

Hybrid-organische Photodioden für die Radiographie

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTOR-INGENIEURS

an der Fakultät für

Elektrotechnik und Informationstechnik
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Diplom-Physiker Patric Büchele
geb. in: Stuttgart – Bad Cannstatt

Hauptreferent: Prof. Dr. Uli Lemmer

Korreferent: Prof. Dr. Ing. Christian Koos

Tag der mündlichen Prüfung: 25.07.2016

Publikationsliste

- Büchele P, Richter M, Tedde SF, Matt G, Anka GN, Fischer R, Biele M, Metzger W, Lilliu S, Bikondoa O, Macdonald JE, Brabec C, Kraus T, Lemmer U, Schmidt O. X-ray imaging with scintillator-sensitized hybrid organic photodetectors. *Nature Photonics*, 9, 843-848. (2015)
- Büchele P, Morana M, Bagnis D, Tedde SF, Hartmann D, Fischer R, Schmidt O. Space charge region effects in bidirectional illuminated P3HT:PCBM bulk heterojunction photodetectors. *Organic Electronics*, 22, 29-34. (2015)
- Anka GN*, Büchele P*, Poulsen K, Rauch T, Tedde SF, Gimmler C, Schmidt O, Kraus T. PbS quantum dot based hybrid-organic photodetectors for X-ray sensing. *Organic Electronics*, 33, 201-206. (2016)
*contributed equally.
- Betz M, Büchele P, Steckler F, Schmidt O, Tedde SF, Lechner A. Silicon Micro Venturi Nozzles for Cost-Efficient Spray Coating of Thin Organic P3HT/PCBM Layers. *Proceedings of the IEEE*, submitted. (2015)
- Tedde SF, Büchele P, Fischer R, Steinbacher F, Schmidt O. Imaging with organic and hybrid photodetectors. *Electron Devices Meeting, IEEE International*. (2014)

Konferenzbeiträge

- Büchele P, Ankah GN, Richter M, Tedde SF, Fischer R, Biele M, Metzger W, Matt GJ, Lilliu S, Brabec CJ, Kraus T, Lemmer U, Schmidt O. Vortrag: „X-ray imaging with scintillator-sensitized hybrid organic photodetectors“. SPIE Optics + Photonics, San Diego (2015).
- Büchele P, Tedde SF, Hartmann D, Schmidt O, Richter M, Lemmer U. Vortrag: „Space charge region effects in bidirectional illuminated P3HT: PCBM bulk heterojunction photodetectors“. Technologies for Polymer Electronics TPE14, Ilmenau (2014).
- Büchele P, Schmidt O, Tedde SF, Hartmann D, Kraus T, Poulsen K, Richter M, Lemmer U. Vortrag: „Hybrid-organic photodetectors for radiography (HOP-X)“. Symposium Hybrid-Photovoltaics, Berlin (2013).
- Büchele P, Schmidt O, Tedde SF, Hartmann D, Richter M, Lemmer U. Poster: „Hybrid-organic photodetectors for radiography (HOP-X)“. DPG-Frühjahrstagung SKM, Regensburg (2013).

Patente

- Büchele P, Hartmann D, Kanitz A, Schmidt O, Tedde SF, „Szintillatoren mit organischer Photodetektionsschale“. DE102014212424. (2015)
- Büchele P, Hartmann D, Schmidt O, Tedde SF. „Hybrid-organischer Röntgendetektor mit leitfähigen Kanälen“. DE102013226365. (2015)
- Büchele P, Hartmann D, Schmidt O, Tedde SF, Wecker J. „Photoelektrische Verstärkerfolie“. DE102014203685. (2015)
- Büchele P, Biele M, Fischer R, Schmidt O, Tedde SF. „Röntgendetektor und/oder Gammadetektor mit Lichtbias“. DE102015220793.5. (2015)
- Büchele P, Fischer R, Schmidt O, Tedde SF. „Dual Energy Perowskit Röntgendetektor“. DE102016205818.5. (2016)

Inhaltsverzeichnis

Publikationsliste	i
Konferenzbeiträge	ii
Patente.....	iii
Inhaltsverzeichnis.....	iv
1. Einleitung	1
1.1. Organische Elektronik.....	1
1.2. Medizinische Röntgendiagnostik	1
1.3. Motivation	2
1.4. Gliederung.....	4
2. Theoretische und experimentelle Grundlagen.....	6
2.1. Materialien.....	6
2.2. Bulk-Heteroübergang	8
2.3. Sprühbeschichtung mit Suspensionen.....	9
2.4. Einfluss der Rauheit auf die Probenqualität	12
2.5. Röntgenstrahlenerzeugung und Definition der Dosis.....	14
2.6. Röntgenabsorption	16
2.7. Röntgendetektion.....	17
2.8. Röntgenbildgebung	19
2.9. Mobilitätsbestimmung in hybrid-organischen Photodioden	21
2.10. Morphologiebestimmung in hybrid-organischen Photodioden	23
3. Probenherstellung, Messmittel und -methoden	25
3.1. Probenherstellung	25
3.2. Strom-Spannungsmessungen.....	26
3.3. Absorption- und Emissionsmessungen	26
3.4. Externe Quanteneffizienz (EQE)	27
3.5. Bildauslesung und Bildverarbeitung	27
3.1. Röntgenquelle und –messung	28
4. Sprühbeschichtung mit hybrid-organischen Suspensionen.....	29
4.1. Kurzfassung.....	29

4.2. Ergebnisse und Diskussion.....	30
4.2.1. Sprühbeschichtung.....	30
4.2.2. Variationen der Sprühparameter	31
4.2.3. Sprühverhalten bei multipler Schichtabscheidung	40
4.2.4. Nachbehandlung.....	43
4.3. Zusammenfassung	45
5. Einfluss der Raumladungszone auf beidseitig beleuchtete P3HT:PCBM Bulk Heteroübergang Photodetektoren.....	47
5.1. Kurzfassung.....	47
5.2. Probengeometrie.....	47
5.3. Ergebnisse und Diskussion.....	48
5.4. Zusammenfassung	59
6. Berechnungen und Simulationen zur Röntgendetektion	60
6.1. Kurzfassung.....	60
6.2. Ergebnisse.....	60
6.3. Diskussion	65
6.4. Zusammenfassung	67
7. Röntgendetektion mit hybriden Photodioden unterschiedlicher Füllgrade und Schichtdicken	69
7.1. Kurzfassung.....	69
7.2. Probengeometrie.....	69
7.3. Ergebnisse.....	71
7.4. Diskussion	76
7.5. Zusammenfassung	79
8. Lichtbias – Verbessertes dynamisches Verhalten hybrid-organischer Röntgenphotodioden.	80
8.1. Kurzfassung.....	80
8.2. Ergebnisse.....	80
8.3. Diskussion	84
8.4. Zusammenfassung	86

9. Zusammenspiel von Morphologie und Mobilität in hybrid-organischen Schichten	87
9.1. Kurzfassung.....	87
9.2. Ergebnisse.....	87
9.3. Diskussion	91
9.4. Zusammenfassung	93
10. Quasi-direkte Konversion und Röntgenbildgebung	94
10.1. Kurzfassung.....	94
10.2. Ergebnisse und Diskussion.....	94
10.3. Zusammenfassung	99
11. Zusammenfassung und Ausblick.....	100
11.1. Zusammenfassung	100
11.2. Ausblick.....	103
Literaturverzeichnis:	105
Danksagung.....	113

1. Einleitung

1.1. Organische Elektronik

Die organische Elektronik ist mittlerweile aus unserem Leben nicht mehr wegzudenken. Dieses junge und innovative Technologiefeld, welches Polymere oder kleine organische Moleküle mit Halbleitereigenschaften nutzt, um vielfältige technische Applikationen zu realisieren, begegnet uns in der Unterhaltungs- und Informationstechnologie Tag für Tag. Organische Leuchtdioden (OLEDs), organische Photovoltaik (OPV) und organische Photodioden (OPD) sind neben den Bausteinen für elektronische Schaltungen die bekanntesten Verwendungsgebiete. Obwohl in den letzten zehn Jahren sehr große Fortschritte erreicht worden sind und sich interessante Eigenschaften wie Lösungsprozessierbarkeit, Semitransparenz und Flexibilität im Bereich der OPD und OPV herauskristallisiert haben, bestehen noch Hemmnisse für den breiten Markteintritt. Speziell die Möglichkeit lösungsprozessiert auf großflächigen, flexiblen Substraten Detektoren herzustellen, macht die organische Elektronik für die Medizintechnik zu einem attraktiven Kandidaten für Röntgendetektion. Jedoch zeigen organische Halbleiter von Natur aus eine niedrige Absorption von Röntgenstrahlen, sodass Schichtdicken benötigt werden, für welche diese Halbleiter nicht gemacht sind und erhebliche Mengen an Material benötigt werden würden. Die hohen Kosten der verwendeten Materialien und insbesondere die verbliebenen und neuen technologischen Fragestellungen begründen die Zurückhaltung in der Industrie. Zu diesen offenen Fragen gehören eine effiziente, flexible Dünnschichtverkapselung für die Photodioden und die Entwicklung von Polymeren, die in umweltfreundlichen Lösemitteln, gar in Wasser, lösbar sind. Eine Folge daraus ist ein weiterhin hoher Bedarf an Anstrengungen in der Forschung und Entwicklung in diesem interessanten Technologiezweig.

1.2. Medizinische Röntgendiagnostik

Die Medizintechnik steht vor der Herausforderung günstigere, digitale Röntgensysteme anzubieten. Allgemein gibt es einen hohen Kostendruck in den Gesundheitssystemen und einen starken Konkurrenzkampf. Zusätzlich besteht die Chance, mit

erschwinglichen Lösungen am Wachstum in den BRIC-Ländern teilzuhaben und Marktanteile zu gewinnen. Das Potential zur Kostenreduktion ist bei der aktuellen Detektortechnologie auf Basis der „indirekten Röntgenkonversion“ mit amorphem Silizium (a-Si) und gestapeltem Szintillator und der „direkten Röntgenkonversion“ mit amorphen Selen (a-Se) weitgehend ausgeschöpft. Insbesondere beim Röntgenkonversionsprinzip sind alternative technologische Ansätze nötig, um wieder Raum für günstigere Lösungen zu haben, welche zudem noch einen gesundheitlichen und diagnostischen Mehrwert vorweisen. Dies beinhaltet neben einer höheren Auflösung des Detektors auch eine Reduktion der Strahlenbelastung der Patienten.

1.3. Motivation

Durch intensive Bemühungen und Studien in der lösungsprozessierten Abscheidung konnten mikrometerskalige pulverförmige Szintillatoren in eine mehrere Mikrometer dicke, photodetektierende organische Matrix eingebettet werden. Während die Szintillatoren die Röntgenstrahlung absorbieren, detektiert die organische Matrix die reemittierten Photonen der Szintillatoren. Dadurch können zwei bestehende Technologiezweige samt ihren jeweiligen Vorteilen miteinander vereint werden. Die Funktionsweise dieses hybrid-organischen Konzeptes kann grob in vier Stufen unterteilt werden und wird in der folgenden Abbildung 1-1 visualisiert. In der ersten Stufe absorbieren die anorganischen Szintillatoren, welche eine hohe Dichte und Kernladungszahl aufweisen, die Röntgenstrahlung. Dadurch werden Elektronen in den Szintillatoren angeregt. In der zweiten Stufe geben dann die energiereichen Elektronen an den Dotierungen im Szintillator ihre Energie in Form von Strahlung wieder ab. Abhängig von der Energielücke variiert die Wellenlänge der emittierten Strahlung, welche sich aber meistens vom ultravioletten bis nahinfraroten Spektrum bewegt. In der dritten Stufe werden diese Photonen direkt von der Organik, welche die Szintillatoren umgibt, innerhalb weniger hundert Nanometer absorbiert und erzeugen Elektron-Loch-Paare, die Exzitonen. In der letzten und vierten Stufe werden die Exzitonen getrennt und freie Ladungsträger erzeugt. Die Organik arbeitet mit dem sogenannten Bulk-Heteroübergang eines Polymer-Fulleren-Gemisches. Im Donor-Polymer findet zum Großteil die Absorption und die Exzitonenerzeugung statt. Durch die Durchmischung der Komponenten und der sehr großen inneren Grenzfläche zwischen Donor-Polymer und Akzeptor-Fulleren, kann das Elektron des Exzitons in das energetisch präferierte Fulleren übergehen und dadurch die Bindung lösen. Über eine

extern angelegte elektrische Spannung werden die Ladungsträger zu den Kontakten transportiert und somit detektiert.

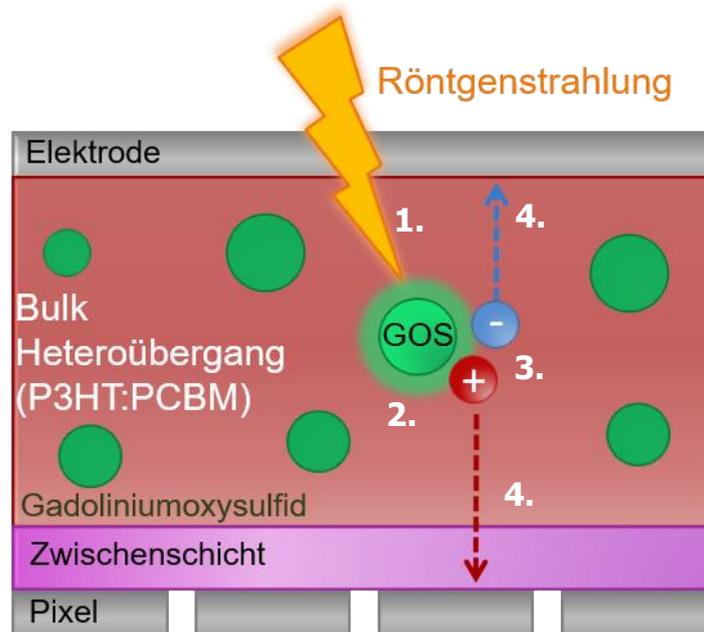


Abbildung 1-1: Dargestellt ist die schematische Funktionsweise des hybrid-organischen Konzeptes. Die Röntgenstrahlung wird im GOS:Tb Szintillator absorbiert (1.). Der Partikel wandelt die Energie in sichtbares Licht um (2.), welches dann von der angrenzenden Organik absorbiert und in ein Exziton umgewandelt wird (3.). Das Exziton wird durch den Bulk-Heteroübergang getrennt und über ein elektrisches Feld an die jeweiligen Kontakte bzw. an den Pixel geleitet (4.).

Im Resultat dieser vier Stufen führt dies zu einer quasi-direkten Absorption von Röntgenstrahlen, welche sich von dem Ort an dem die Röntgenabsorption stattfindet bis zur Ladungsträgergeneration auf wenige hundert Nanometer abspielt. Eine Auflösung, wie sie nur für direkte Röntgenkonverter bekannt ist, ist einer der größten Vorteile, den man daraus ziehen kann. Die größte Herausforderung dieses Konzeptes bestand und besteht darin, die organische Dünnschichttechnologie mit Schichtdicken von bis zu einem Millimeter zu betreiben, um die erforderliche Absorption der Röntgenstrahlung zu gewährleisten. Neben der, für organische Elektronik ungewöhnlichen, Schichtdicke betritt man mit diesem hybriden Konzept und der Interaktion zwischen den organischen und anorganischen Konstituenten der Photodiode gewissermaßen Neuland. Die Untersuchungen und Ergebnisse beginnend von dem Herstellungsprozess über die optoelektronische Charakterisierung der hybriden Photrodetektor bis hin zum quasi-direkten Röntgenbildgeber sind in der folgenden Ausarbeitung dargestellt.

Diese Dissertation entstand im Rahmen des Projekts „Hybrid organische Photodetektoren für die Radiographie (HOP-X)“ mit dem Förderkennzeichen 13N12377. Das Projekt wurde im Rahmen der Bekanntmachung „Organische Elektronik, speziell Organische Leuchtdioden und Organische Photovoltaik“ vom 3. August 2011 durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung gefördert. In diesem Projekt arbeiteten Siemens, Merck, das Leibniz-Institut für Neue Materialien und die CAN GmbH drei Jahre lang an den Materialien, Herstellungsverfahren und neuen Konzepten zur Realisierung neuartiger, preiswerterer und besserer Detektoren. Das Ergebnis dieser Anstrengungen ist zum großen Teil in dieser Arbeit sowie in angesehenen wissenschaftlichen Journalen präsentiert und hatte zur Folge, dass ein neues, von der Europäischen Union gefördertes Projekt „Direct conversion hybrid-organic X-ray detectors on metal oxide backplane“ (DiCoMo, Förderkennzeichen: 643920) akquiriert werden konnte. Zudem ist die populärwissenschaftliche Literatur auf die Ergebnisse aufmerksam geworden und es wurden mehrere Pressemitteilung, unter anderem bei *heise online* im *Technology Review*^{*}, veröffentlicht.

1.4. Gliederung

In Kapitel 2 werden die theoretischen und experimentellen Grundlagen rund um die Materialien, organische Elektronik und Röntgenstrahlen in der Arbeit beschrieben.

In Kapitel 3 wird die Reinigung und Herstellung der Proben in dem verwendeten Reinraum mit Gelblicht und den verwendeten Materialien beschrieben. Die unterschiedlichen Geometrien werden allerdings in den jeweiligen Kapiteln selbst erläutert. Die Herstellung der hybriden Schichten als Teil der Ausarbeitung wird detailliert in Kapitel 3.1 diskutiert. In diesem Kapitel werden zudem die verwendeten Messmittel und –methoden vorgestellt.

In Kapitel 3.1 wird die Sprühbeschichtung der organischen und hybrid-organischen Proben eingeführt. Dabei wird auf die Technik im Allgemeinen und ihre Auswirkungen auf die Photodioden eingegangen. Im Fokus stehen dabei die Herstellung vergleichsweise dicker Schichten und die Minimierung der Rauheit.

Kapitel 5 beschreibt den Einfluss der Raumladungszone in dicken organischen Dioden. Organische Photodioden sind in der Regel Dünnschichtbauelemente. Mit Schichten einer Dicke von mehreren Mikrometern betritt man Neuland. Das Kapitel behandelt die Effekte der Raumladungszone in einer dicken Schicht und deren spannungsabhängige

* <http://www.heise.de/tr/artikel/Keramik-Partikel-machen-Roentgenbilder-billiger-3044147.html>

Verankerung an einer der Elektroden. Die gemessenen Ergebnisse werden hierbei verglichen mit Drift-Diffusions-Simulationen.

In Kapitel 6 sind Berechnungen und Simulationen bezüglich der Röntgenemission und -absorption für den Stand der Technik sowie im Vergleich zu den hier behandelten hybriden Dioden vollzogen worden. Es werden grundsätzliche Vor- und Nachteile aufgezeigt und die berechneten Ergebnisse werden mit den gemessenen Resultaten verglichen. Zudem wird das Luft KERMA (engl. *Kinetic Energy Released in Matter*, In Materie deponierte kinetische Energie)), auf welches sich die Medizintechnik bezieht, erklärt.

Die hybrid-organischen Photodioden werden in Kapitel 7 auf ihre Röntgensensitivität und Dynamik untersucht. Hierbei werden in der hybriden Schicht die Füllgrade an Szintillatoren variiert. Das als „goldener Füllfaktor“ identifizierte Verhältnis zwischen Organik und Anorganik wird verwendet, um die Röntgendetektion anhand zunehmender Schichtdicken der hybriden Photodioden zu verifizieren.

