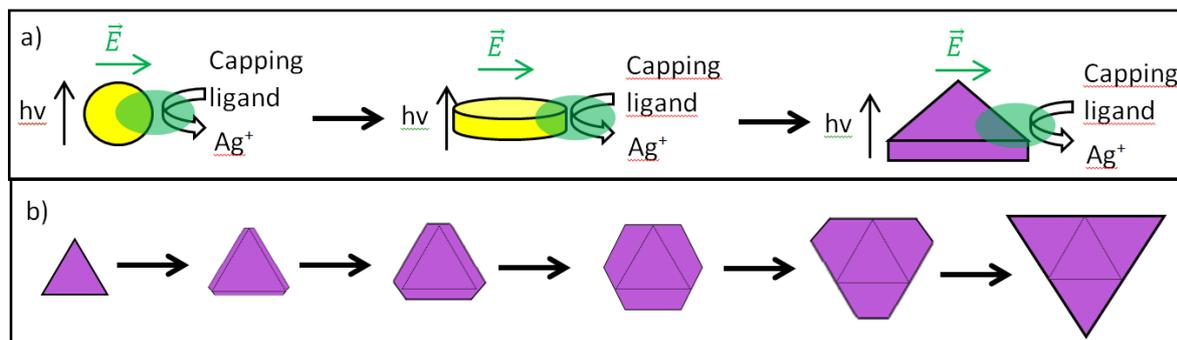


Abbildung 78: a) Evolution der Nanopartikel von Sphären zu zirkularen und anschließend zu dreieckigen Nanoplättchen. b) Die dreieckigen Plättchen wachsen zu unregelmäßigen hexagonalen Plättchen und über regelmäßige Hexagone weiter zu größeren Dreiecken.

Durch die Bestrahlung der kleinen sphärischen AgNPs mit VIS-LEDs kommt es zu einer Plasmonenanregung innerhalb der Partikel und damit zu energiereichen Positionen an der Partikeloberfläche. Diese Energie reicht aus, um adsorbierte Silberionen mithilfe des Citratstabilisators der Partikel zu reduzieren. Dabei bilden sich zirkuläre Nanoplättchen.<sup>161</sup> Sobald es zu einer durch die Kinetik (Diffusion der Ionen, Reaktion mit dem Citrat) induzierten Inhomogenität am Rand dieser zirkulären Plättchen kommt, wachsen diese stark anisotrop zu dreieckigen Plättchen. Durch die Plasmonenschwingung induziert, werden Silberionen ausschließlich an den Seitenflächen dieser Dreiecke reduziert, so dass die Partikel senkrecht zu den Seitenflächen wachsen. Dadurch bilden sich zunächst unregelmäßige und anschließend regelmäßige Hexagone. Die Reduktion der Silberionen setzt sich an denselben Seitenflächen fort, so dass diese schließlich zu einer Spitze eines neu gebildeten Dreiecks herauswachsen. Die Seitenflächen dieser Dreiecke beginnen nun ihrerseits zu wachsen und erneut Hexagone und letztendlich größere Dreiecke zu bilden. Dieses Wachstum bedingt eine Größenabhängigkeit kleiner und großer Partikel (siehe Abbildung 78). In Abbildung 77 lassen sich verschieden große Dreiecke und Hexagone finden, die eine Größenabhängigkeit entsprechend des aufgestellten Ansatzes aufweisen und sich somit ineinander fügen lassen. Da das anisotrope Wachstum in der Fläche erst durch eine Inhomogenität an den zirkulären Nanoplättchen induziert wird, lassen sich abhängig von der dann bestehenden Größe der zirkulären Plättchen unterschiedlich große (kleine) Dreiecke finden, an denen die Konvertierung zu Hexagonen etc. stattfindet. Damit erklären sich die unterschiedlichen Größen (siehe Abbildung 30b: orange, rote und schwarze Dreiecke).