In Kapitel 8 wird eine Technik, die sich „Lichtbias“ nennt, präsentiert, um die Dynamik der hybriden Röntgendioden zu verbessern. Durch eine konstante Beleuchtung des transparenten Kontaktes wird eine beschleunigte Reaktion auf einen Röntgenpuls erzielt. Der Einfluss des Lichtbias auf die Stromdichte wird durch eine Zwischenschicht, welche in ihrer Schichtdicke variiert, minimiert, sodass zwar die Dynamik verbessert wird, allerdings die Stromdichte nahezu konstant bleibt.

Kapitel 9 widmet sich dem Zusammenspiel von Morphologie und Mobilität. Die Morphologie der Proben wurde mittels Röntgenbeugung vor und nach einer Ausheizung für unterschiedliche Füllgrade bestimmt. Diese Ergebnisse konnten über eine neuartige Messmethode, das X-CELIV, mit der Mobilität der Ladungsträger in den unterschiedlichen Röntgendioden korreliert werden.

In Kapitel 10 sind die gewonnenen Ergebnisse und Erkenntnisse aus den vorherigen Kapiteln in der Bildgebung vereinigt. Die Auflösung der Bildgeber wird über den Füllgrad und die Schichtdicke der hybriden Schicht charakterisiert und verglichen mit dem Stand der Technik im Bereich der Röntgenbildgebung. Das Prinzip der quasi-direkten Röntgenkonversion kommt hier zum Tragen und liefert Bilder mit einer hohen Auflösung.

Kapitel 11 fasst die Dissertation zusammen und gibt einen Ausblick für mögliche Verbesserungen, Herstellungsverfahren und Anwendungsgebiete.

2. Theoretische und experimentelle Grundlagen

2.1. Materialien

In dieser Dissertation wurde mit dem konjugierten Donor-Polymer Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl) (**P3HT**) als aktives Material für die Photodioden gearbeitet. Das Monomer besteht aus einem Thiophen-Ring, dessen Kohlenstoffatome sp^2 -hybridisiert sind. Der Thiophen-Ring bildet mit den benachbarten Ringen ein delokalisiertes π -System. P3HT ist aufgrund der Alkylgruppe sehr gut in organischen Lösemittel löslich. Das Niveau des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) befindet sich ca. zwischen 4.9 und 5.2 eV unterhalb des Vakuumniveaus. Das niedrigste unbesetzte Molekülniveau (LUMO) befindet sich zwischen 2.9 und 3.3 eV ¹.

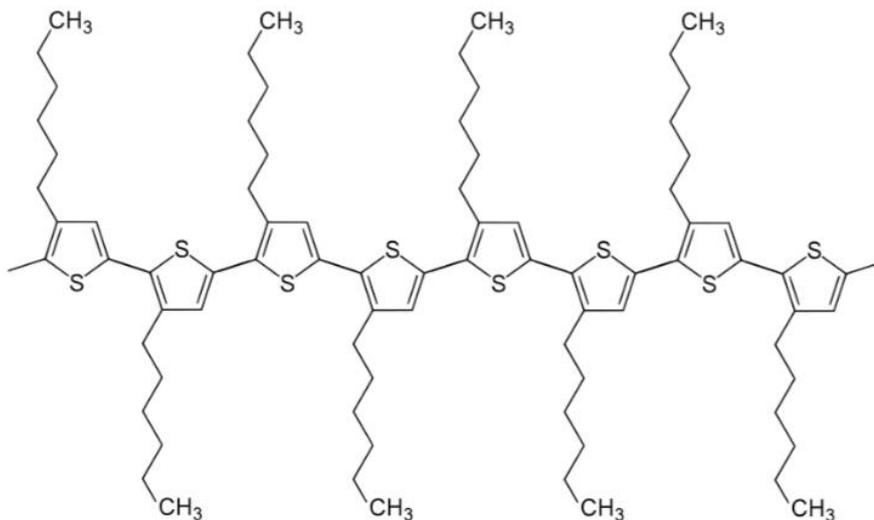


Abbildung 2-1: Gezeigt ist ein Ausschnitt aus der Molekülstruktur von P3HT. Die Thiophenringe bilden ein delokalisiertes π -System.

Als Akzeptor-Material in den Photodioden wurde [6,6]-Phenyl-C₆₁Buttersäuremethylester (**PCBM**) verwendet. PCBM ist ein Fullerene mit einer Buttersäuremethylester Seitengruppe, welche die Löslichkeit in organischen Lösemittel begünstigt. Die Verwendung von Fullerenen begründet sich auf eine hohe Elektronenaffinität und dem passenden Energieniveau zu P3HT. Das Niveau des HOMO befindet sich ca. zwischen 6.1. und 6.8 eV unterhalb des Vakuumniveaus. Das LUMO befindet sich zwischen 3.7 und 4.1 eV ².

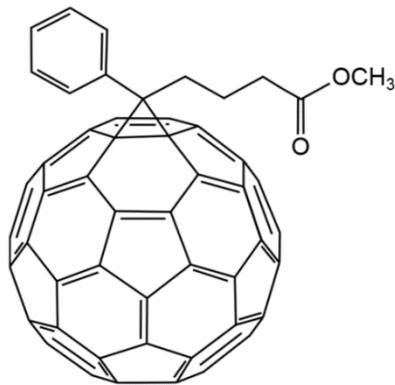


Abbildung 2-2: Dargestellt ist das PCBM Akzeptor-Molekül, bestehend aus einem Fulleren mit 60 Kohlenstoffatomen und einer Buttersäuremethylester-Gruppe.

Sowohl P3HT als auch PCBM sind in der organischen Elektronik sehr beliebt und weitestgehend in ihrer Funktion und ihren Eigenschaften verstanden. Die Glasübergangstemperatur T_g des P3HT:PCBM Gefüges liegt bei ca. 140°C, welche die Morphologie der Schicht positiv beeinflussen⁴¹.

Bei der erste Schicht auf den Bildgebern handelt es sich um Poly(9,9-dioctylfluoren-co-N-(4-(3-methylpropyl))diphenylamine (**TFB**). Das TFB dient dazu das elektrische Übersprechen von Pixel zu Pixel zu minimieren. TFB stellt mit einem LUMO von 2 eV und einem HOMO von 5.16 eV eine leichte Barriere für die Löcher kommend vom HOMO des P3HTs sowie für die Elektronen kommend vom LUMO des PCBMs dar.

Als Lösemittel wurde in der Probenherstellung Chlorbenzol (**CB**) verwendet. Beide Materialien P3HT und PCBM besitzen eine hohe Löslichkeit in dem aromatischen Halogenkohlenwasserstoff. Es besteht aus einem Benzolring mit einem Chloratom anstelle eines Wasserstoffatoms. Die Siedetemperatur liegt bei 132°C.

Gadoliniumoxysulfid (GOS) ist ein pulverförmiger anorganischer keramischer Szintillator, welcher in dieser Arbeit mit einer Terbiumdotierung (**GOS:Tb**) Verwendung findet. Er ist im nicht angeregtem Zustand weiß und leuchtet bei Anregung mit Ultraviolettem Licht, Röntgen- oder Gammastrahl, gegeben durch die Dotierung, grün. Es ist ein bekannter Szintillatoren in der Röntgenbildgebung.

2.2. Bulk-Heteroübergang

Die Effektive Ladungsträgertrennung ist für die Effizienz von Photovoltaik und Photodetektoren von großer Bedeutung⁴⁷. In der organischen Elektronik hat sich das Konzept des Bulk-Heteroübergangs (engl. *bulk heterojunction*, BHJ) durchgesetzt. Es weist momentan die beste photosensorische Effizienz auf, da die durch Licht erzeugten Exzitonen schnell getrennt werden können³. Zudem ermöglicht die BHJ durch gemeinsames Abscheiden der typischen p- und n-Halbleiter eine leichte Prozessierung aus der Flüssigphase. Dies hat den Vorteil einer potentiell sehr kostengünstigen Herstellung. Typische Abscheidetechniken sind die Beschichtung durch Aufspleudern, die Sprühbeschichtung, das Tintenstrahldrucken und die Schlitzdüsenbeschichtung^{4,5,6,41}.

Die BHJ bietet ein durchdringendes Netzwerk aus einem Elektronenleiter und einem Lochleiter. Hier wurden die Materialien [6,6]-Phenyl-C₆₁Buttersäuremethylester (PCBM) sowie Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl) (P3HT) verwendet. Durch die Durchdringung wird eine sehr große Grenzfläche zwischen den beiden Komponenten erzeugt, an der effizient die Frenkel-Exzitonen getrennt werden können. Die Exzitonen in der Organik weisen typischerweise sehr kurze Lebenszeiten in der Größenordnung von 100 fs auf⁷. Bei der Absorption eines einfallenden Photons in der aktiven Schicht wird ein Elektron aus dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) des P3HTs in dessen niederstes unbesetztes Molekülorbital (LUMO) angeregt. An der Schnittstelle von P3HT zu PCBM wird das angeregte Elektron in das energetisch begünstigte LUMO des PCBMs transferiert. Durch diesen Schritt wird das Exziton getrennt, die Ladungen sind aber immer noch durch Coulomb-Kräfte gebunden. Es wird ein äußeres elektrisches Feld in der BHJ benötigt, um diese Coulomb-Anziehung zu lösen und freie Ladungsträger zu erzeugen. Erst wenn die Ladungen unabhängig voneinander sind, können sie zu den entsprechenden Kontakten transportiert werden, um eine Detektion der photogenerierten Ladungsträger zu ermöglichen.

Die Eindringtiefe der Photonen im Verhältnis zur Schichtdicke der BHJ ist ein weiterer wichtiger Faktor, welcher die Effizienz der Photodioden beeinflusst. Die Schichtdicke einer BHJ aus P3HT und PCBM ist typischerweise zwischen 200 nm für die organische Photovoltaik (OPV) und 800 nm für organische Photodioden gewählt, da dies ausreichend für die Absorption von Photonen im grünen Spektralbereich ist. Die Arbeiten von Yang et al. und Chen et al. haben gezeigt, dass eine Erhöhung der Schichtdicke zu einer erhöhten Detektionseffizienz von nahinfraroten (NIR) Photonen führt^{8,9}. Dies ist sehr interessant, da das Absorptionsband von P3HT:PCBM

hauptsächlich im Bereich von sichtbaren Photonen absorbiert und nur dessen Ausläufer bis in den NIR Spektralbereich reichen. Somit führt eine massive Erhöhung der Schichtdicke, welche in diesem Fall 14 μm betrug, wegen der stärkeren Absorption zu einer höheren Effizienz im NIR Bereich. Es wird allerdings gleichzeitig eine Reduktion der Detektionseffizienz im grünen Spektralbereich beschrieben. Schließlich wird die Absorption von grünen Photonen ebenso erhöht und erreicht bei einer Schichtdicke von 14 μm gemäß dem Lambert-Beer'schen Gesetz nahezu 100%. Der Erklärungsversuch von Yang et al. und Chen et al. ist, dass eine hochresistive Zone entsteht, da die grünen Photonen in den ersten 100 nm absorbiert werden und die restliche Schicht im „Dunkeln“ bleibt, ergo hochresistiv ist. Jedoch können sich freie Ladungsträger, sobald sie getrennt sind und sich im Leitungsband befinden, sehr wohl durch die gesamte Schicht bewegen, auch wenn diese nicht zusätzlich beleuchtet wird. Aufgrund des Schichtaufbaus mit einem intransparenten Aluminium Topkontakt, welcher durchaus auch für OPV gängig ist, blieb Yang et al. sowie Chen et al. nicht die Möglichkeit der beidseitigen Beleuchtung und somit nur eine einseitige Untersuchung durch den unteren transparenten Indiumzinnoxid Kontakt (ITO). Das Verständnis über das Verhalten der Photodioden mit dicken BHJ-Schichten ist sehr wichtig, da für eine effiziente Röntgenstrahlendetektion, sehr dicke Schichten benötigt werden.

2.3. Sprühbeschichtung mit Suspensionen

Die in der Probenherstellung verwendete Abscheidemethode ist die Sprühbeschichtung. Hierbei wird eine Suspension aus P3HT:PCBM:GOS:Tb oder eine Lösung mit reiner Organik in Chlorbenzol in einer sogenannten Zweistoff-Düse mit innerer Mischung zu Tröpfchen zerstäubt. Die Tröpfchen, welche eine sehr viel größere reaktive Flüssigkeitsoberfläche als die geschlossene Flüssigkeit im Gefäß aufweisen, treffen auf die Oberfläche des Substrats und trocknen. Dadurch bildet sich eine Schicht aus, wobei die Organik gewissermaßen als Kitt zwischen den einzelnen GOS:Tb Partikeln dient. In Multi-Schicht-Systemen wird durch mehrmaliges Sprühen Schicht für Schicht aufgetragen. Durch einen geeigneten Parametersatz kann sichergestellt werden, dass die nachkommenden Tropfen nicht die vorherige Schicht ablösen. Dadurch kann durch die Schicht-für-Schicht Abscheidung eine gewünschte Schichtdicke erreicht werden. Kritisch bei dieser Abscheidemethode ist die Homogenität der Oberfläche, da die Sprühbeschichtung, insbesondere mit Mikrometer großen Partikeln, von Natur aus zu rauen Grenzflächen führt. Die Rauheit einer

Folgeschicht verhält sich, bei gleichbleibenden Sprühparametern, in der Regel additiv mit der Rauheit der vorhergehenden Schicht und diese wiederum mit deren Folgeschicht. Grund hierfür ist, dass die Rauheit die Oberfläche der bestehenden Schicht vergrößert. Somit trocknen die ankommenden Tropfen, welche zuerst die exponierten Stellen treffen, weiter auf der bestehenden Rauheit auf und vergrößern diese. Dies wiederum vergrößert die Oberfläche und die Wahrscheinlichkeit für eine Trocknung der nachfolgenden Tröpfchen wird begünstigt und die Rauheit nimmt weiter zu. Anders ausgedrückt, der Parametersatz, welcher eine Rauheit erzeugt, vergrößert diese, wenn wiederum mit demselben Parametersatz auf eine bereits vorhandene Rauheit aufgesprüht wird. Letztendlich führt dies zu Schichten, deren durchschnittliche Schichtdicke d_{avg} (Mittelung über die aktive Schicht) kleiner als die Rautiefe Δ_{min}^{max} (Differenz von minimaler Schichtdicke d_{min} und maximaler Schichtdicke d_{max}) ist. Dies hat fatale Folgen für die Photodioden. Es reduziert drastisch die Qualität des Detektors, da Kontaktierungsprobleme, Materialdiffusion durch die Topelektrode, Röntgenabschattung und Feldüberhöhungen die Folge sind (siehe Abbildung 2-3).

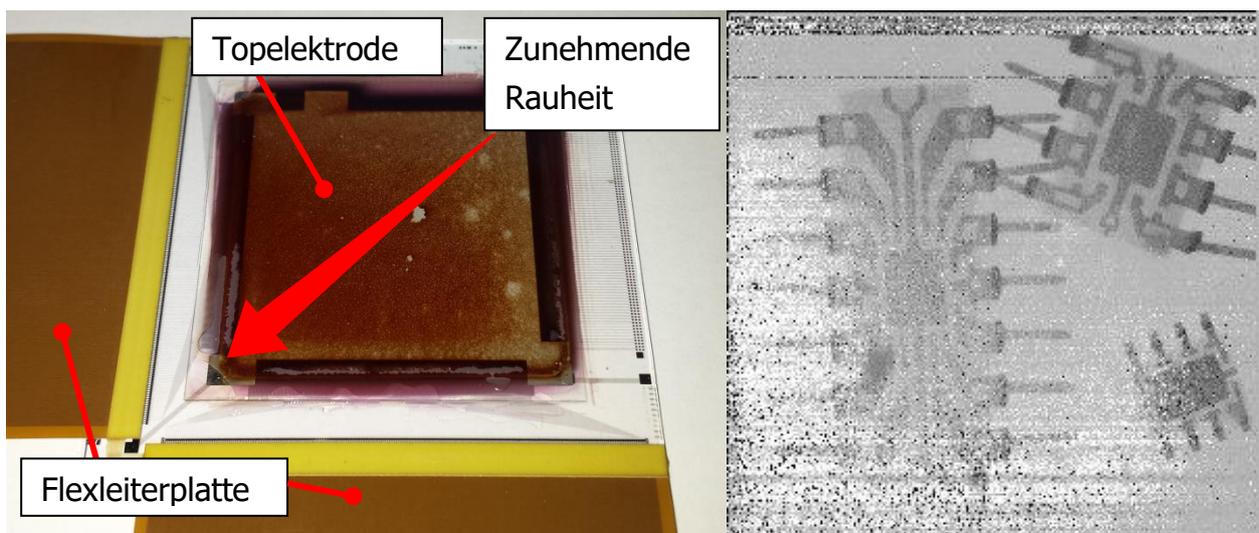


Abbildung 2-3: Das linke Bild zeigt einen Röntgenbildgeber mit einer zunehmenden Rauheit von rechts oben nach links unten. Die Topelektrode besteht aus 1 μm Aluminium. Dennoch zeigt dieser Bildgeber Kontaktierungsprobleme und blinde Bereiche, welche mit der Rauheit korrelieren, wie im Röntgenbild dieses Detektors rechts zu sehen ist. Die Rauheit ist derart hoch, dass es zu einer Materialdiffusion durch die Topelektrode kommt und diese braun färbt. Ebenso zeigen Dioden mit starker Rauheit eine elektrische Reaktion auf Umgebungslicht durch die Topelektrode. Da die Flanken der Rauheit derart dünn beschichtet werden, dass sie semitransparent sind.

Um die Probleme der Rauheit und deren additives Verhalten zu umgehen, werden im Kapitel 3.1 drei Möglichkeiten diskutiert. Die erste Möglichkeit ist die Rauheit der einzelnen Schichten durch einen geeigneten Parametersatz zu minimieren. Diese Parameter sind: Form des Sprühkopfes, Sprühdistanz, Substrattemperatur, Zeilenabstand, Anteil der anorganischen Partikel in der Suspension und Partikeldurchmesser.

Die zweite Möglichkeit ist, das Sprühverhalten an die vorliegende Schicht anzupassen. Die Rauheit steht im direkten Zusammenhang mit der Trocknung des Aerosols auf der Oberfläche der vorliegenden Schicht. Sprüht man auf eine bestehende raue Schicht, hat diese eine größere Oberfläche und somit ein anderes Trocknungsverhalten als ohne Rauheit (wie z.B. das unbeschichtete Substrat). Das heißt bei *konstantem Sprühen*, mit gleichbleibenden Parametern, erhöht sich Schicht für Schicht die Oberfläche und somit die Trocknung. Dies führt zu einer erhöhten Rauheit der Folgeschicht. Passt man hingegen durch *progressives Sprühen* die Parameter des Sprühens an die vorliegende Schicht an, indem man der Trocknung durch einen erhöhten Lösungsmiteleintrag entgegenwirkt und ein *Anlösen* der vorherigen Schicht insbesondere der exponierten Stellen ermöglicht, kann die Addition der Rauheit nicht nur unterbunden werden, sondern die Rauheit auch aktiv verringert und minimiert werden.

Die dritte und letzte diskutierte Möglichkeit ist die Nachbehandlung der fertig gesprühten Schichten durch einen Pressvorgang. Hierbei werden die Proben nach dem Sprühen entweder mit einer uniaxialen oder mit einer isostatischen Presse gepresst.

Das in dieser Arbeit verwendete Modell der Sprühpistole ist eine Pilot WA 210-H der Firma Walther-Pilot. Bei dieser vollautomatischen Sprühpistole bestehen alle materialführenden Teile aus Hastelloy, eine Nickelbasislegierung, welche gegen viele aggressiven Chemikalien beständig ist. Das Arbeitsprinzip der Sprühpistole ist schematisch in Abbildung 2-4 dargestellt. Es ist eine Zweiwege, bzw. pneumatische, Sprühpistole mit innerer Mischung. Über das Steuergas wird der Öffner des Materialkanals (erster Weg) betätigt, dabei gelangt das Material in den Trägergaskanal (zweiter Weg) und wird innerhalb der Sprühpistole vermischt (innere Mischung). Über verschieden geformte Sprühköpfe wird dann ein Sprühkegel erzeugt, welcher das Aerosol enthält. Essentiell für die Eigenschaften der resultierenden Schichten sind die Beschaffenheit und Form des Aerosols, sowie die Position (Abstand in z-Richtung) des Substrats zum Sprühkopf und die Kinetik der Sprühpistole (x/y-Richtung).

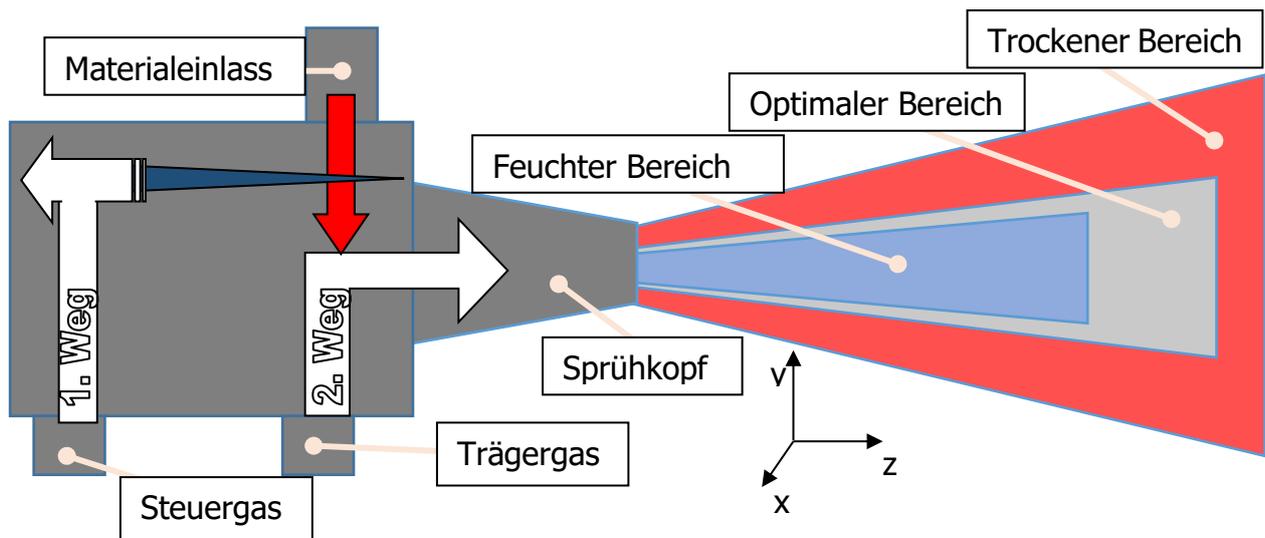


Abbildung 2-4: Gezeigt ist der schematische Aufbau einer pneumatischen Sprühpistole. Es gibt zwei Druckluftanschlüsse und einen Materialeinlass. Das Trägergas liefert die gesamte kinetische Energie der Zerstäubung. Über das Steuerungsgas wird der Materialkanal geöffnet, welcher durch eine Feder geschlossen ist. Der Materialfluss ist über ein Rasterdrehrad einstellbar. Durch innere Mischung wird das Zweiphasengemisch (Gas und Flüssigkeit) über den Sprühkopf zerstäubt. Der resultierende Sprühkegel lässt sich in drei Typen einteilen: Der äußere Kegel ist der trockene Bereich, der mittlere Kegel ist der optimale Bereich und der innere Kegel ist der feuchte Bereich.

2.4. Einfluss der Rauheit auf die Probenqualität

Wie bereits erwähnt, ist die Rauheit einer Probe ein ausschlaggebendes Kriterium für die Qualität des Detektors. Im Folgenden wird erklärt, wie die Rauheit die Proben beeinflusst und welche Auswirkungen dies hat. In Abbildung 2-5 ist ein schematischer Aufbau einer gesprühten Diode dargestellt. Eine gesprühte hybrid-organische Schicht mit starker Rauheit befindet sich zwischen einer Top- und Bodenelektrode.

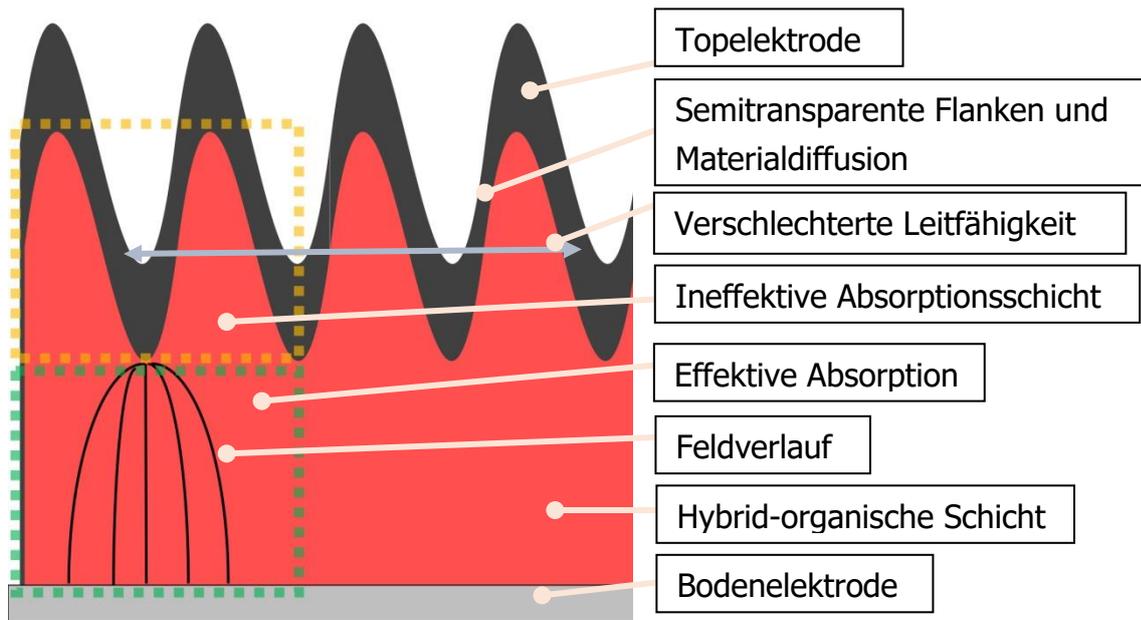


Abbildung 2-5: Schematischer Aufbau einer lösungsprozessierten gesprühten hybrid-organischen Röntgendiode mit hoher Rauheit.

Da die Topielektrode auf die raue hybrid-organischen Schicht mittels thermischen Verdampfens aufgedampft wird, gibt sie die Rauheit der Schicht entsprechend wieder. Die Bedampfungsrichtung ist typischerweise, wie auch hier, vertikal zum Substrat. Daraus folgt, dass sich vertikal zum Substrat auf der Oberfläche mit Rauheit überall die gleiche Schichtdicke der Topielektrode ausbildet. Aufgrund der rauen und somit meist nicht parallel zum Substrat verlaufenden Oberfläche, wächst an den Flanken der Rauheit eine dünnere Metallschicht auf. Diese Schicht kann so dünn sein, dass die Topielektrode semitransparent und eine unerwünschte elektrische Antwort der Probe auf einfallendes Umgebungslicht zu beobachten ist. Im Extremfall bildet sich kein geschlossener Film mehr aus. Dies reduziert die Leitfähigkeit derart, dass Kontaktierungsproblemen auftreten. Auch eine Materialdiffusion des PCBM's ist zu beobachten, welche bei Temperaturbehandlungen aus der Schicht durch die Flanken hindurch stattfindet. Dies führt zu einer braunen Verfärbung der Aluminium Topielektrode, wie in Abbildung 2-3 gezeigt, und verändert die Zusammensetzung des Bulk-Heteroübergangs der organischen Matrix.

Naheliegender wäre, einfach eine dickere Topielektrode zu dampfen, welche die Größenordnung der Rautiefe Δ_{min}^{max} hat. Bei Rautiefen, die gleich oder höher der durchschnittlichen Schichtdicke d_{avg} sind, führt dies schnell zu aufgedampften Schicht von mehreren Hundert μm . Dies ist zum einen nicht mehr praktikabel und hat einen unerwünschten thermischen Einfluss auf die Probe. Zum anderen führt die Rauheit aber noch zu weiteren negativen Einflüssen, welche mit einer dickeren Topielektrode nicht kompensiert werden können.

Die Rauheit teilt die Probe in einen opto-elektronisch effektiven und ineffektiven Bereich. In der Skizze in Abbildung 2-5 sind diese grün und gelb umrandet. Betrachtet man den elektrischen Feldverlauf in einer Probe, so bildet sich hauptsächlich von der Bodenelektrode bis zur Minimumschichtdicke d_{min} ein Feld aus. Da für die Leitung der optisch erzeugten Ladungsträger ein elektrisches Feld notwendig ist, führt dies nur in den Bereichen mit elektrischem Feld zu einem Strom. In den Bereichen ohne elektrisches Feld findet ebenfalls Absorption statt. Allerdings werden die Ladungsträger nicht getrennt und rekombinieren. Diese Bereiche sind somit ineffektiv bezüglich der Ladungsträgerextraktion, da sie keine detektierbaren elektrischen Signale erzeugen. Wenn man bedenkt, dass aus schaltungstechnischen Gründen die Bestrahlung meist von oben stattfinden muss, sind diese Bereiche nicht nur ineffektiv, sondern durch Abschwächung der Röntgenstrahlung auch kontraproduktiv. Demnach kommt weniger Strahlung in der effektiven Schicht an und das Signal ist kleiner, als es sein könnte.

Erwähnenswert ist noch, dass der Feldverlauf von den Spitzen der Rauheitstäler konzentriert ist und somit zu Feldüberhöhungen führt. Diese Feldüberhöhungen können eine starke lokale Injektion und somit höhere Dunkelströme begünstigen¹⁰.

2.5. Röntgenstrahlenerzeugung und Definition der Dosis

Die Röntgenstrahlung wurde 1895 von Wilhelm Conrad Röntgen entdeckt und trägt zu seinen Ehren im deutschsprachigen Raum dessen Namen, wird aber außerhalb nach seiner Bezeichnung „X-Strahlen“ benannt¹¹. Das Wellenlängenspektrum reicht von 0.25 nm bis ca. 1 pm und überschneidet sich somit mit der Gammastrahlung, welches ebenso eine ionisierende Strahlung ist. Der Unterschied zwischen diesen Strahlungen ist deshalb nicht das Energiespektrum sondern der Ort der Entstehung. Während Gammastrahlen aus dem Atomkern durch Spaltung und Fusion entsteht, ist der Ursprung der Röntgenstrahlung die Wechselwirkung von beschleunigten Elektronen und deren Abbremsung in der Atomschale. Daher auch der Name *Bremsstrahlung*. Das Röntgenspektrum ist eine Überlagerung aus dem kontinuierlichen Bremsspektrum und einem materialtypischen diskreten Spektrum. Dieses diskrete Spektrum resultiert aus dem Entfernen eines Elektrons aus einer Schale in dessen Loch ein Elektron aus einer energetisch höheren Schale fällt und die überschüssige Energie durch Strahlung abgibt. Diese charakteristischen Linien sind von Material zu Material unterschiedlich und sind der erste wichtige Punkt, um ein Bremsstrahlenspektrum zu charakterisieren. Heutige Röntgenröhren verwenden häufig Molybdän oder, wie das in dieser Arbeit

verwendete Material, Wolfram als Anodenmaterial. Um ein Bremsstrahlenspektrum weiter zu definieren ist die nächste wichtige Größe die Beschleunigungsspannung zwischen Kathode und Anode. Aufgrund der Energieerhaltung gibt sie die maximale Energie des Bremsstrahlenspektrums an. In der Mammographie, bei der zwischen Weichgewebe und Tumoren unterschieden werden muss, wird eine Beschleunigungsspannung zwischen 20 und 30 kV verwendet. Die Radiologie benutzt 70 kV, um zwischen Weich- und Hartgewebe, den Knochen, zu unterscheiden. Neben der Dosis, welche beschrieben ist durch das Luft KERMA (engl. *Kinetic Energy Released in Matter*, in Materie absorbierte kinetische Energie) und somit ausdrückt, wie viel Energie in 1 kg Luft absorbiert wird, gilt noch die Filterung des Strahls, auch Aufhärtung genannt, als Charakteristik, um die Bremsstrahlung vollständig zu definieren. Aufhärtung bedeutet, dass die reine Strahlung von der Röntgenanode durch eine absorbierende Schicht geht. In den meisten Fällen ist dies ein Metallplättchen aus Aluminium. Niederenergetische Strahlung, welche keinen diagnostischen Nutzen hat und Schäden im Gewebe hat, wird dadurch ausgefiltert. In der Regel wird die Strahlung mit 2.5 mm Aluminium aufgehärtet, in dieser Arbeit wird diese Filterung sowie eine zusätzliche Filterung, aufgrund des Messhalters, von 4.5 mm Aluminium verwendet.

Der menschliche Körper besteht aus einer so mannigfaltigen Anzahl an unterschiedlichen Gewebetypen und Ausmaßen, welche sich noch zudem von Mensch zu Mensch unterscheiden, dass aufwendige Monte-Carlo-Simulationen verwendet werden müssen, um die genaue Dosis zu bestimmen, welcher der bestrahlte Teil des Körpers ausgesetzt wurde. Die unterschiedlichen Absorptionen der Gewebetypen wirken sich natürlich direkt auf die Wahl des Detektormaterials aus. Die Absorption von Röntgenstrahlung hängt von der Dicke des Absorbers, aber auch grundlegend von der Kernladungszahl Z und Dichte ρ des Materials ab. Diese Pluralität legt nahe, warum eine Normgröße, das Luft KERMA verwendet werden muss, um die Dosis und somit Strahlenbelastung für den Körper zu bestimmen. Oft ist dies auch nicht wichtig, sondern nur, welche Dosis wird benötigt um ein aussagekräftiges Bild zu erhalten. Dazu gibt es Erfahrungswerte und Tabellen, die sich auf die Hauteingangsdosis beziehen. Diese Hauteingangsdosis wird direkt über der Haut gemessen, in diesem Fall direkt über dem Detektor, und wird in Luft KERMA wiedergegeben. Es bietet somit eine Vergleichsbasis zwischen den Detektoren unterschiedlichen Typs, bedingt aber eine genaue Angabe der oben erwähnten Größen Beschleunigungsspannung, Material und Filterung. Diese Standardisierung wurde von der *International Commission on Radiation Units and Measurements (ICRU)* beschlossen, welche 1925 durch den *International Congress of Radiology* gegründet wurden.

2.6. Röntgenabsorption

Die Abschwächung von Röntgenstrahlung in Materie ist gering und erfolgt bei Strahlung <120 keV, die auch meistens in der medizinischen Bildgebung genutzt wird, durch Absorption. Diese folgt dem Lambert-Beer'schen Gesetz:

$$I(d, \nu) = I_0 \cdot e^{-\mu(\nu) \cdot d},$$

wobei I_0 die Intensität der Strahlung vor dem absorbierenden Medium mit der Schichtdicke d und dem Abschwächungskoeffizient μ ist. $I(d, \nu)$ ist die Intensität der Strahlung mit der Frequenz ν nach dem Durchlaufen der Schichtdicke d . Dieses Gesetz zeigt auf, welche Möglichkeiten bestehen, um die Absorption zu erhöhen. Zum einen kann der Abschwächungs- oder Absorptionskoeffizient μ des Gemisches erhöht werden. Dieser hängt linear von der Dichte ρ des Materials ab und ist proportional zu der 4. Potenz der Kernladungszahl Z ($\propto Z^4$)¹². Somit ist μ von dem benutzten Material abhängig und kann nur beeinflusst werden durch Änderung des Gemisches aus organischem Halbleiter (kleines Z und ρ) und anorganischem Szintillator (großes Z und ρ). In diesem Fall besteht das Gemisch aus P3HT, PCBM und GOS:Tb. Die Veränderung des Gemisches ist wiederum eng an die opto-elektronischen Eigenschaften der Diode gekoppelt und kann somit nur begrenzt variiert werden. Zusätzlich bleibt noch die Möglichkeit einer Erhöhung des Absorptionsweges d . Dieser ist in dem hier verwendeten vertikalen Diodenaufbau gleich der Schichtdicke der röntgenaktiven Schicht (siehe Abbildung 2-6).

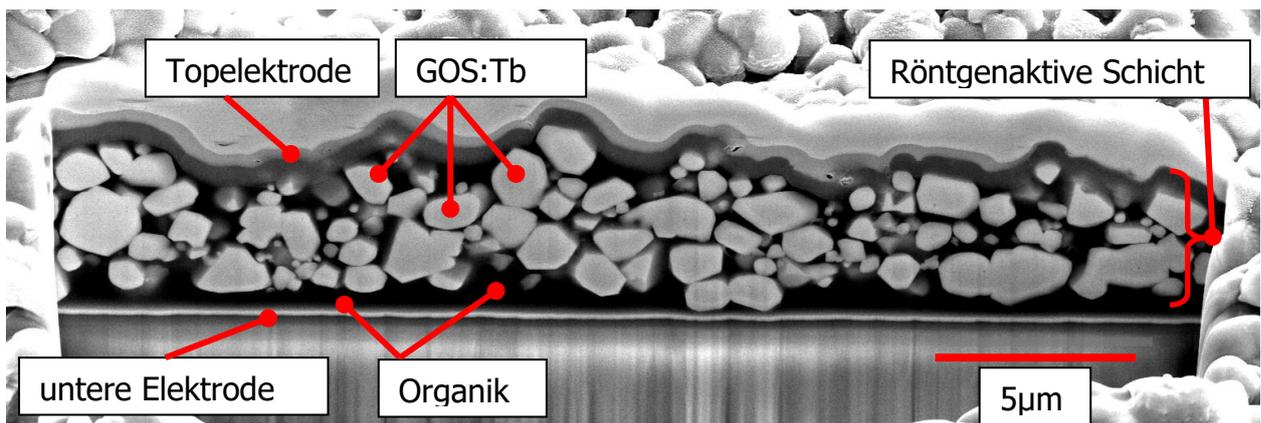


Abbildung 2-6: REM-Querschnitt einer hybrid-organischen Röntgendiode mit einem Gewichtsverhältnis von 1:1:24 (P3HT:PCBM:GOS:Tb) und folglich einer Volumenverteilung von rechnerisch 34% Organik zu 66% Anorganik. Der Querschnitt wurde mit FIB (Focused Ion Beam; englisch für „fokussierter Ionenstrahl“) präpariert. Die GOS:Tb Partikel erscheinen hell in einer dunklen organischen Matrix.