### Bestrahlung mit orangen (585 – 595 nm) oder roten LEDs (625 – 635 nm)

Die Bestrahlung der sphärischen Nanopartikel mit orangen und roten LEDs führte zu sehr ähnlichen Spektren. Abbildung 79 zeigt die resultierenden Dispersionen und die

dazugehörigen Spektren nach unterschiedlichen Belichtungszeiträumen mit orangem Licht und Abbildung 80 die zur Belichtung mit rotem Licht gehörenden.

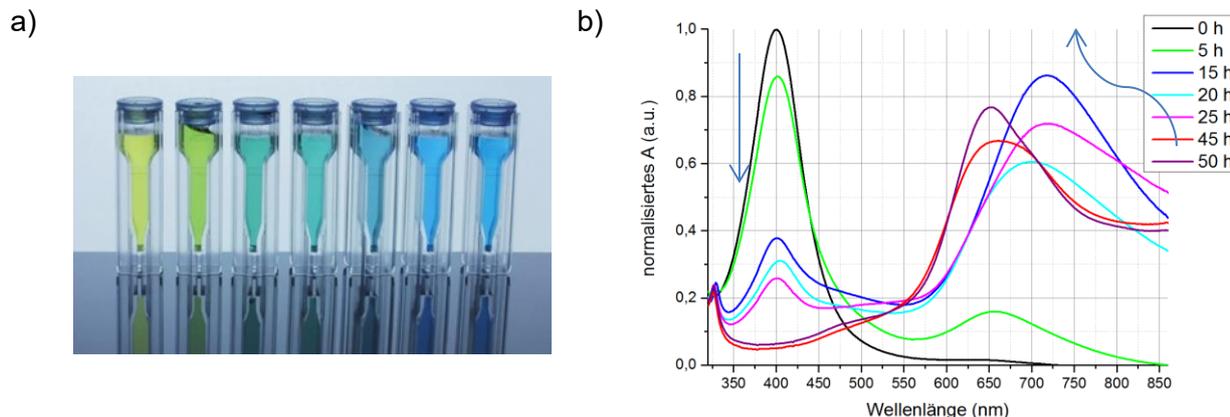


Abbildung 79: AgNPs-Dispersionen (a) und die dazugehörigen Absorptionsspektren (b), nach unterschiedlich langer Belichtungsdauer mit orangen LEDs.

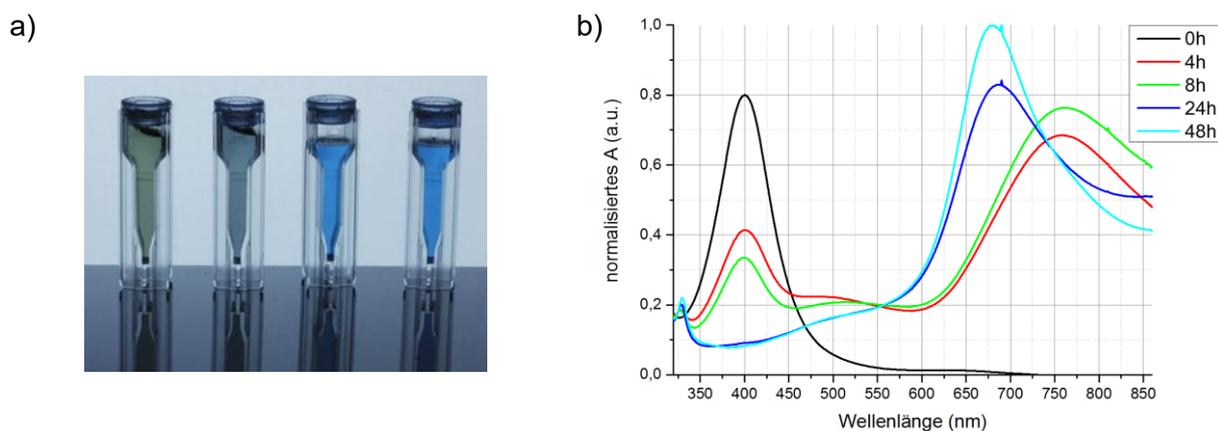
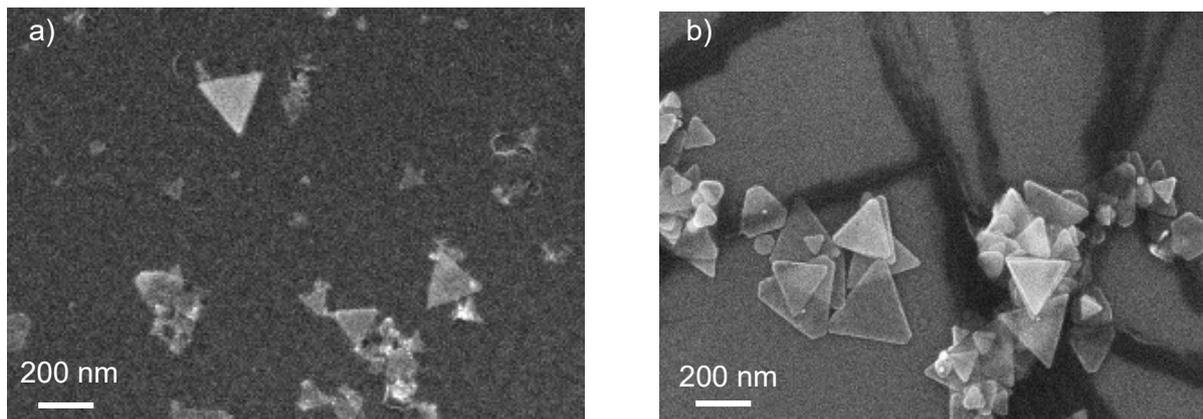


Abbildung 80: AgNPs-Dispersionen (a) und die dazugehörigen Absorptionsspektren (b), nach unterschiedlich langer Belichtungsdauer mit roten LEDs.

In beiden Fällen nimmt der Peak bei  $\approx 400$  nm deutlich ab, bis er nach 24 bis 48 Stunden Entwicklungsdauer kaum noch erkennbar ist. Nach fünf Stunden Belichtungsdauer mit orangem Licht beginnt hier ein Peak bei  $\approx 650$  nm zu wachsen, der sich zunächst im Laufe der Nanopartikelevolution zu  $\approx 715$  nm und letztlich zurück zu  $\approx 650$  nm verschiebt. Auch die Belichtung mit rotem Licht führt zu einem Absorptionspeak, der nach vier Stunden bei  $\approx 750$  nm zu wachsen beginnt und sich im Laufe der Nanopartikelevolution zu  $\approx 680$  nm verschiebt. Die Breite der Peaks lässt auf eine hohe Diversität an unterschiedlich großen Nanopartikeln schließen. Im Laufe der Evolution nehmen die Peakbreite und damit die Diversität geringfügig ab. Die dominierenden Partikelformen sind in Abbildung 81 dargestellt.



*Abbildung 81: REM-Aufnahmen der gebildeten Nanopartikel nach 48 Stunden Belichtungsdauer mit orangem Licht (a) und rotem Licht (b). Es sind große dreieckige Nanoplättchen, aber auch große unregelmäßige und regelmäßige hexagonale Nanoplättchen zu finden.*

Neben großen dreieckigen Nanoplättchen lassen sich wieder regelmäßige und unregelmäßige hexagonale Nanoplättchen finden. Zusammen mit der Blauverschiebung des Absorptionspeaks der Dispersionen im Verlauf der Entwicklung kann von derselben Nanopartikelevolution ausgegangen werden, die bereits für die Beleuchtung mit grünem Licht beschrieben wurde.

Insgesamt dauert die Evolution unter Beleuchtung mit orangem oder rotem Licht deutlich länger als diejenigen unter der Beleuchtung mit blauem bzw. grünem Licht. Hauptgrund hierfür ist, dass die wachsenden Nanopartikel mit zunehmender Lichtwellenlänge deutlich größer werden müssen, um eine entsprechende Oberflächen-Plasmonenresonanz der eingestrahlten Wellenlänge zu zeigen. Zunehmende Größe bedeutet bei gleicher Wachstumsrate somit eine zunehmende Zeitspanne zur Entwicklung.