2.7. Röntgendetektion

Der Stand der Technik in der Röntgendetektion sind Halbleiterdetektoren, aufgeteilt in direkte Konverter und indirekte Konverter^{13,14}. Direkte Konverter bestehen meistens aus amorphem Selen (aSe), aber auch aus kristallinem Silizium¹⁵. Unter den Halbleitern weist aSe eine relativ hohe Kernladungszahl Z auf und bietet daher einen akzeptablen Wirkungsquerschnitt für Röntgenstrahlung <30 keV, welche typischerweise für die Mammographie verwendet wird¹³. Die Röntgenstrahlung wird direkt im Halbleiter absorbiert. Das entstandene Elektron-Loch-Paar wird durch ein angelegtes Feld getrennt und zu den Kontakten transportiert. Aus Gründen der Effizienz sind für aSe-Detektoren hohe elektrische Felder von ca. 30 V/ μm erforderlich. Diese hohen elektrischen Felder und der geringe Abschwächungskoeffizient μ für Röntgenstrahlung >30 keV führen dazu, dass die häufigsten Anwendungen für aSe im mammographischen und nicht im radiologischen Bereich liegen¹³. Ebenso nachteilig an dem aSe Konzept ist die thermische Stabilität und die teure Herstellung¹⁶.

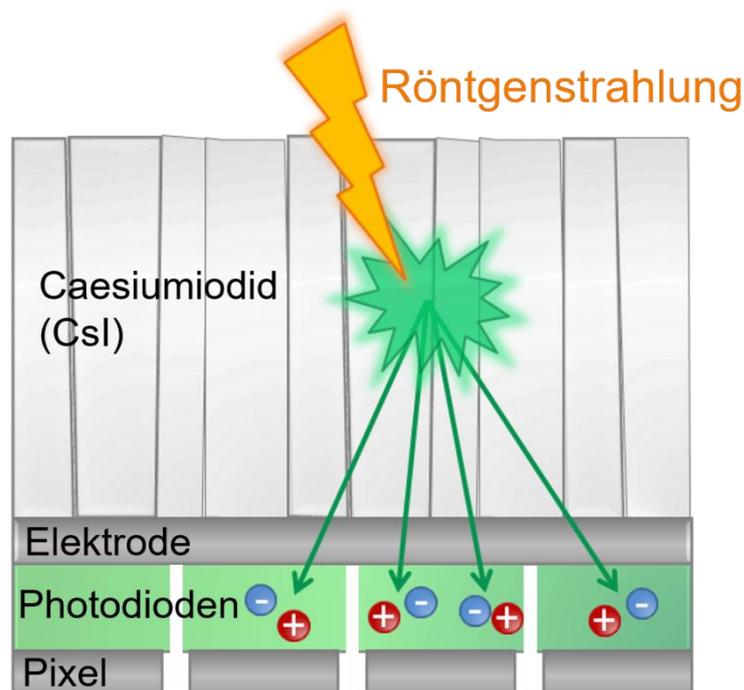


Abbildung 2-7: Dargestellt ist die schematische Funktionsweise eines indirekten Röntgendetektors. Die Röntgenstrahlung wird im CsI Szintillator absorbiert und die Energie in sichtbares Licht umgewandelt. Die Wellenleiterartige Struktur von CsI leitet das Licht mehr oder weniger zu den jeweiligen Pixeln, führt aber dennoch zu optischem Übersprechen und folglich zu Unschärfe.

Indirekte Röntgenkonverter (siehe Abbildung 2-7) basieren auf einem Photoempfänger in Kombination mit einer dicken darauf gestapelten Szintillatorschicht^{13,17}. In dem Szintillator wird die Röntgenstrahlung in sichtbares Licht umgewandelt, welches dann vom Photoempfänger detektiert wird. Abhängig von der Struktur und Dicke des Szintillators kommt es bei der Umwandlung von Röntgenstrahlen in sichtbares Licht zu einem optischem Übersprechen zwischen den Pixeln. Pulverförmige, unstrukturierte Szintillatoren, wie GOS:Tb, haben ein sehr ausgeprägtes optisches Übersprechen, da sich das emittierte Licht vom Ort der Entstehung isotrop ausbreitet und somit mehrere Pixel des Bildgebers gleichzeitig aktiviert. Strukturierte Szintillatoren, wie Thallium-dotiertes Caesiumjodid (CsI:TI), weisen ein nadelförmiges Wachstum auf. Diese Nadeln fungieren als Lichtleiter und können somit das optische Übersprechen in Abhängigkeit von der Schichtdicke verringern¹⁷. Die Herstellung von CsI:TI benötigt einen aufwendigen und teuren Vakuumprozess und eine effektive Verkapselung, da CsI:TI ein hygroskopisches Salz ist. Durch die Einlagerung von Wasser verliert es sowohl Leuchtkraft, als auch die lichtleitende Nadelstruktur¹⁸. Zudem ist es der einzige bekannte Szintillator mit nadelförmiger Struktur und schränkt damit das Röntgenspektrum ein.

Kürzlich wurden mehrere Konzepte vorgeschlagen, welche die Vorteile von organischen Halbleitern in der medizinischen Flachbildröntgendetektoren nutzen. Diese erfordern eine Größe von bis zu $43 \times 43 \text{ cm}^2$ ¹⁹. Organische Photodioden (OPD) sind attraktiv für diese Anwendung, da sie aus der Flüssigphase kostengünstig und großflächig abgeschieden werden können, sogar auf flexiblen Substraten^{6,41}. Geeignete Nanopartikel können das Absorptionsspektrum der reinen Organik vom nahen Infrarot bis zum Röntgenspektrum sensibilisieren. Rauch et al. haben mit Bleisulfid-Quantenpunkten OPDs für die Nah-Infrarot-Detektion verbessert²⁰. Ebenso wurde eine Röntgendetektion durch Zusatz geringer Mengen von Metall-Nanopartikeln in einem lochleitenden Polymer nachgewiesen²¹.

Der in dieser Dissertation beschriebene Ansatz kombiniert die Vorteile der direkten mit denen der indirekten Röntgenkonverter: eine hohe räumliche Auflösung durch quasi-direkte Absorption, worauf im Kapitel 10 noch näher eingegangen wird, sowie eine hohe Absorption durch die anorganischen Szintillatoren mit großer Kernladungszahl Z und hoher Dichte⁴⁶. Ein organischer Bulk-Heteroübergang (engl. *bulk heterojunction*, BHJ) aus P3HT:PCBM kann mit anorganischen Szintillatoren (GOS:Tb) für Röntgenstrahlung sensitiviert werden⁴⁶. GOS:Tb hat eine hohe Kernladungszahl Z (Gd: $Z=64$, 83wt.%; O: $Z=8$; 8.5wt.%; S: $Z=16$; 8.5wt.%) bei einer Dichte von $\rho=7.34 \text{ g/ml}$. Im Gegensatz dazu hat die organische BHJ, deren Kernladungszahl Z dominiert ist durch Kohlenstoff (C: $Z=6$), eine Dichte von $\rho=1.15 \text{ g/ml}$ ^{42,43,44}. Werden die Proben einer Röntgenstrahlung ausgesetzt, absorbiert hauptsächlich das GOS:Tb die hochenergetischen Photonen und gibt die Energie durch die Emission von Photonen im sichtbaren Spektrum wieder ab. Diese Kombination eignet sich für radiologische

Anwendungen, da eine effiziente Absorption von Röntgenstrahlen >50 keV erreicht wird. Sie bietet zudem den Vorteil, dass die Szintillatoren und organischen Halbleitern auf das gewünschte Spektrum angepasst und großflächig aus der Lösung abgeschieden werden können.

Die Berechnung der Röntgensensitivität S folgt der Formel:

$$S = \frac{Q}{e \cdot D \cdot A} = \frac{\int I_{X\text{-ray}}(t) - I_{\text{dark, LB}} dt}{e \cdot D \cdot A},$$

mit dem Strom $I_{X\text{-ray}}$ unter Röntgenstrahlung und $I_{\text{dark, LB}}$ dem Diodenstrom im Dunkeln, e der Elementarladung, D der Strahlendosis und A der aktiven Fläche des Bauteils. Diese Formel ergibt grundsätzlich die Anzahl der extrahierten Ladungsträger Q/e , welche pro Dosis D und Fläche A erzeugt werden. Die Dosisrate wurde an der Oberfläche der Probenverkapselung gemessen und entspricht somit der Lufteingangsdosis (engl. „*entrance dose in air*“) angegeben in der Einheit (mGy_{air})²². Die Dosis ist über das Luft KERMA bestimmt und gibt an, wieviel Energie in einem kg Luft absorbiert wird. Diese Nomenklatur, wie sie in der Radiologie typischerweise verwendet wird, ist ausführlich im Kapitel 6 erklärt²².

2.8. Röntgenbildgebung

Die Auflösung der direkten und indirekten Konverter unterscheidet sich maßgeblich voneinander, weil das Prinzip ein anderes ist^{13,14}. Die Ursachen einer begrenzten Auflösung kann grundlegend in zwei Kategorien eingeordnet werden: optisches und elektrisches Übersprechen. Der Begriff Übersprechen stammt ursprünglich aus der Telefonie und beschreibt das Mithören eines anderen Gesprächs. In der Bildgebung ist das Übersprechen die Eigenschaft, welches ein Signal eines Pixels auf einen oder mehreren benachbarte Pixel überträgt. Die Folge ist ein verschwommenes und unscharfes Bild des Objekts. Die Auflösung von indirekten Konvertern leidet hauptsächlich unter dem optischen Übersprechen. Das Röntgenphoton wird im Szintillator absorbiert und erzeugt sichtbare Photonen, welche sich isotrop vom Ort der Entstehung ausbreiten. Je weiter dieser Ort vom Detektor entfernt ist, desto mehr Pixel werden angesprochen und desto größer ist die Unschärfe. Je größer die Schichtdicke des Szintillators ist, desto größer wird die Unschärfe^{13,17}. In direkten Konvertern ist der Grund der Unschärfe hauptsächlich das elektrische Übersprechen, da es nahezu kein

optisches Übersprechen zwischen den Pixeln gibt. Das elektrische Übersprechen und die damit verbundenen Unschärfefeffekte werden durch Fallenzustände in der Schicht und an den Grenzflächen zwischen Elektroden und Halbleitern verursacht²³. Durch Fallenzustände in der Schicht und nahe den Elektroden können sich elektrische Felder aufbauen, welche dann die elektrischen Ladungen zu den benachbarten Pixeln leiten. Wenn ein Röntgenphoton im Halbleiter absorbiert wird, wird an Ort und Stelle das Ladungsträgerpaar erzeugt und optisches Übersprechen ist nahezu ausgeschlossen. Allerdings haben die erzeugten Ladungsträger, aufgrund der hohen Röntgenenergie, oft einen so hohen Impuls, dass sie sich nicht sofort an das elektrische Feld koppeln und so zu dem elektrischen Übersprechen beitragen^{76,96}.

Die quasi-direkte Absorption von Röntgenphotonen in den hybriden Schichten umgeht das Problem des optischen Übersprechens, indem das szintillierte Licht, welches sich isotrop ausbreitet, innerhalb weniger hundert Nanometer absorbiert wird. Die Konversionslänge, d.h. die Strecke von Absorption der Röntgenstrahlung bis zur Erzeugung der elektrischen Ladungen, ist sehr viel kürzer als die Dimension der Pixel selbst, weshalb das optische Übersprechen eliminiert wird. Quasi-direkte Konverter sollten somit die gleiche Auflösung haben wie direkte Konverter.

Die Auflösung wird wiedergegeben durch die Modulationstransferfunktion (MTF). Diese Funktion gibt an, wie gut der Bildkontrast dem Objektkontrast entspricht. Die MTF wird durch die „schräge Kante“ Methode (engl. *slanted-edge*) in Abhängigkeit der räumlichen Frequenz f in Linienpaare pro mm (lp/mm) bestimmt²⁴. Zunächst wird ein Objekt mit einer scharfen Kante auf den Röntgendetektor platziert und das Kantenprofil aus dem resultierenden Röntgenbild bestimmt. Die Linienstreuungsfunktion (LSF) wird durch Differenzieren des Kantenprofils abgeleitet. Der Betrag der Fourier-Transformation der LSF definiert die MTF. Die MTF gibt somit einen quantitativen Auflösungswert an. Ein Wert von 1 bzw. 100% steht folglich für ein perfekt wiedergegebenes Bild des Objekts

$$MTF(f) = \frac{\text{Bildkontrast}}{\text{Objektkontrast}} = |FT(LSF)| ,$$

Die MTF wird auch benutzt, um verschiedene Detektoren zu vergleichen, indem man den Wert der räumlichen Frequenz, wenn die MTF auf 0.2 sinkt, angibt. Ein typischer indirekter Konverter aus einem Thallium-dotierten Caesiumjodid (CsI:TI) hat eine räumliche Frequenz von 2-3 lp/mm bei einer MTF=0.2^{13,17}. Ein direkter Konverter aus amorphen Selen weist hierbei schon eine räumlich Frequenz von 4.75 lp/mm auf, hat

aber den Nachteil einer sehr schwachen Absorption für Röntgenenergien von >30 kV¹³. Beide Konzepte haben für sich eigen, dass sie sehr kostenintensive Herstellung benötigen und ihre Struktur und somit Effizienz sehr stark von den Umgebungsbedingungen, wie z.B. Luftfeuchtigkeit und Temperatur, abhängig ist^{18,96,79}.

Sowohl direkte als auch indirekte Röntgendetektoren haben bei der Echtzeitbildgebung mit dem sogenannten „*Image Lag*“ (dt. Bildverzögerung) oder „*Ghosting*“ (dt. Geisterbilder) zu kämpfen²⁵. Dabei sind auf dem aktuellen Bild verbliebene Signale des vorherigen Bilds zu sehen. Fallenzustände verzögern das Abfließen von Ladungsträgern und geben diese häufig erst ab, sobald eine neue Belichtung stattfindet¹⁷. Das Problem tritt häufig bei defektbehafteten amorphen Halbleiterschichten in Detektoren auf. Um dieses Problem zu lösen, werden sowohl Hardware- als auch Softwarekorrekturen vorgenommen^{26,27}. In einer Hardwarelösung wird die amorphe Diode mit einem Lichtblitz zurückgesetzt und mehreren Spannungsrampen ausgesetzt. Dadurch werden die Proben entladen und die Fallenzustände gefüllt, so dass für jeden Pixel die gleichen Startbedingungen hergestellt werden²⁸.

2.9. Mobilitätsbestimmung in hybrid-organischen Photodioden

Die experimentelle Bestimmung der Mobilität von photoinduzierten Ladungsträger in organischen Halbleiterschichten, insbesondere von BHJs, ist von grundlegender Bedeutung. Methoden wie TOF (engl. time of flight) und Experimente mit Hilfe von Feldeffekt-Transistoren (FETs) liefern selbstverständlich Ergebnisse, haben aber essentielle Beschränkungen^{29,30}. Bei der TOF-Messung wird die Transitzeit von lichtgenerierten Ladungsträgern bestimmt und benötigt dazu sehr dicke Schichten mit einer hohen optischen Dichte sowie einen transparenten Kontakt, damit die Photonen in die Diode eindringen können. Zusätzlich ist die Anzahl der erzeugten Ladungsträger auf ca. 10% der kapazitiven Ladungen limitiert³¹. In FETs werden die elektrischen Ladungen über ein elektrisches Feld auf der Oberfläche des isolierenden Dielektrikums bestimmt. Dies entspricht allerdings nicht den operativen Bedingungen in einer Photodiode. Die photo-CELIV Methode umgeht diese Limitierungen und wurde erstmals von Mozer et al. in 2005 präsentiert. Die theoretischen Berechnungen basieren auf den Arbeiten von Juska et al.^{32,33}. Dabei kann die Photodiode unter ihren normalen Bedingungen und in demselben Aufbau operieren, wie sie auch später in der

Applikation Verwendung findet. Dies spiegelt somit die tatsächlich relevante Mobilität der Ladungsträger wieder. Eine detaillierte Beschreibung der Pulssequenzen und der Antwort auf das Lichtsignal wird in der Referenz von Mozer et al. gegeben³².

Bei der an der Universität Erlangen am Lehrstuhl Materialien der Elektronik und der Energietechnologie weiterentwickelten X-CELIV Methode wird die Anregung der Probe mit einem Röntgenpuls erzeugt. Die Auswertung erfolgt gemäß dem photo-CELIV und gibt die Mobilität der Röntgendioden unter Arbeitsbedingungen wieder ohne weitere Präparationsschritte vornehmen zu müssen.

Die Spannungsrampe wurde mit einem Funktionsgenerator (Agilent 33500B) erzeugt und mit einem 5MHz Hochspannungsverstärker (Falco Systems WMA-300) verstärkt. Das Stromsignal, wobei die Spannung über einen 10-30 kΩ Belastungswiderstand abfällt, wird mit einem zusätzlichen Verstärker (Femto HVA 200M 40F) um 20 dB verstärkt und mit einem Oszilloskop (Tektronix DPO 3034) aufgenommen. Die Röntgenstrahlung wurde mit einer Siemens *Megalix* Röntgenröhre erzeugt. Die Mobilität μ der durch Röntgenstrahlung erzeugten Ladungsträger kann anhand folgender Formel berechnet werden:

$$\mu = K^2 \frac{2d^2}{\dot{U} t_{max}^2 \left[1 + 0.36 \frac{\Delta j}{j(0)} \right]}, \text{ für } \Delta j \leq j(0) ,$$

wobei d die Schichtdicke inklusive hybride Schicht und Zwischenschicht, \dot{U} die Steigung der Spannungsrampe, t_{max} die Zeit, zu der der Strom das Maximum erreicht und K ein Vorfaktor ist. K variiert zwischen $1/\sqrt{3}$ für Bulkanregung und 1 für Oberflächenanregung der Ladungsträger. Da bei den durchschnittlich 10 μm dicken Dioden lediglich eine maximale Absorption von 2.5% zutrifft (Siehe Kapitel 6), kann von einer Bulkanregung ausgegangen werden. In Systemen, die stark durch Dotierung und Fallenzuständen dominiert sind (Siehe Kapitel 5 und 7), welche sich maßgeblich auf die Leitfähigkeit auswirken, hat die angegebene Formel den Charakter einer Näherung. Es ist bekannt, dass t_{max} sich zu längeren Zeiten mit steigender Fallendichte verschiebt. Deshalb kann sich der Fehler über 1-2 Größenordnungen erstrecken³⁴. Dennoch kann von einer guten Abschätzung ausgegangen werden, da die Werte sich in einem Rahmen befinden, welche den typischen Literaturwerten entsprechen und insbesondere ausreichen für einen Vergleich von Bauteilen mit unterschiedlichen Herstellungsparametern. Der größte systematische Fehler ist aufgrund der Rauheit und somit der Unsicherheit in der Schichtdicke d , welche zum Quadrat in die Messung eingeht. Um t_{max} genau zu bestimmen, wurden die Extraktionszeiten und die Maximalspannung variiert. Im Mittel betrug die Extraktionszeit 50 ms, bei einer Maximalspannung von 20 V, welche mit einer 400 V/s Rampe angesteuert wurde.

2.10. Morphologiebestimmung in hybrid-organischen Photodioden

GIWAXS ist ein spezielles Messverfahren der Röntgendiffraktometrie und basiert auf der Röntgenbeugung. Dabei wird die Röntgenstrahlung an geordneten Strukturen gebeugt und erzeugt gemäß der Materialstruktur ein Beugungsmuster aufgrund von Interferenzen. Röntgenstrahlung eignet sich bestens dazu, da die Wellenlänge in der gleichen Größenordnung ist, wie der Abstand von Atomen in Festkörpern. Bei GIWAXS werden in der Regel Einstrahlwinkel von 1° bis 45° verwendet, wobei es hier keine eindeutige Unterscheidung gibt und die Grenze zu „small angle“, also kleinen Einstrahlwinkeln, verschwommen ist. Instrumentell benutzt man bei der GIWAXS Messung typischerweise einen Flächendetektor. Diese Methode gilt als besser geeignet für ungeordnete oder partiell geordnete Materialsysteme. Daher hat es sich in der Organik als eines der Werkzeuge der Wahl etabliert. Insbesondere P3HT ist eines der am häufigsten untersuchten Materialien. P3HT-Moleküle ordnen sich in lamellaren Strukturen an. Man unterscheidet diese in „*edge-on*“, wobei die Lamellen sich vertikal und die Thiophen-Kette parallel zur Substratoberfläche dazu anordnen, „*end-on*“, wobei die Lamellen sowie die Thiophen-Ketten sich vertikal zur Substratoberfläche anordnen und „*face-on*“, bei der sich die Lamellen parallel auf die Oberfläche anordnen (siehe Abbildung 2-8).