### **Zusammenfassung**

Die Belichtung der Precursorlösung mit UV-Licht führte zur Reduktion von Silberionen zu Atomen und durch deren Agglomeration zur Bildung von stabilisierten, sphärischen AgNPs. In der Folge verfärbte sich die entstehende Dispersion gelblich mit einem starken Absorptionspeak bei  $\approx 400$  nm. Die Belichtung dieser Dispersion mit VIS-LEDs führte in Abhängigkeit von der gewählten Lichtwellenlänge zur Bildung unterschiedlicher Nanopartikelformen, -größen und damit verbundener unterschiedlicher Absorptionsspektren. Das Wachstum der Partikel wurde dabei durch die durch das eingestrahlte Licht induzierte Plasmonenschwingung und die damit verbundenen angeregten Positionen an den Partikeln in Verbindung mit Citrat als Reduktionsmittel gesteuert. Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmals eine Beschreibung zu diesem gerichteten Partikelwachstum über verschiedene Formevolutionsstadien entwickelt.

Die Absorptionsspektren der resultierenden Dispersionen stellten sich so ein, dass das eingestrahlte Licht stärker absorbiert werden konnte. Dabei war der Absorptionspeak im Vergleich zum Emissionspeak zu längeren Wellenlängen verschoben. Zudem nahm die Zeitspanne zur effektiven Beeinflussung des Absorptionsspektrums mit steigender Emissionswellenlänge durch die größer werdenden Partikel deutlich zu.

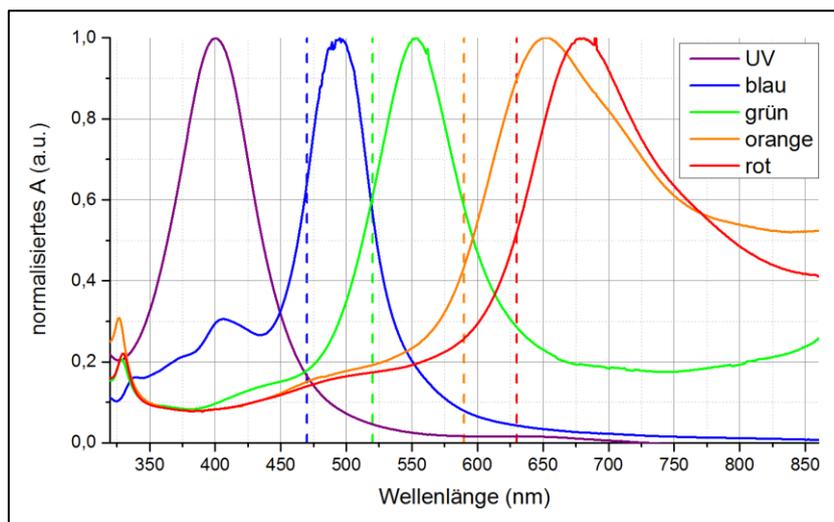


Abbildung 82: Vergleich der Absorptionsspektren mit den eingestrahlten Peakwellenlängen der LEDs (gestrichelte Linien).

---

## Veröffentlichungsliste

### Referierte Veröffentlichungen

- **F. Kemper**, E. Beckert, R. Eberhardt, A. Tünnermann, Light filter tailoring – the impact of light emitting diode irradiation on the morphology and optical properties of silver nanoparticles within polyethylenimine thin films, *RSC Adv.* 7 (2017) 41603-41609
- **F. Kemper**, Z. Shu, E. Beckert, R. Eberhardt, A. Tünnermann, Highly sensitive on-chip fluorescence sensor with integrated fully solution processed organic light sources and detectors, *RSC Adv.* 7 (42) (2017) 26384–26391
- **F. Kemper**, Z. Shu, E. Beckert, R. Eberhardt, A. Tünnermann, Novel solution-processable light filter approaches for light detection purpose in Lab-on-Chip-Systems, *Mater. Today Proc.* 4 (2017) 5023–5029
- Z. Shu, **F. Kemper**, E. Beckert, R. Eberhardt, A. Tünnermann, ITO-Free, Fully Solution Processed Transparent Organic Light-Emitting Electrochemical Cells on Thin Glass, *Mater. Today Proc.* 4 (4) (2017) 5039-5044

### Veröffentlichungen

- S. Schattschneider, **F. Kemper**, E. Beckert, Z. Shu, P. Miethe, A. Willems, H. Becker, C. Gärtner, Handy-LOC: a lab-on-a-chip system with integrated ink-jet printed organic semiconductor detection elements, *Proceedings Volume 10875, Microfluidics, BioMEMS, and Medical Microsystems XVII; 108750M* (2019)
- **F. Kemper**, E. Beckert, R. Eberhardt, A. Tünnermann, Inkjet-Printing of an Organic Photodiode with Optical Filter for Fluorescent Measurement in LoC Systems, in: *Proc. Smart Systems Integration*, 2016
- Z. Shu, O. Pabst, **F. Kemper**, E. Beckert, R. Eberhardt, A. Tünnermann, Inkjet printing multifunctionalities on microfluidic chips for biosensing applications, in: *Proc. Printing Future days*, 2013.
- **F. Kemper**, E. Beckert, R. Eberhardt, A. Tünnermann, J. Plentz, G. Andrä, Inkjet printed silver back contacts for flexible amorphous silicon thin-film solar cells on glass fiber fabrics, in: *Proc. Printing Future days*, 2013.

## Vorträge

- **F. Kemper**, E. Beckert, R. Eberhardt, A. Tünnermann, Fluorescent light detector combining a fully inkjet printed organic photodiode and a novel inkjet printable light filter based on the surface plasmon resonance of silver nanoparticles, at ISFOE17, 3-6 July 2017, Thessaloniki, Greece
- **F. Kemper**, E. Beckert, R. Eberhardt, A. Tünnermann, Inkjet Printed Ag-Nanoparticle Light Filters - Light Emitting Diode Irradiation Control of Optical Properties of PEI/Ag layers, at: AFM 2016, 08.-11.08.2016, Jeju, Seogwipo-si, South Korea.
- **F. Kemper**, M. Mohaupt, E. Beckert, R. Eberhardt, A. Tünnermann, S. Nolte, J. Plentz, G. Andrä, S. Pause, Development of textile silicon solar cells and laser structuring of metalized textile fibers for smart textiles, at ISFOE16, 4-7 July 2016, Thessaloniki, Greece
- **F. Kemper**, O. Pabst, E. Beckert, R. Eberhardt, A. Tünnermann, Inkjet printing as a tool for function integration in microfluidic lab-on-a-chip systems, at Smart System Integration 2015, 11-12 March 2015, Copenhagen, Denmark
- **F. Kemper**, Z. Shu, E. Beckert, R. Eberhardt, A. Tünnermann, Ambient-atmosphere, Inkjet-based Manufacturing of Organic Light-Emitting Electrochemical Cells and Organic Photodiodes for Lab-on-a-Chip Applications, at: LOPE-C 2015, 03.-05.03.2015, Munich, Germany

## Poster:

- J. Plentz, G. Andrä, T. Pliewischkies, U. Brückner, B. Eisenhauer, F. Falk, **F. Kemper**, K. Füchsel, R. Eberhardt, Flexible Amorphous Silicon Thin-Film Solar Cells on Textile Glass Fiber Fabrics, 28th EUPVSEC, 30 Sept - 4 Oct 2013, Paris, France

## Veröffentlichungen ohne direkten Bezug zur Dissertation

- E. Beckert, **F. Kemper**, P. Schreiber, M. Reif, P. Dannberg, Inkjet printing of microlens arrays on large, lithographic structured substrates, Proceedings Volume 10930, Advanced Fabrication Technologies for Micro/Nano Optics and Photonics XII; 109300C (2019)
- E. Beckert, **F. Kemper**, S. Sauva, M. Reif, Additive Manufacturing of Optical Components, NIP & Digital Fabrication Conference, Printing for Fabrication 2018, pp. 182-185(4)