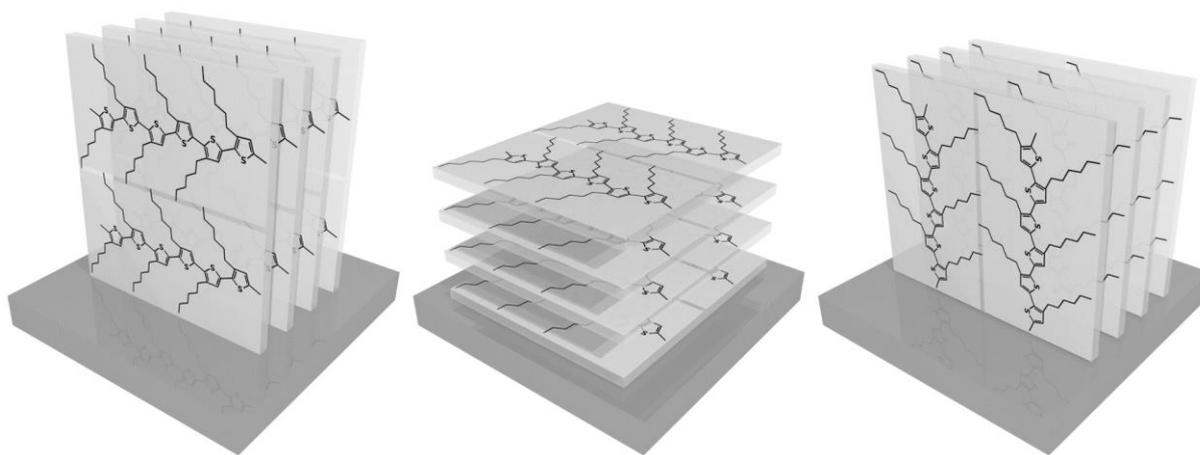


Abbildung 2-8: Dargestellt sind die drei unterschiedlichen Orientierungen. Von links nach rechts sind dies „*edge-on*“, „*face-on*“ und „*end-on*“³⁵.

Für die hybriden Photodioden ist es von entscheidender Bedeutung, die morphologische Interaktion von den GOS:Tb Partikeln und der Organik zu verstehen.

Der Ladungstransport kann durch die Szintillator-Partikel massiv gestört werden, aber auch durch eine erhöhte Kristallisation verbessert werden. Da man dazu nicht auf Erfahrungswerte zurückgreifen konnte, mussten zunächst grundlegende Untersuchungen durchgeführt werden.. Kürzlich publizierte Arbeiten zeigen eine verbesserte Morphologie in hybriden Solarzellen aus Organik mit Metalloxid Nanopartikeln³⁶.

Eine ganze Reihe von grundsätzlichen Fragestellungen ergeben sich in diesem Zusammenhang: Was passiert mit dem Ladungstransport in rein organischen dicken Schichten? Beeinträchtigen die Mikrometer große isolierende Szintillatoren die Leitfähigkeit der Diode? Dienen die GOS:Tb Partikel als Keime für Kristallwachstum? Die grundlegende Bedeutung des Wechselspiels von Morphologie und Beweglichkeit begründet sich darin, dass sich elementare Designkriterien für die Bauelemente daraus ergeben. Eines dieser Kriterien ist der Schubweg, welcher eine natürliche Grenze für eine sinnvolle Schichtdicke der Probe darstellt.

Die Proben mit einem variierenden GOS:Tb Füllgrad (1:1:x, wobei x von 0 bis 36 reicht) wurden auf Si/SiO₂ Substraten mit einer Schichtdicke von 5 µm abgeschieden. Die GIWAXS Messungen wurden an der XMaS beamline (B28, European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, Frankreich) ausgeführt. Die Proben befanden sich während der Messung in einer gedruckten Kammer aus Nylon und Metall, welche mit einer Aluminium-Heizplatte auf einem 6-Zyklen Huber Diffraktometer ausgestattet war. Luftstreuung und Hintergrundrauschen wurden reduziert, indem die Kammer mit Helium geflutet worden ist. Die Diffraktionsbilder wurden mit einem 2D-CCD Detektor (MAR SX-165) aufgenommen. Die Synchrotronstrahlung hatte eine Energie von 10 keV.

Die Proben wurden direkt nach dem Sprühen in inerter Atmosphäre verpackt und versiegelt. Ein Teil der Proben wurden bei 150°C für 10 min unter ambienten Konditionen ausgeheizt. Ex-situ Messungen der Proben, wie sie abgeschieden bzw. getempert worden sind, wurden bei einem Diffraktionswinkel von $\alpha_i=0^\circ$ bis 0.5° ausgeführt. Die in dieser Dissertation benutzte GIWAXS Geometrie wird von Lilliu et al. beschrieben³⁷. Eine detaillierte Erläuterung über das benutzte Auswertprogramm (GI-XRD-GUI) wird in den folgenden Referenzen wiedergegeben^{38,39,40}. Die Richtung $q_{xy} = 0$, $q_z = 1 \text{ \AA}^{-1}$ der Bilder in Abbildung 9-2 entsprechen einem Scheitelwinkel $\chi = 0^\circ$ (*out-of-plane* Richtung, oder OOP, englisch: aus der Ebene), wohingegen die Richtung $q_{xy} = 1 \text{ \AA}^{-1}$, $q_z = 0 \text{ \AA}^{-1}$ einem Scheitelwinkel von $\chi = 90^\circ$ entspricht. Die Linienprofile in Abbildung 9-3 wurden aus der Integration eines Segmentes aus Abbildung 9-2 bei $\chi = 15$ mit einer Integrationsbreite von $\Delta\chi = 10$ entnommen.

3. Probenherstellung, Messmittel und -methoden

3.1. Probenherstellung

Die gesamte Probenherstellung fand in einem Reinraum mit Gelblicht statt.

Die Substrate der Testdioden bestehen aus Glas auf dem sich ein Indiumzinnoxid-Kontakt (ITO) befindet. Die Diodenflächen wurden mit einer Passivierung mittels SU-8 Photolack und Lithographie definiert. Die Diodenflächen für hybride Dioden haben eine Fläche von 1 cm² und für die organischen Dioden aus Kapitel 5 eine Fläche von 10 mm².

Die Reinigung der Substrate erfolgte für alle Proben in gleicher Weise. Nach dem Zuschneiden der Substrate wurden die Proben in N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) gewaschen, um entstandene Glassplitter vom Indiumzinnoxid-Kontakt (ITO) zu lösen. Nach einem Zwischenbad in demineralisiertem Wasser wurden die Proben in einem Ultraschallbecken mit Mucasol™ für 30min gereinigt. Nach der Ultraschallbehandlung wurden die Proben von den verbliebenen Reinigungschemikalien mittels Spin-Rinse-Trockner befreit.

Vor dem Beschichten wurden die Proben mit einem Niederdruck-Sauerstoffplasma aktiviert und innerhalb einer halben Stunde beschichtet. Die Lösung der rein organischen Dioden aus Kapitel 5 bestand aus P3HT und PCBM in einem Verhältnis von 1:0.75 in Chlorbenzol (CB). Alle anderen BHJs wurden mit einer Mischung im Verhältnis von 1:1 abgewogen. Die Lösungen bzw. hybriden Suspensionen wurden für ein Tag in inerter Atmosphäre (Stickstoff) gerührt. Die Beschichtung fand in nicht-inerter Atmosphäre statt. Anschließend wurden die Proben bei 140°C auf einer Heizplatte in Stickstoffatmosphäre erhitzt. Die rein organischen Schichten <5 µm wurden für 5 min und die hybrid-organischen Schichten ≥8 µm für 10 min erhitzt. Anschließend wurden die Proben mit einem Topkontakt aus Aluminium oder Calcium-Silber in einem thermischen Vakuumverdampfer versehen (10⁻⁶ mbar).

Auf alle Bildgebern wurden nach der Plasmaaktivierung und vor der Sprühbeschichtung eine TFB Zwischenschicht mittels Rotationsbeschichtung aufgeschleudert. Die Schichtdicke dieser Schicht beträgt 30 nm und wurde nach dem Aufschleudern in einem Vakuumofen bei 200°C für 2 h ausgebacken.

Die Verkapselung der Proben erfolgte durch eine 100 µm dicken Glasplatte und einen UV-härtenden Epoxy-Kleber in inerter Atmosphäre. Der Kleber wurde auf den Topkontakt aufgebracht und das Glasplättchen aufgelegt. Sobald der Kleber sich

verteilt hatte, wurden die Proben für 3 min in einem *UVACUBE 100* ausgehärtet und anschließend auf einer Heizplatte bei 80°C endgültig vernetzt.

Die zur Probenherstellung verwendeten Materialien und Chemikalien mit den zugehörigen Hersteller sind im Folgenden aufgelistet:

- Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl), (P3HT): Lieferant: Rieke Metals, LLC.;
molecular weight = 57 k; polydispersity index ≤ 2.4 ; regioregularity = 91%
- [6,6]-Phenyl-C₆₁Buttersäuremethylester, (PCBM): Lieferant: Nano-C Inc.;
purity 99.5%
- Poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-(4,4'-(N-(p-butylphenyl))diphenylamine)] (TFB): Supplier: American Dye Source, Inc.;
molecular weight: 10000 – 200000.
- Terbium dotiertes Gadoliniumoxysulfid (GOS:Tb): Gd₂O₂S:Tb, Lieferant: Nichia Corporation; type: NP-1043; Durchmesser: 1.8 μm .
- Chlorbenzol, (CB): C₆H₅Cl, Lieferant: Sigma-Aldrich®; ReagentPlus®, 99 %
- Mucosal™: Lieferant: Sigma-Aldrich®; ReagentPlus®, 99 %
- N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP): C₅H₉NO, Lieferant: Sigma-Aldrich®;
ReagentPlus®, 99 %

3.2. Strom-Spannungsmessungen

Alle Strom-Spannungsmessungen wurden mit einem Keithley 2400 SourceMeter® SMU aufgenommen.

3.3. Absorption- und Emissionsmessungen

Das Emissionsspektrum von GOS:Tb wurde mit einem Varian Cary Eclipse Spektrometer gemessen. Dabei wurde eine Pulverschicht von 0.5 mm in einem

hochreflektierenden Teflonhalter verschlossen und mit einem schmalbandigen UV-Quelle mit 227 nm Wellenlänge beleuchtet. Das emittierte Licht wurde spektral gefiltert und mit einem Photomultiplier detektiert. Die Absorptionsdaten der BHJ wurden mit einem Perkin Elmer Spektrometer UV-VIS Lambda 2 aufgenommen.

3.4. Externe Quanteneffizienz (EQE)

Die Lichtquelle der EQE Messungen ist eine Xenonbogenlampe mit Monochromator und einer Chopperfrequenz von 170 Hz. Die elektrischen Charakteristiken sind mit einem Keithley 6487 Picoamperemeter gemessen worden.

3.5. Bildauslesung und Bildverarbeitung

Die Bilder aus dem TFT-Panel mit 256 x 256 Pixeln mit einem Füllfaktor von 70% (siehe Abbildung 3-1) wurden von einer Ausleseelektronik verarbeitet. Das Signal am Eingang wurde simultan integriert, verstärkt, Tiefpass-gefiltert und mit einem 14-Bit-Wandler von analog zu digital gewandelt. Eine detaillierte Beschreibung der Ausleseelektronik wird in der Dissertation von Tedde behandelt⁴¹. Rauschen, erzeugt durch die externe Ausleseelektronik des TFT-Panel-Detektors, wurde charakterisiert indem Dunkel-Bilder mit und ohne Sensor aufgenommen wurden. Um das Festmusterrauschen (*Fixed-Pattern Noise*) zu eliminieren, wurden zwei verschiedene dunkle Bilder subtrahiert. Der Mittelwert und die Standardabweichung wurden aus einem Interessensbereich (engl. *Region of Interest*, ROI) abgeleitet. Die Standardabweichung gibt das elektronische Rauschen in der Anzahl der Elektronen wieder. Das Rauschen der elektronischen Ausleseschaltung beträgt 8000 Elektronen. Röntgenaufnahmen von Objekten sind versatzkompensiert durch die Subtraktion eines dunklen Bildes und Flachfeld (*flat-fielding*) korrigiert, indem der Verstärkungsfaktor für jeden Pixel aus einem Flachfeldbild multipliziert wurde. Die Integrator-Rückkopplungskapazität C_f beträgt 1 pF, die Integrationszeit 20 ms. Die Röntgenbilder wurden mit einer Dosisrate von 10 mGy_{air}/s bei einer Filterung von 2.5 mm Al mit 70 kV Spannung zwischen Kathode und Wolframanode erzeugt.

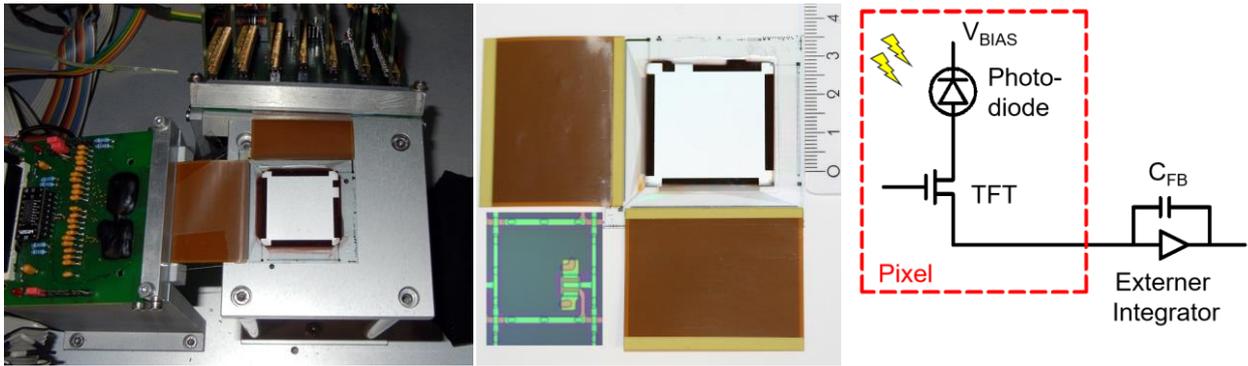


Abbildung 3-1: Im linken Bild ist der Bildgeber in die Ausleseelektronik eingebaut. Der obere Flexbond des Bildgebers ist an dem Gate-Treiber-Board angeschlossen. Der linke Flexbond ist mit den integrierten Schaltkreisen (ICs) für die Auslesung verbunden. Das mittlere Bild zeigt die Dimensionen des Bildgebers. 256x256 Pixel à 98 μm Pixelpitch resultieren in einer aktiven Fläche von 2.5 x2.5 cm. Wiederrum gezeigt die Flexbonds für die Gate-Treiber und Ausleseelektronik. Der Einschub zeigt einen Pixel mit 98 μm Pitch und entsprechenden TFTs. Im rechten Bild ist das Schaltbild eines einzelnen Pixels dargestellt. V_{Bias} ist die angelegte Spannung und C_F die Feedback Kapazität.

3.1. Röntgenquelle und -messung

Die Röntgenstrahlung wurde mit einer Siemens *Megalix* Röntgenröhre erzeugt. Diese konnte Beschleunigungsspannungen von bis zu 110 kV anlegen und hatte eine Wolframanode. Die Aufhärtung der Strahlung erfolgte durch eine 2.5 mm Aluminiumfilter.

Um Luftionisationen zu vermeiden, wurden die Proben der Schichtdickenserie und Lichtbias-Untersuchungen während der Messung in Vakuum gehalten. Die Wände der Vakuumkammer bestanden aus 4.5 mm dickem Aluminium. Die gesamte Aufhärtung betrug somit 7 mm. Eine weitere Maßnahme um die Qualität der Messung zu verbessern, bestand in der Abschirmung der Messelektronik durch 4 mm dicken Bleiplatten, sodass lediglich die aktive Fläche der Testdiode bestrahlt wurde. Diese Abschirmung war für alle Proben gleich.

4. *Sprühbeschichtung mit hybrid-organischen Suspensionen*

4.1. *Kurzfassung*

Die Absorption von Röntgenstrahlung ist abhängig von dem Abschwächungskoeffizienten μ und der Absorptionslänge d des Materials. Ersteres ist von den Materialeigenschaften abhängig, jedoch kann der Absorptionsweg durch Erhöhung der Schichtdicke in einem vertikalen Diodenaufbau verlängert werden. Um eine entsprechende Schichtdicke mittels einer lösungsbasierten Abscheidung zu erreichen, hat sich die Sprühbeschichtung (engl. *spray coating*) als eine geeignete und effektive Abscheidemethode erwiesen. Durch einen geeigneten Parametersatz kann zusätzlich auf einer bestehenden Schicht, ohne diese abzulösen, wieder und wieder abgeschieden werden (Schicht-für-Schicht Abscheidung). Dadurch können beliebig dicke Absorberschichten prozessiert werden, um eine gewünschte Absorption der Röntgenstrahlen zu erreichen. Die Sprühbeschichtung gehört zu den Zerstäubungstechniken, bei der Flüssigkeiten als feine Tropfen auf eine Oberfläche aufgetragen werden. Die hier verwendeten Flüssigkeiten sind Suspensionen bestehend aus festen Partikeln (Terbium dotiertes Gadoliniumoxysulfid, $Gd_2O_2S:Tb$, hier kurz: GOS:Tb) sowie gelöstem Poly(3-hexylthiophen-2,5-diyl) (P3HT) und [6,6]-Phenyl- C_{61} Buttersäuremethylester (PCBM) im Lösemittel Chlorbenzol (CB). Die Sprühbeschichtung selbst, insbesondere beim Sprühen von Suspensionen mit Partikeln, erzeugt eher raue Schichten. Im Folgenden wird gezeigt, wie dennoch homogene Schichten hergestellt werden können und warum die Homogenität der Schicht eine so wichtige Rolle spielt. Es wird diskutiert wie sich die einzelnen Sprühparameter, z.B. Sprühkopf, Sprühdistanz, Substrattemperatur, Volumenverhältnis Anorganik zu Organik und der Durchmesser der anorganischen Szintillatoren, auf die Homogenität der Schicht auswirken. Es wird zudem erläutert, warum ein progressives Sprühverhalten, mit stetig angepassten Parametern, einem konstanten Vorgehen, mit fixen Parameter, vorzuziehen ist. Zudem wird gezeigt, wie die Rauheit durch Nachbehandlung der Schichten reduziert werden kann und welche Auswirkungen dies auf die elektrischen Eigenschaften der Schicht hat.

4.2. Ergebnisse und Diskussion

4.2.1. Sprühbeschichtung

Die Kunst der Sprühbeschichtung, insbesondere im Multischichtaufbau, besteht darin, einen optimalen Bereich zwischen feuchter und trockener Abscheidung zu finden. Stellt man die Parameter zu feucht ein, kommt es zu einer Ablösung der vorherigen Schicht, welches dann in einer Welligkeit auf der Oberfläche resultiert, entsprechend der Bahnen des Sprühkegels. Der Extremfall der Ablösung ist die Auflösung der vorherigen Schicht. Zudem verschlechtert verbleibendes Lösemittel in der Schicht die Qualität der elektrischen Eigenschaften und erfordert einen aufwendigen Trocknungsschritt. Stellt man hingegen die Parameter zu trocken ein, führt dies zu einer zunehmenden Staubbildung. Diese staubige Abscheidung liefert zum einen eine hohe Rauigkeit, zum anderen ist die Haftungswahrscheinlichkeit, aufgrund der trockenen und somit inaktiven Oberfläche minimiert. Es kommen unter moderaten Abscheidebedingungen immer beide, die feuchte sowie die trockene, Abscheidearten vor, da der Außensprühkegel immer trockener ist als der Kernsprühkegel. Folglich ist Rauheit nie ganz zu vermeiden. Möglichkeiten, die feuchte Abscheidung zu begünstigen und somit die trockene Abscheidung zu minimieren, sind:

- Erhöhung des Trägergasdrucks
Die Geschwindigkeit des Aerosols wird erhöht und die Trocknungszeit in der Luft wird verkürzt.
- Steigerung des Materialflusses
Es trifft mehr Material und Lösemittel auf das Substrat. Die Trocknung in der Luft wird verkleinert, da die Luft mehr Lösemittel aufnehmen muss und somit die Sättigung höher ist.
- Verwendung hochoberflächiger Lösemittel
Es wird mehr Energie benötigt um das Aerosol zu trocknen
- Formung konischer Sprühkegel
Ein runder Kegel hat eine geringere Mantelfläche, an der Trocknung stattfinden kann, als ein elliptischer Kegel
- Verringerung der Sprühdistanz
Durch Verkürzen des Abstands zwischen Substrat und Sprühpistole verschiebt sich die Abscheidung immer mehr in den feuchten Bereich.

Die Einflüsse der einzelnen Parameter werden im Folgenden diskutiert.

4.2.2. Variationen der Sprühparameter

Materialien und feste Abscheideparameter

Die Stoffe und Parameter der in dieser Arbeit verwendeten Sprühbeschichtung begründen sich wie folgt:

- Lösemittel Chlorbenzol
Siedetemperatur 132°C; löst P3HT und PCBM in hohen Konzentrationen ohne Gelierungseffekte bei Raumtemperatur
- Trägergas Stickstoff
Vermeidung von Oxidation der Organik durch das Trägergas
- Trägergasdruck 5 mbar
Arbeitsdruck der Sprühpistole ist zwischen 5 mbar und 8 mbar. Die eingesetzte Zuleitung lieferte zuverlässig 5 mbar.
- Materialien P3HT, PCBM und GOS:Tb
P3HT und PCBM liegen im Gewichtsverhältnis 1:1 vor; GOS:Tb variiert im Verhältnis von P3HT:PCBM:GOS:Tb von 1:1:0 bis 1:1:48. Dies resultiert in einem Volumenverhältnis Organik zu Anorganik von 100:0 bis 20:80.

Suspension

Die verwendeten Suspensionen bestehen aus dem Lösemittel Chlorbenzol, dem organischen Lochleiter P3HT, dem Fulleren PCBM und dem Szintillator GOS:Tb. Während P3HT und PCBM in Chlorbenzol stabil gelöst werden können, zeigen die Szintillator Partikel keine Löslichkeit. Es liegt daher eine Suspension vor und die Feststoffpartikel sedimentieren innerhalb weniger Minuten (<3 min). Dies ist naheliegender Weise unvorteilhaft für einen Sprühprozess, bei dem eine gewisse Stabilität erwartet wird, um eine Schicht mit gewünschten und gleichbleibenden Parametern zu erhalten. Die Verwendung von Dispergiermittel, wie Trioxadecansäure und DysperByk, führt allerdings eine Verschlechterung der Diodenqualität herbei, da damit eine Erhöhung des Dunkelstroms einhergeht. Dadurch ist bei dem Sprühen von Suspension unbedingt erforderlich, dass die Flüssigkeit ständig gerührt und innerhalb von 3 min versprüht wird. Somit kann man die Suspension abscheiden, bevor die Sedimentation stattfindet und erhält für die gesamte Schicht gleichbleibende Schichtcharakteristika.

Sprühkopf

Die Sprühpistole bietet die Möglichkeit eines auswechselbaren Sprühkopfs. Der Rundstrahlkopf produziert einen konischen Sprühkegel. Der Breitstrahlkopf formt den konisch austretenden Sprühkegel über zusätzliche Gasauslässe an den Hörnern zu einem elliptischen Sprühkegel. Fotografien der verschiedenen Typen und der dazugehörige schematische Querschnitt des Sprühkegels sind auf der linken Seite, die Profildaten sind auf der rechten Seite in Abbildung 4-1 gezeigt.

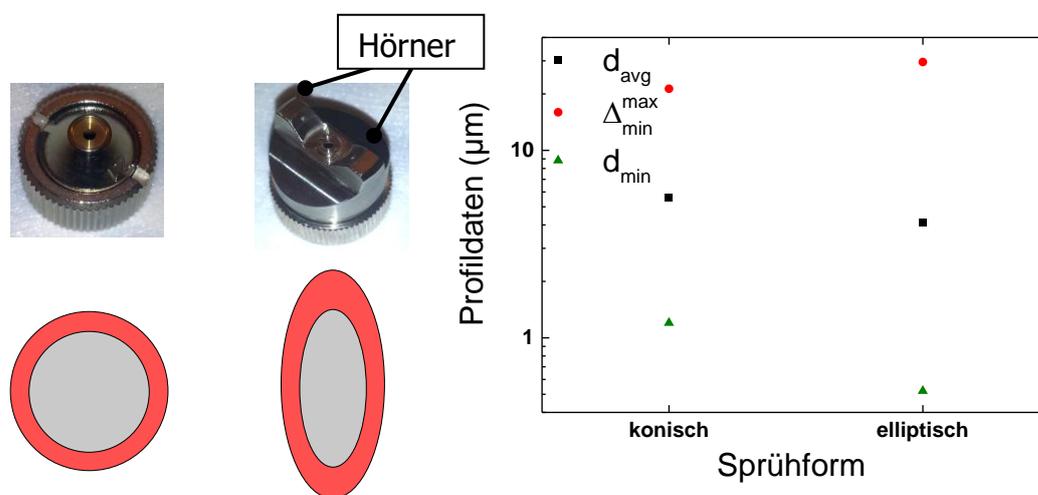


Abbildung 4-1: Links sind Fotografien von Rund- und Breitstrahlköpfen zu sehen, jeweils unterhalb der Fotografien sind die entsprechenden schematischen Sprühquerschnitte dargestellt. Der graue Kreis steht für den optimalen Abscheidebereich, der rote Ring für trockene Abscheidung. Auf der rechten Seite sind die charakteristischen Kenngrößen des Schichtprofils gezeigt. Die konische Sprühform zeigt einen geringeren Verbrauch, bessere Rautiefe Δ_{min}^{max} und höhere Minimumschichtdicke d_{min} .

Betrachtet man die Profildaten der gesprühten Schichten auf der rechten Seite in Abbildung 4-1, zeigen sich bei der Variation des Sprühkopfes deutliche Unterschiede. Die durchschnittliche Schichtdicke d_{avg} ist für den konischen Sprühkegel größer, somit ist der Verbrauch bei einem konischen Sprühkegel geringer. Ebenso zeigt der Rundstrahlkopf eine höhere Minimumschichtdicke d_{min} und eine niedrigere Rautiefe Δ_{min}^{max} . Dieses Ergebnis legt nahe, dass es bei dem elliptischen Sprühkegel vermehrt zu einer trockenen Abscheidung kommt. Die Mantelfläche bei einem elliptischen Kegel ist größer und somit die Fläche, an der Trocknung stattfindet. Zudem trocknet das den Sprühkegel formende Druckgas der Hörner des elliptischen

Sprühkegels das Aerosol zusätzlich aus. Dies resultiert in einer trockeneren und raueren Abscheidung. Die Tropfen des Aerosols können die bestehenden Täler schlechter füllen und stapeln sich eher zu Erhöhungen an. Die Abscheiderate ist kleiner, da bei trockener Abscheidung die Oberfläche der Tröpfchen inaktiver ist. Das Material trägt nicht zur Schichtbildung bei und fällt ab.

Sprühdistanz

Durch Variation der Sprühdistanz zwischen Sprühkopf und Substrat kann man leicht die Abscheideebenen von einem komplett trockenen Bereich (großer Abstand) in einen sehr feuchten Bereich schieben (Mindestabstand 5 cm). Den Einfluss auf das Profil der resultierenden Schicht ist in Abbildung 4-2 dargestellt.

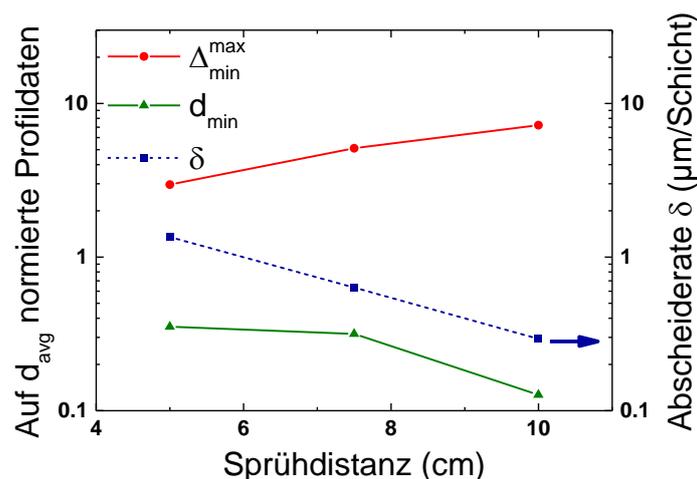


Abbildung 4-2: Auf der linken Achse sind die auf die durchschnittliche Schichtdicke normierten Kenngrößen der Rauheit die Rautiefe Δ_{min}^{max} und Minimumschichtdicke d_{min} gegenüber der Sprühdistanz geplottet. Auf der rechten Achse ist die Abscheiderate δ geplottet. Die Rauheit und die Abscheiderate verbessern sich für kürzere Abstände.

Wie erwartet, zeigt sich für die Abscheidung in sehr großem Abstand ein trockener, rauher Schichtaufbau. Die Flugzeit wird erhöht und der Mantel des Kegels wird größer. Die Schere zwischen d_{min} und Δ_{min}^{max} geht somit für größere Abstände immer weiter auf. Ebenso vermindert sich die Abscheiderate δ , berechnet anhand der Gesamtschichtdicke nach den Sprühgängen, drastisch, da die Haftungswahrscheinlichkeit mit erhöhter Trocknung sinkt. Die besten Sprühbilder

werden mit sehr kurzem Abstand erzielt, sowohl die Abscheiderate δ ist höher, als auch die Minimumschichtdicke d_{min} und Rautiefe Δ_{min}^{max} nähern sich mehr d_{avg} an. Das Aerosol erreicht die Oberfläche des Substrats früher und somit feuchter sowie auf kleinerer Fläche. Der Lösemittelanteil ist daher konzentrierter und die Abscheidung ist feuchter. Die Haftungswahrscheinlichkeit und ebenfalls die Möglichkeit die Täler der Oberfläche zu füllen, sind erhöht.

Substrattemperatur und Zeilenabstand

Durch den Substrathalter, welcher gleichzeitig eine Heizplatte ist, kann das Substrat beheizt werden, was für eine lösungsbasierte Beschichtung sehr interessant ist. Die zusätzlich in den Sprühprozess eingebrachte Energie fördert die Verdampfung des Lösemittels und kann bei entsprechender Temperatur (z.B. Glasübergangstemperatur T_g des P3HT:PCBM Gefüges bei 140°C) die Morphologie der Schicht positiv beeinflussen⁴¹. Wie in Abbildung 4-3 gezeigt, wurde die Substrattemperatur T_{sub} von Raumtemperatur (21°C) bis maximal 140°C erhöht. Aufgrund von Explosionsgefahr und einer für die Bauteileigenschaften ungünstigen Morphologie bei $T_{sub} \geq T_g$ wurde die Temperatur nicht weiter erhöht.

Die Steigerung der Substrattemperatur zeigt eine Begünstigung der trockenen Abscheidung. Die Differenz zwischen der Minimumschichtdicke d_{min} und Rautiefe Δ_{min}^{max} nimmt mit der Substrattemperatur zu. Ebenso reduziert sich die Abscheiderate δ um ca. 33% von RT gegenüber 140°C. Ab einer Temperatur von 80°C zeigt sich eine enorme Staubbildung, da sich die Substrattemperatur immer mehr dem Siedepunkt (132°C) von CB annähert. Durch Wärmestrahlung wird das Aerosol schon in der Luft getrocknet, weshalb die Substrattemperatur einen negativen Einfluss auf die Rauheit hat. Zudem führt die Temperatur des Substrats zu Oxidationen im P3HT durch den Sauerstoff der Luft⁴⁷. Interessanterweise zeigen die Schichten bei 21°C und 40°C bei den hier gewählten Einstellungen (2 mm Zeilenabstand, hohe Abscheiderate δ) eine Welligkeit entsprechend dem Zeilenabstand. In der topographischen Aufnahme bei 21°C sind die Bahnen (siehe Pfeil) des Sprühkegels deutlich zu erkennen. In der Mitte dieser Bahnen zeigt die Oberfläche niedrigere Rauheitswerte im Gegensatz zu den Bereichen zwischen den Bahnen. Innerhalb dieser Bahnen findet eine feuchte Abscheidung statt, außerhalb zeigt sich eine trockene Abscheidung.

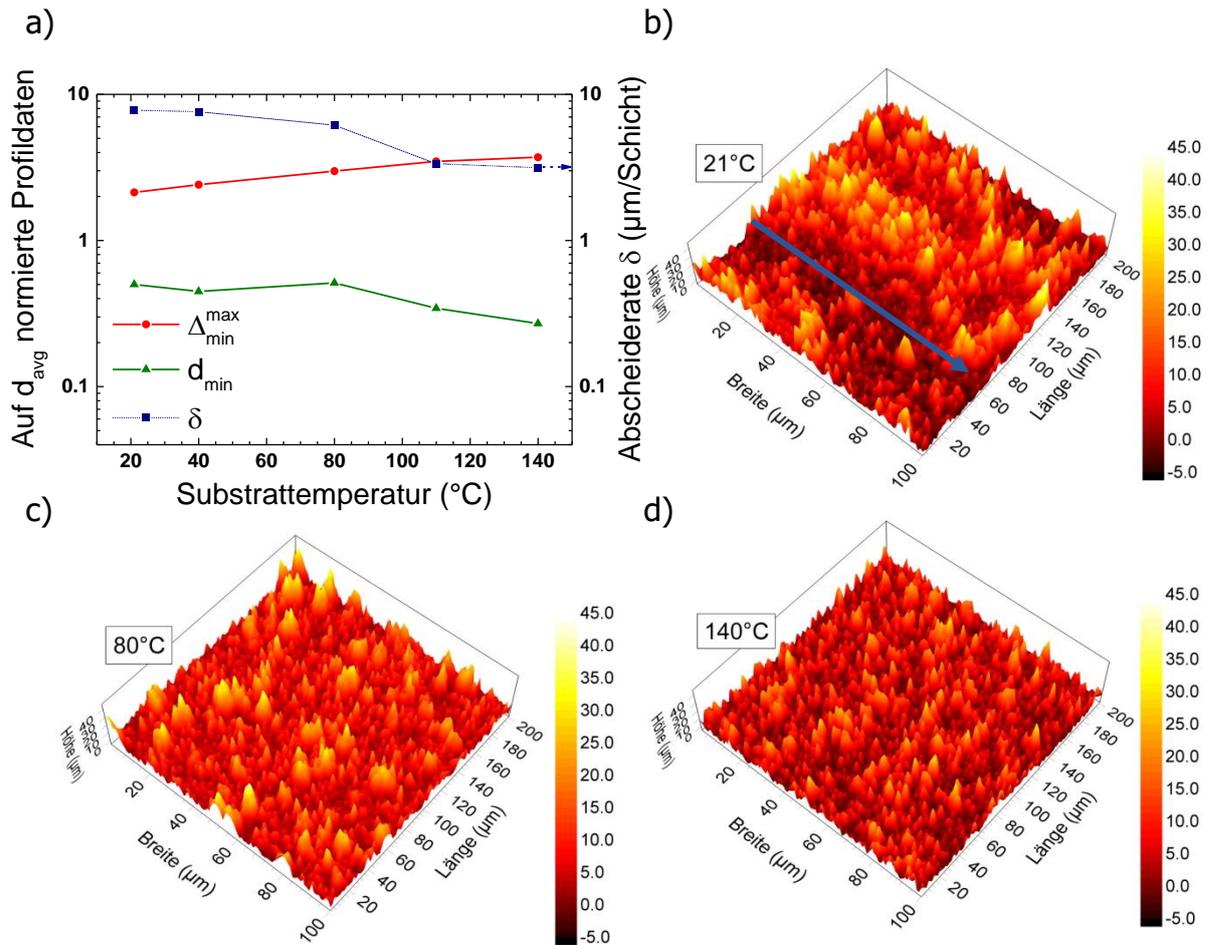


Abbildung 4-3: Auf der linken Achse des 2D-Graphs (a) sind die auf die durchschnittliche Schichtdicke normierten Kenngrößen der Rauheit gegenüber der Substrattemperatur geplottet. Die rechte Achse des 2D-Graphs zeigt die Abscheiderate δ . Die topographischen Aufnahmen (b-d) zeigen die Oberflächen der gesprühten Schichten bei Raumtemperatur (RT; 21°C), 80°C und 140°C. Bei RT ist eine Welligkeit zu beobachten, welche den Zeilenabstand von 2 mm des Sprühkegels wiedergibt. Mit steigender Temperatur ist eine erhöhte relative Rauheit zu beobachten.

Die Steigerung der Substrattemperatur zeigt eine Begünstigung der trockenen Abscheidung. Die Differenz zwischen der Minimumschichtdicke d_{min} und Rautiefe Δ_{min}^{max} nimmt mit der Substrattemperatur zu. Ebenso reduziert sich die Abscheiderate δ um ca. 33% von RT gegenüber 140°C. Ab einer Temperatur von 80°C zeigt sich eine enorme Staubbildung, da sich die Substrattemperatur immer mehr dem Siedepunkt (132°C) von CB annähert. Durch Wärmestrahlung wird das Aerosol schon in der Luft getrocknet, weshalb die Substrattemperatur einen negativen Einfluss auf die Rauheit hat. Zudem führt die Temperatur des Substrats zu Oxidationen im P3HT durch den Sauerstoff der Luft⁴⁷. Interessanterweise zeigen die Schichten bei 21°C und 40°C bei den hier gewählten Einstellungen (2 mm Zeilenabstand, hohe Abscheiderate δ) eine

Welligkeit entsprechend dem Zeilenabstand. In der topographischen Aufnahme für 21°C sind die Bahnen (Pfeil) des Sprühkegels deutlich zu erkennen. In der Mitte dieser Bahnen zeigt die Oberfläche niedrigere Rauheitswerte im Gegensatz zu den Bereichen zwischen den Bahnen. Innerhalb dieser Bahnen findet eine feuchte Abscheidung statt, außerhalb zeigt sich eine trockene Abscheidung.

Diese Erkenntnis legt nahe, den Zeilenabstand auf das Minimum (1 mm) zu reduzieren, um die Welligkeit zu minimieren und die positive geringere Rauheit innerhalb der Bahnen auf die gesamte Oberfläche auszudehnen. Abschließend wird die Abscheidung mit zusätzlicher Energie durch die Substrattemperatur sinnvoll, wenn der Sprühprozess in eine Atmosphäre transferiert wird, welche keinen Sauerstoff und mögliche Dotierstoffe beinhaltet (wie z.B. eine Stickstoffatmosphäre).