- T.-A. Meier, E. Poehler, **F. Kemper**, O. Pabst, H.-G. Jahnke, E. Beckert, A. A. Robitzki, D. Belder, Fast electrically assisted regeneration of on-chip SERS substrates, LAB on a chip 15 (2015) 2923-2927
- E. Beckert, R. Eberhardt, O. Pabst, **F. Kemper**, Z. Shu, A. Tünnermann, J. Perelaer, U. Schubert, H. Becker, Inkjet printed structures for smart lab-on-chip systems, (2013) 86150E–86150E–10.

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei allen bedanken, die mich während der Bearbeitung meiner Dissertation unterstützt haben.

An erster Stelle gilt mein Dank Prof. Dr. Andreas Tünnermann für die wissenschaftliche Betreuung der Arbeit, sowie für Anregungen und Diskussionen. Weiterhin gilt mein Dank Dr. Ramona Eberhardt und Dr. Erik Beckert für die Möglichkeit, die Arbeit in der Abteilung Feinwerktechnik des Fraunhofer-Instituts für Angewandte Optik und Feinmechanik (IOF) anzufertigen. Ihre wohlwollende Unterstützung sowie die gewährte Freiheit bei der Ausgestaltung und Erarbeitung des Promotionsthemas haben diese Arbeit ermöglicht. Ich bedanke mich bei allen externen Gutachtern für die Bewertung der Arbeit.

Für die konstruktive Arbeitsatmosphäre sowie viele interessante und erhellende Diskussionen danke ich allen Mitarbeitern der Abteilung Feinwerktechnik des IOF, insbesondere der Gruppe Mikromontage und Systemintegration. Besonderer Dank für unzählige fachliche und nichtfachliche Gespräche gilt hierbei Maximilian Reif, Thomas Schönfelder, Lisa Pohle, Matthias Goy, Paul Böttner, Aoife Brady, Nina Leonhard, Ben Zaage, Steffen Gramens, Marcel Hornaff, Bettina Sattler, Simone Thau sowie den ehemaligen Kollegen Dr. Zhe Shu, Sophie Sauva, Dr. Oliver Pabst, Dr. Nicolas Lange und Thomas Burkhardt.

Für die Unterstützung in Form von Messungen bedanke ich mich herzlich bei folgenden Kollegen: Christian Hupel (Fraunhofer IOF) für die Anfertigung der REM-Aufnahmen der Nanopartikel, Matthias Zilk (Friedrich-Schiller-Universität Jena, Institut für angewandte Physik) für die Unterstützung bei der Messung der EQE der Photodioden, Dr. Bernd Schröter und Helga Rudolph (Friedrich-Schiller-Universität Jena, Institut für Festkörperphysik) für die UPS-Messungen sowie Dr. Zhe Shu (Institut für Mikrosystemtechnik - IMTEK) für die Bereitstellung der OLEC und die Unterstützung beim Aufbau und der Durchführung der Messungen der Funktionsdemonstratoren (Kapitel 6.1).

Für Unterstützung und starken Rückhalt bedanke ich mich sehr bei meinen Eltern, meinem Bruder und meinen Freunden. Darüber hinaus geht ein lieber und besonderer Dank an Agnes und Tom für Motivation, Verständnis und Dasein.

## Ehrenwörtliche Erklärung

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

Bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise unentgeltlich geholfen:

1. Matthias Zilk (Friedrich-Schiller-Universität Jena, Institut für angewandte Physik): Messung der externen Quantenausbeute der gedruckten Photodioden.
2. Dr. Zhe Shu (Institut für Mikrosystemtechnik - IMTEK): Charakterisierung und Bereitstellung der zum Aufbau des in Kapitel 6.1 beschriebenen Fluoreszenzensors nötigen lösungsbasiert hergestellten OLEC und die Datenerfassung bei der Fluoreszenzmessung.

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

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

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

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

Leipzig, den 21.03.2019

Falk Kemper