Anorganikanteil

Die Abschwächung der Röntgenstrahlung ist eng gekoppelt mit dem Anorganikanteil in der röntgenaktiven Schicht. Im Bezug auf die Absorption von hochenergetischer Strahlung in der Schicht ist der organische Teil vernachlässigbar, da aufgrund der geringen Dichte von ca. $\rho=1.3 \text{ g/cm}^3$ und einer geringen Kernladungszahl Z , welche durch den hohen Anteil des Kohlenstoffs ($Z=8$) geprägt ist, kaum Wechselwirkung mit der Strahlung stattfindet. Der anorganische Szintillator GOS:Tb zeigt mit einer Dichte von $\rho=7.4 \text{ g/cm}^3$ und einer durchschnittlichen Kernladungszahl von ca. $Z=55$ eine deutlich höhere Absorption (siehe Kapitel 6) ^{42,43,44}. In Abbildung 4-4 sind die Messgrößen der Rauheit und die Oberflächen der gesprühten Schichten gezeigt, wobei der gesamte Feststoffanteil in der Lösung konstant auf 2% gehalten ist und der durchschnittliche Partikeldurchmesser der Szintillatoren 1.8 μm beträgt.

Das Sprühen mit einem erhöhten Anteil von anorganischen Partikeln erhöht die Rauheit der Schicht. Während die rein organische Schicht mit 0% GOS:Tb Volumen eine sehr geringe Standardabweichung σ_d , eine Minimumschichtdicke d_{min} nah an der Durchschnittsdicke d_{avg} und eine geringe Rautiefe Δ_{min}^{max} aufweist, ändert sich dies mit Zunahme der GOS:Tb Partikeln in der Schicht. Ab einem Volumenanteil von 40% nimmt die Rauheit stark zu, dies ist an einem geringeren d_{min} und höheren Δ_{min}^{max} zu erkennen. Zudem geht dies mit einer Abnahme der Abscheiderate δ einher, was durch die Abnahme der Organik erklärt werden kann, welche als Binder zwischen den Partikeln fungiert.

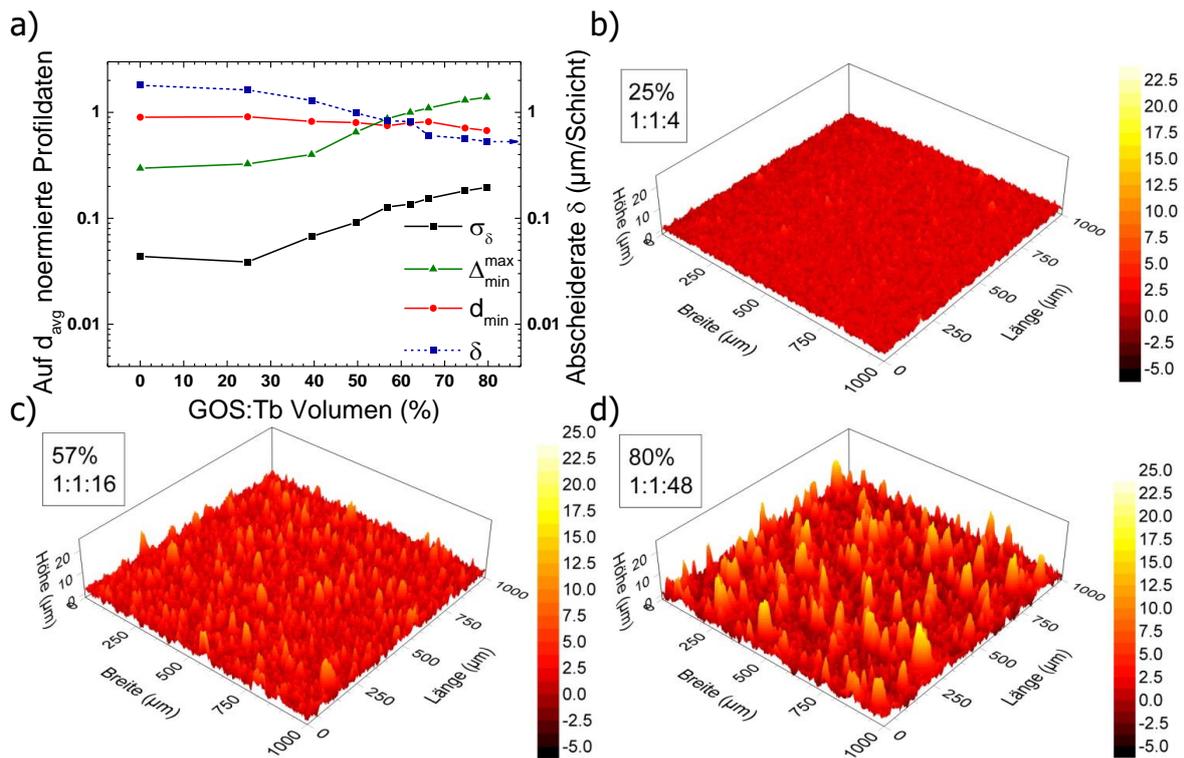


Abbildung 4-4: a) Auf der linken Achse des 2D-Graphs sind die auf die durchschnittliche Schichtdicke (von ca. 10 μm) normierten Kenngrößen der Rauheit gegenüber dem berechneten Volumenanteil von GOS:Tb geplottet. Die rechte Achse desselben Graphs zeigt eine Abnahme der Abscheiderate δ mit zunehmenden GOS:Tb Anteil. Ebenso verschlechtert sich die Rauheit mit steigendem GOS:Tb Anteil. b-d) Dies ist auch in den topografischen Aufnahmen zu sehen. Diese zeigen die Oberflächen der gesprühten Schichten bei Volumenanteilen von GOS:Tb von 25%, 57% und 80%. Während die Oberfläche der 25% Schicht sehr homogen ist, zeigen die Oberflächen mit höherem GOS:Tb-Anteil eine deutliche Zunahme von Rauheit bzw. Spitzen durch Akkumulierung von Partikeln.

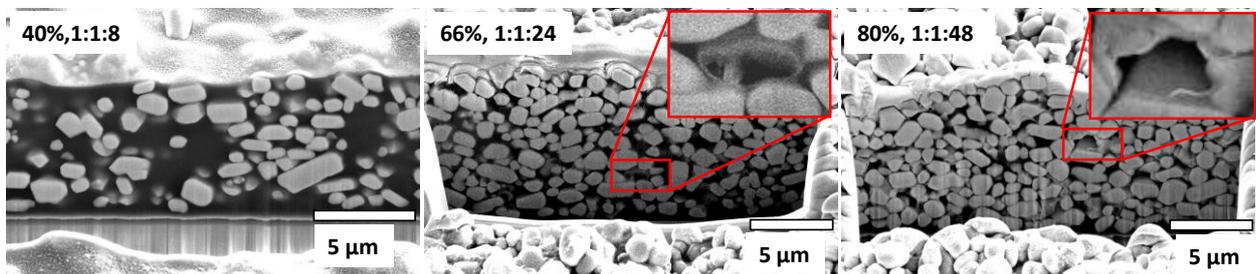


Abbildung 4-5: Abgebildet sind die REM-Querschnitte von Schichten mit 40%, 66% und 80% GOS:Tb Volumenanteil, welche mit FIB präpariert wurden. Die Homogenität der Partikelverteilung steigt mit zunehmendem Partikelanteil, allerdings treten vermehrt Hohlräume auf.

In Abbildung 4-5 sind die Querschnitte für drei Volumenanteile der obigen Schichten dargestellt. Man erkennt mit zunehmenden GOS:Tb Anteil eine verbesserte Verteilung der Partikel in der Schicht. Wobei in der 40% Schicht Anhäufungen von Partikel und rein organische Bereiche zu sehen sind, ist dies bei der 66% und 80% Schicht nicht zu erkennen. Auffällig ist allerdings die Zunahme von Hohlräumen in der Schicht. Diese entstehen dadurch, dass die verbleibende Organik nicht mehr in der Lage ist, den Raum zwischen den Partikeln zu füllen. Diese Hohlräume sind in vielerlei Hinsicht problematisch für die Qualität der Schicht. Sie mindern die Röntgenabsorption, können keine von den Szintillatoren reemittierten Photonen absorbieren und dienen nicht der Leitung von Ladungsträgern. Im besten Fall sind sie inaktiv, könnten aber, durch Einschluss von Luft in diesen Hohlräumen, auch als Oxidationsquelle dienen.

Partikeldurchmesser

Standardmäßig werden in dieser Arbeit Szintillatorpartikel verwendet, welche einen durchschnittlichen Durchmesser von 1.8 μm besitzen. Durch ihre Eigenschaften erweisen sich größere Partikel als interessante Kandidaten für die Verwendung in hybrid-organischen Photodioden. Größere Partikel zeigen eine bessere Effizienz bezüglich der Umwandlung von Röntgenphotonen in sichtbare Photonen, welche von der Organik detektiert werden können⁴⁵. Zieht man in Betracht, dass für jeden Szintillator eine definierte organische Detektionsschale benötigt wird, um eine effiziente Absorption der reemittierten Photonen zu garantieren, führt dies für größere Szintillatoren zu einem wesentlich geringeren Volumenanteil der Organik (siehe Abbildung 4-6). Ist es möglich den Organikanteil zu reduzieren, würde sich dies erheblich auf die Kosten eines solchen Detektors auswirken. Der Kostentreiber einer hybrid-organischen Photodiode ist die Organik, welche bezogen auf das Gewicht mehr als das Hundertfache kostet im Vergleich zu der Anorganik. Geht man von einem idealen System mit einem einheitlichen Durchmesser und kugelförmigen Partikeln aus. Ergibt sich eine interessante Fragestellung. Wenn die Füllgrade einen gewissen Wert überschreiten, und zwar den der höchsten Packungsdichte bei 74%, müssen sich zwangsläufig Hohlräume zwischen den Partikeln bilden, da die verbleibende Organik ein zu kleines Volumen hat, um diese Hohlräume zu füllen. Hohlräume sind grundsätzlich schlecht, da sie keinerlei Strahlung absorbieren, keinen Strom leiten und im schlechtesten Fall noch Luft und somit Sauerstoff aus der Abscheidung speichern. Im optimalen Fall lassen sich diese Hohlräume mit kleineren Szintillator-Partikel füllen, was in einer höheren Röntgenabsorption resultiert.

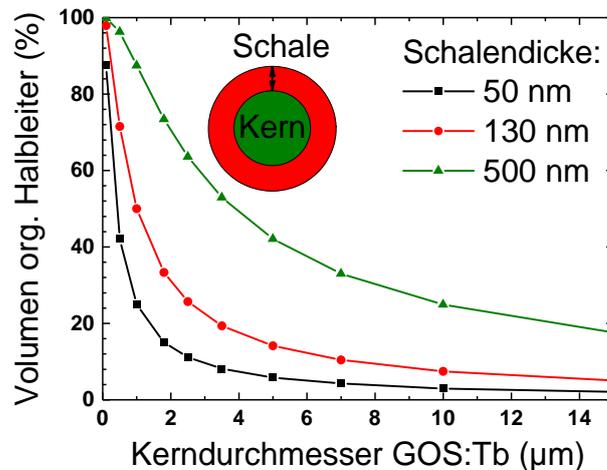


Abbildung 4-6: Berechnung der benötigten Organik in einem Kern-Schalen-Modell mit Schalendicken der Organik von 50, 130 und 500 nm bei verschiedenen Kerndurchmessern (GOS:Tb). Die Schalendicke 130 nm entspricht der Eindringtiefe von grünen Photonen (545 nm, GOS:Tb Hauptemissionspeak) in einer P3HT:PCBM Schicht^{46,47}.

Das Sprühen von Suspensionen mit größerem mittleren Partikeldurchmesser D ist ein anspruchsvolleres Unterfangen. Für die Sedimentationsgeschwindigkeit w gilt die Proportionalität $w \propto \sqrt{D}$ ⁴⁸. Folglich ist die Kontrolle der Flüssigkeit schwieriger und benötigt weitere Studien, um einen geeigneten Parametersatz zu finden. Die Ergebnisse mit den gleichen Einstellungen, wie sie für 1.8 µm Partikel üblich sind, zeigt Abbildung 4-7.

Wie erwartet zeigt sich eine größere Standardabweichung σ_d für die Schichten mit größeren Partikeln. Mit der Größe der Partikel steigt die Rauheit und eine Verschlechterung für die relative Minimumschichtdicke d_{min} und Rautiefe Δ_{min}^{max} ist die Folge. Dennoch ist der höhere Verbrauch der Flüssigkeit überraschend. Große Partikel haben eine geringere Haftwahrscheinlichkeit als kleine Partikel. Große Partikel benötigen somit wesentlich mehr Organik, um diese effektiv in und auf der Schicht zu binden. Zudem könnte der größere Impuls der größeren und schwereren Partikel einen erosiven Effekt auf die vorhandene Schicht haben, ähnlich einem Sandstrahler. Dies wird dadurch untermauert, dass die vorhandenen großen Partikel in der Schicht und auf der Oberfläche exponierter sind, als die kleineren Szintillatoren.

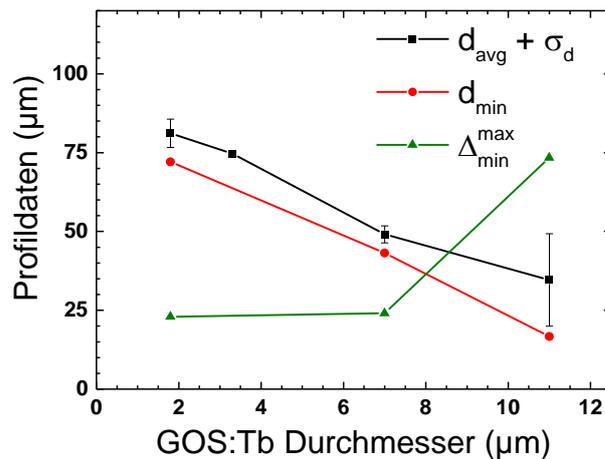


Abbildung 4-7: Die Verwendung von Partikeln mit größerem mittleren Durchmesser führt bei gleichem Suspensionsansatz (1:1:16, identischer Massenanteil) zu einer Verringerung der Schichtdicke bei gleichzeitiger Zunahme der Rauheit. Die Standardabweichung und Rautiefe nimmt zu, wohingegen die Minimalschichtdicke abnimmt. Je größer der Durchmesser, desto geringer ist die Haftungswahrscheinlichkeit.

4.2.3. Sprühverhalten bei multipler Schichtabscheidung

Vergleich zwischen konstantem und progressivem Sprühen

Mit den oben beschriebenen Parametervariationen kann die Rauheit der einzelnen Schichten reduziert werden. Dennoch kann das additive Verhalten der Rauheit bei mehrmaligem Sprühen, genauer die Schicht-für-Schicht Abscheidung, bei gleichbleibenden Parametersatz, nicht unterbunden werden. Deshalb wurde ein neues Sprühverhalten entwickelt, welches sich individuell auf die Rauheit der Oberfläche anpasst: das progressive Sprühen. Wie oben beschrieben, zeigt eine trockene Abscheidung eine höhere Rauheit als eine feuchte Abscheidung. Dabei wird die Trocknung durch die raue und vergrößerte Oberfläche der vorhandenen Schicht zusätzlich begünstigt. Bei dem progressiven Sprühen wird dem entgegengewirkt, indem die feuchte Abscheidung progressiv auf die Rauheit der Oberfläche angepasst wird. Das heißt, durch Begünstigung einer feuchten Abscheidung (meist durch einen gesteigerten Materialfluss) wird der erhöhten Trocknung und aufkommender Rauheit entgegengewirkt. Dabei wird gezielt und bewusst ein Anlösen der vorherigen Schicht provoziert/angestrebt. Dies führt mindestens zu einem Erhalt des Status quo der

Rauheit, kann aber ebenfalls zu einer Verringerung führen, da die erneute Anlösung primär an den exponierten Stellen der Oberfläche stattfindet. Das angelöste Material füllt zusammen mit dem neu Aufgesprühtem wiederum die Täler der rauen Oberfläche. Beides, das Anlösen der exponierten Stellen und das Auffüllen der Täler, führt zu einer Verkleinerung der Rauheit. Die Schwierigkeit hierbei ist der schmale Grat zwischen *Anlösen* und *Ablösen* der vorhandenen Schicht. Ein Parametersatz, welcher für das Anlösen einer rauen und großen Oberfläche passend ist, kann für eine Oberfläche mit geringerer Rauheit ein Ablösen der gesamten Schicht bedeuten. Dies zu erkennen benötigt viel Erfahrung hinsichtlich der Einstellungen der Sprühparameter und dem Sprühprozess an sich. In Abbildung 4-8 sind die Ergebnisse der konstanten und progressiven Sprühmethoden gegenübergestellt.

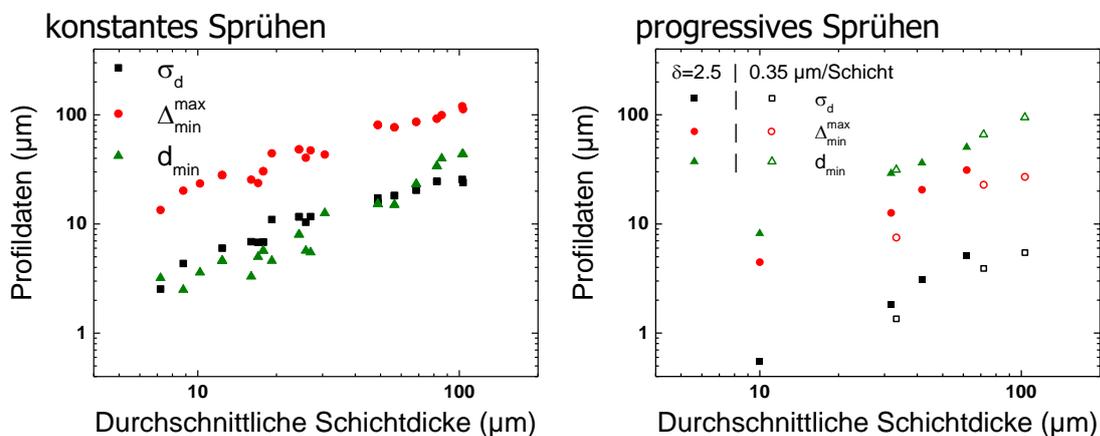


Abbildung 4-8: Links sind Profildaten von Schichten mit konstantem Sprühverhalten dargestellt. Die Rauheit nimmt mit zunehmender Schichtdicke zu. Die Standardabweichung σ_d beträgt im Schnitt 20% der durchschnittlichen Schichtdicke d_{avg} . Für die Rautiefe gilt $\Delta_{min}^{max} \geq d_{avg}$. Rechts sind die Profildaten von progressiv gesprühten Schichten für zwei Abscheideraten δ dargestellt. Sowohl die mit geringer Durchschnittsabscheiderate von $0.35 \mu\text{m/Schicht}$ als auch die mit $2.5 \mu\text{m/Schicht}$ abgeschiedene Schichten übertreffen die konstant gesprühten Schichten in Belangen der Rauheit.

Wie im linken Graph von Abbildung 4-8 gezeigt, verhält sich die Rauheit additiv mit den vorherigen Schichten bei konstantem Sprühverhalten. Die Standardabweichung σ_d ist im Schnitt im Bereich von 20% der durchschnittlichen Schichtdicke d_{avg} . Die Rautiefe Δ_{min}^{max} ist größer als die durchschnittliche Schichtdicke d_{avg} und die Minimumschichtdicke liegt ca. bei der Hälfte der durchschnittlichen Schichtdicke d_{avg} . Dies hat eine erhebliche Reduktion der effektiven röntgenaktiven Schicht zur Folge und führt zu erheblichen Problemen beim Aufdampfen einer Topelektrode. In dem rechten Graph von Abbildung

4-8 sind die Profildaten der progressiv gesprühten Schichten zu sehen. Die Minimumschichtdicke d_{min} rückt sehr viel näher an die durchschnittliche Schichtdicke d_{avg} heran (>90%). Die Standardabweichung σ_d ist im Schnitt im Bereich von 5% der durchschnittlichen Schichtdicke d_{avg} , wobei die Rautiefe Δ_{min}^{max} nur noch $\leq 50\%$ der durchschnittlichen Schichtdicke d_{avg} beträgt. Bei einer Reduktion der Abscheiderate von 2.5 μm /Schicht auf 0.35 μm /Schicht zeigt sich bei gleichbleibender Minimumschichtdicke d_{min} eine Verbesserung der Rauheitswerte. Dadurch lässt sich die Abscheidung besser kontrollieren, es verlängert sich aber zwangsläufig die Dauer des Sprühprozesses und die Zeit der Proben an Luft, welches sich auf die Oxidation des P3HTs auswirkt.

In Abbildung 4-9 sind zum Vergleich die Scanprofile zweier gleich dicker Schichten mit unterschiedlichem Sprühverhalten gezeigt. Die eine Schicht ist mit konstantem Sprühverhalten abgeschieden worden, die andere mit progressivem Sprühen und optimierten Parametern. Der Vergleich in Abbildung 4-9 macht deutlich, wie sich die optimierten Parameter und das progressive Sprühen positiv auf die Rauheitswerte auswirken. Die Schicht mit optimierten Parametern und einem progressiven Sprühverhalten (schwarz) ist viel homogener als die gleich dicke Schicht mit konstantem Sprühverhalten.

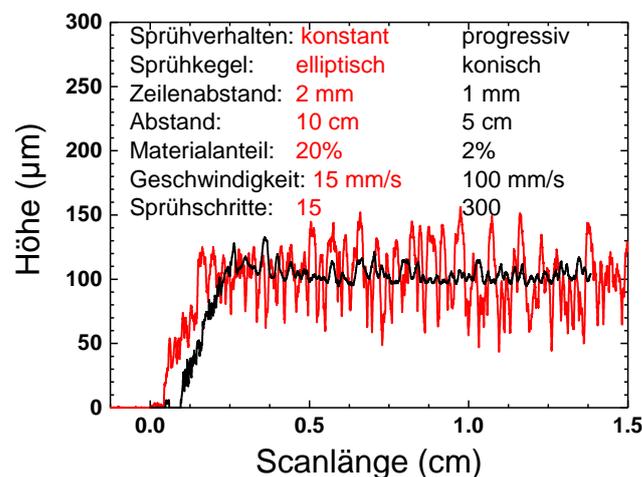


Abbildung 4-9: Dargestellt sind die Scanprofile zweier Schichten mit identischer Schichtdicke d_{avg} . In rot dargestellt ist das Profil einer Schicht mit konstantem Sprühverhalten und nicht optimierten Parameter. In schwarz zu sehen ist das Profil einer Schicht, welche mit optimiertem progressivem Sprühen hergestellt wurde. Diese Schicht zeigt deutlich verbesserte Rauheitswerte.

4.2.4. Nachbehandlung

Die letzte hier behandelte Möglichkeit, die Rauheit zu minimieren, ist die Nachbehandlung der Schichten durch einen Pressprozess. Dabei werden die fertig gesprühten Schichten durch eine uniaxiale oder eine isostatische Presse nachbehandelt. Die uniaxiale Presse hat eine Kraftwirkung vertikal zum Substrat. Aufgrund der rauen Oberfläche wirkt die Kraft dabei auf die Spitzen der aktiven Schicht, weshalb die Kraft ungleichmäßig verteilt auf die Schicht einwirkt. Die isostatische Presse arbeitet mit einer Flüssigkeit in einem beheizbaren Druckkessel. Die gesamte Probe wird verschweißt und in den Druckkessel gelegt. Die Krafteinwirkung ist vertikal zur Oberfläche und an jedem Punkt der Fläche gleich auf die Schicht.

Uniaxiales Pressen

Wie in Abbildung 4-10 zu sehen, wird durch das uniaxiale Pressen die Rautiefe Δ_{min}^{max} minimiert und die Standardabweichung σ_d verkleinert. Die Minimumschichtdicke d_{min} bleibt von dem Pressvorgang unverändert. Die uniaxiale Presse wirkt von oben auf die Schicht ein, wodurch nur die exponierten Stellen verändert werden. An Stellen von ehemaligen Erhebungen wird die Schicht stark verdichtet, interessanterweise zeigen auf diese Weise gepresste Dioden eine geringere Standhaftigkeit gegenüber der angelegten Spannung und brennen schneller durch. Durch die Verdichtung der exponierten Stellen verteilt sich der Stromfluss in der Schicht anders und konzentriert sich. Ebenso können Defekte an den Grenzflächen von verdichteten und unbehandelten Bereichen eine Folge sein. Diese Defekte könnten ein Durchbrennen begünstigen.

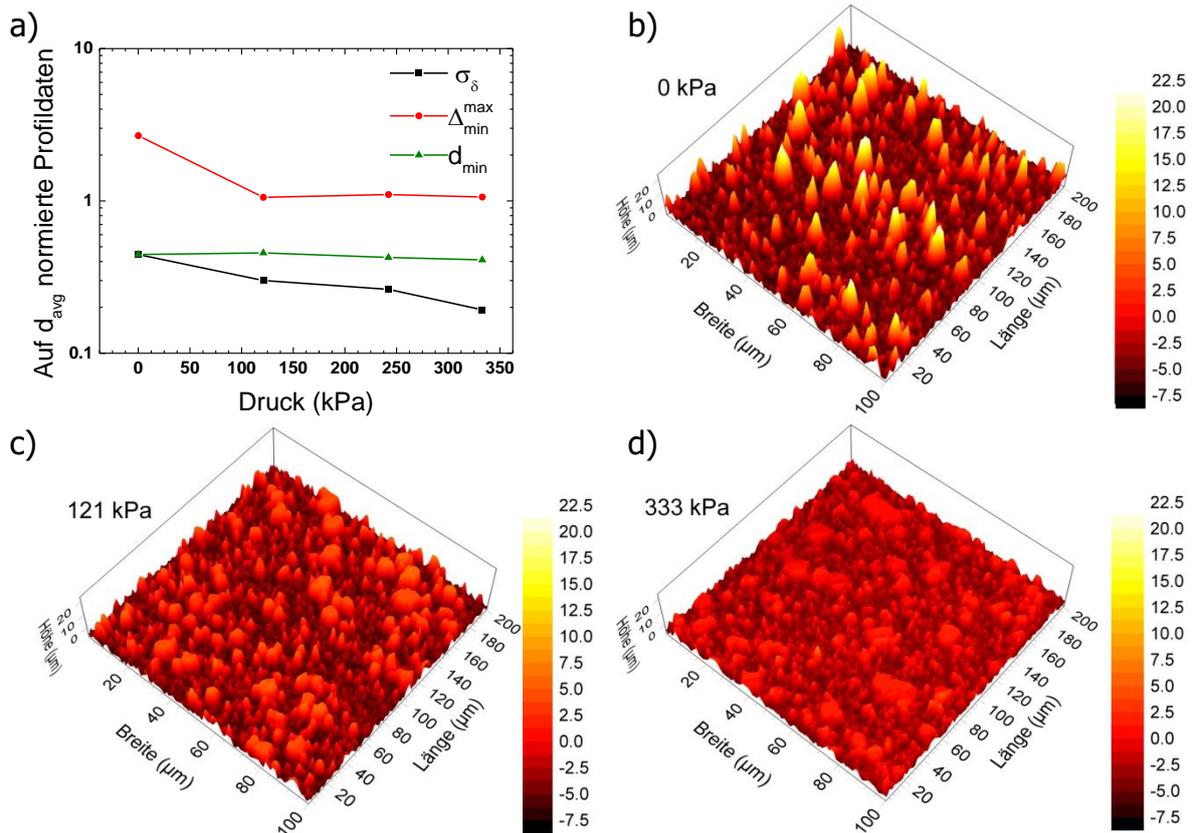


Abbildung 4-10: In a) dargestellt sind die auf die durchschnittliche Schichtdicke (von ca. $10 \mu\text{m}$) normierten Kenngrößen der Rauheit gegenüber dem ausgeübten uniaxialen Druck auf die Oberfläche. Die Minimumschichtdicke d_{min} bleibt konstant, wohingegen die Rautiefe Δ_{min}^{max} reduziert wird. Dadurch reduziert sich ebenso die Standardabweichung σ_d . Dies ist auch in den topographischen Aufnahmen zu sehen. Nur die Spitzen der gesprühten Schichten, welche noch deutlich bei der unbehandelten Schicht sichtbar sind, werden mit steigendem Druck erheblich abgeflacht.

Isostatisches Pressen

Anders als die uniaxiale Presse greift die isostatische Presse überall an der Oberfläche der Schicht an. Der Druck der isostatischen Presse beträgt 20 MPa bei einer Temperatur von 80°C . Eine Folge daraus ist, wie in Abbildung 4-11 gezeigt, dass sich sowohl die mittlere Schichtdicke d_{avg} ändert, als auch alle Kenngrößen der Rauheit sich verringern. Die Verdünnung der Schichtdicke d_{avg} kann auf eine Reduzierung der Hohlräume zurückzuführen sein, könnte aber auch eine Verdichtung der Organik bedeuten. Die Rautiefe Δ_{min}^{max} als auch die Minimumschichtdicke d_{min} werden reduziert, da sowohl die Spitzen abgerundet, als auch die Täler in der Schichtoberfläche tiefer

werden. Der Vorher-Nachher Vergleich der 3D Graphen zeigt eine deutliche Homogenisierung der Oberfläche. Allerdings überwiegt der Nachteil der Reduzierung von d_{min} . Zudem hat man eine schlechte Ausbeute durch häufige Zerstörung der Substrate.

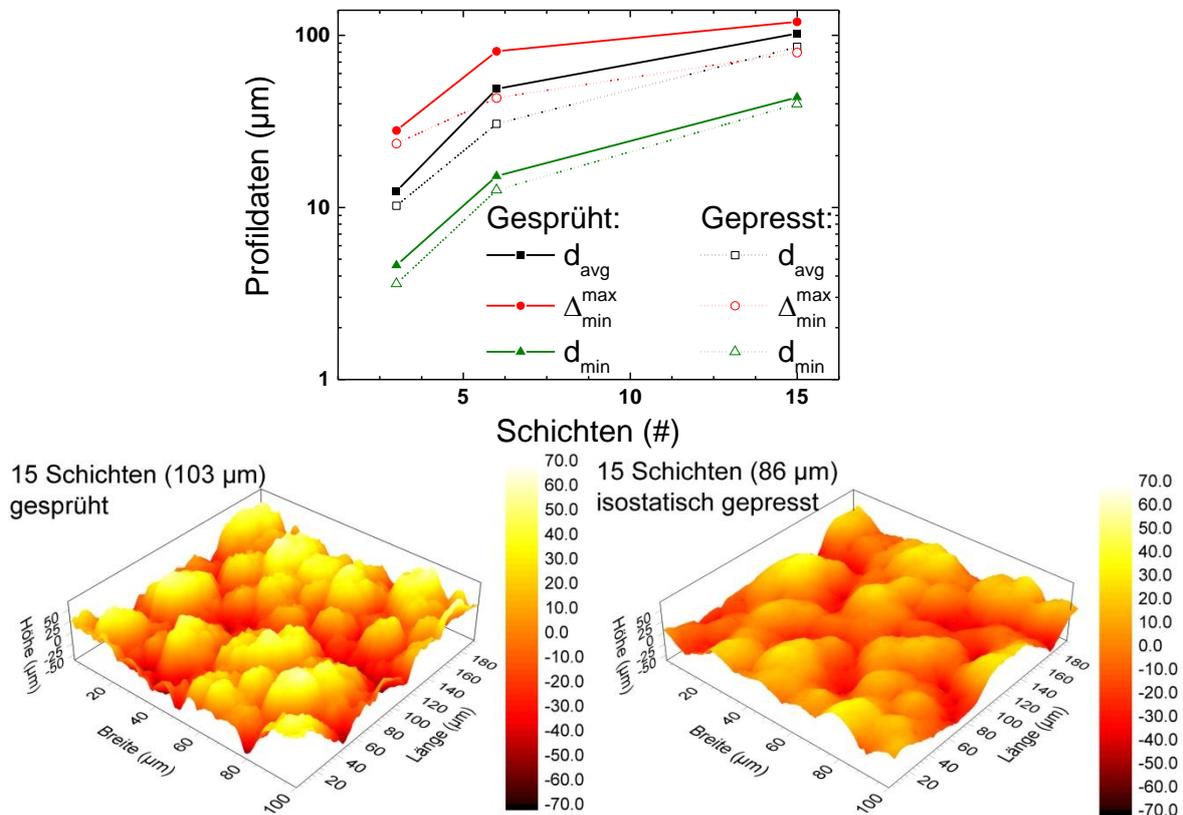


Abbildung 4-11: Gezeigt ist der Vorher-Nachher Vergleich von gesprützten Schichten, welche isostatisch gepresst worden sind. Alle Werte der Schichtdicke d_{avg} , Rautiefe Δ_{min}^{max} und Minimumschichtdicke d_{min} werden reduziert. Die Oberfläche der gepressten Schicht mit 15 Lagen erscheint sehr viel homogener als die rein gesprühte Schicht.

4.3. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde gezeigt, wie man mittels Sprühbeschichtung dicke Schichten herstellt und deren Rauheit reduzieren kann. Dicke Schichten sind für Röntgendioden essenziell, da die Absorption von Röntgenstrahlung relativ schwach ist und einen langen Absorptionsweg benötigt. Die Rauheit der Schichten stellt sich als eine Hauptlimitierung bezüglich der Qualität der Dioden heraus. Die Entstehung der Rauheit

lässt sich mit dem Trocknungsverhalten des Aerosols erklären. Aus diesem Grund wurden drei verschiedene Möglichkeiten erarbeitet, welche die Rauheit reduzieren. Die erste Möglichkeit zeigt auf, welche Sprühparameter sich auf die Homogenität der einzelnen Schichten auswirken. Dabei wurden folgende Parameter variiert: Form des Sprühkegels, Distanz zum Substrat, Substrattemperatur, Zeilenabstand, Verhältnis Organik zu Anorganik und deren Partikeldurchmesser. Die zweite Möglichkeit zeigt den Vergleich zwischen konstantem Sprühen mit gleichbleibenden Parametern und progressivem Sprühen mit auf die Schichtoberfläche angepassten Parametern. Die Schichten, welche durch optimiertes progressives Sprühen hergestellt sind, zeigen in Relation zur mittleren Schichtdicke d_{avg} , die verbesserten Werte von einer relativen Rautiefe von $\Delta_{min}^{max} \leq 50\%$, einer Standardabweichung von $\sigma_d \approx 5\%$ und einer Minimumschichtdicke von $d_{min} \geq 90\%$. Als letzte Möglichkeit wurde die Nachbehandlung der Schichten durch uniaxiales und isostatisches Pressen getestet. Beide Verfahren verbessern die Homogenität der Schichten bezogen auf die Rautiefe Δ_{min}^{max} , belassen oder verschlechtern aber das Problem mit der Minimumschichtdicke d_{min} . Zudem zeigen die Proben ein erhöhtes Potenzial durchzubrennen oder bei dem Pressvorgang zerstört zu werden.

5. Einfluss der Raumladungszone auf beidseitig beleuchtete P3HT:PCBM Bulk Heteroübergang Photodetektoren

5.1. Kurzfassung

Organische Halbleiter sind aufgrund ihrer potentiellen Applikationen im Bereich der Photovoltaik und Photodetektion eingehend untersucht worden. Für die Anwendung als Photodiode spielt die Effizienz eine entscheidende Rolle. In diesem Kapitel wird gezeigt, dass die Effizienz der organischen Photodioden (OPD) abhängig von der Position und Ausdehnung der Raumladungszone (RLZ) in der aktiven Schicht ist. Durch die Abscheidung an Luft kommt es zu einer unbeabsichtigten Sauerstoffdotierung, welche die Ausdehnung und Position der RLZ maßgeblich bestimmt. Das Zusammenspiel der RLZ mit der wellenlängenabhängigen Absorption des beidseitig eingestrahlten Lichts führt zu komplett unterschiedlichen Ergebnissen in der spektral aufgelösten externen Quanteneffizienz (EQE). Es werden hier organische Photodioden aus einem P3HT:PCBM Bulk Heteroübergang (BHJ) untersucht, welche Schichtdicken von 0.27 μm bis 4.2 μm aufweisen und eine semitransparente Topoelektrode besitzen. Die Topoelektrode aus dünnem Calcium und Silber ermöglicht die Charakterisierung der Exzitonengeneration und -separation aus beiden Beleuchtungsrichtungen. Der auftretende große Unterschied, der aus der verschiedenen Beleuchtungsrichtung (durch Bodenelektrode oder Topoelektrode) entsteht, wird anhand der EQE dargelegt und kann durch die spannungsabhängige Ausbildung der RLZ an den beiden Kontakten erklärt werden. Die Drift-Diffusions-Simulationen von hochdotierten organischen Photodioden erlauben die Einsicht in den Mechanismus hinter den spektralen Eigenschaften der EQE Daten.

5.2. Probengeometrie

Die Probengeometrie, wie in Abbildung 5-1 gezeigt, ist bewusst einfach gehalten, um zusätzliche Asymmetrien, wie z.B. einer Zwischenschicht, zu umgehen. Zwischen den beiden Kontakten aus ITO und semitransparentem CaAg befindet sich direkt die BHJ mit variierender Schichtdicke.

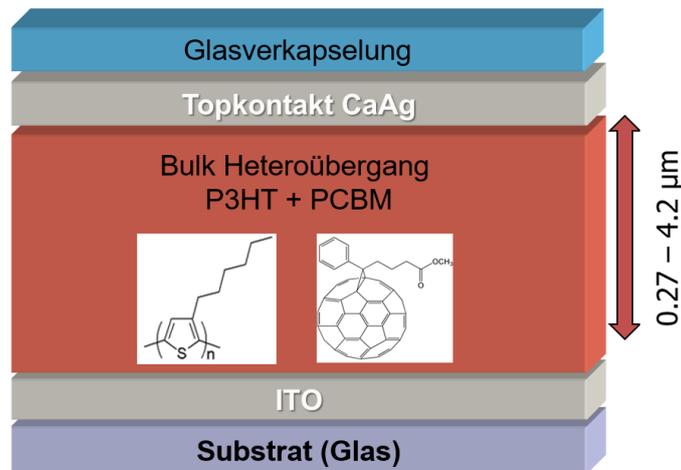


Abbildung 5-1: Die Abbildung zeigt den schematischen Aufbau der Diode mit variierender BHJ-Schichtdicke. Auf einem Glassubstrat befindet sich strukturiertes ITO. Die aktive Fläche von 10 mm² ist durch eine SU-8 Passivierung definiert. Auf dem ITO befindet sich die gesprühte BHJ mit Schichtdicken zwischen 0.27 µm und 4.2 µm. Auf der BHJ befindet sich eine semitransparente (50% Transmission) Calcium-Silber Schicht mit jeweils 10 nm. Verkapselt ist die Probe mit einer dünnen Glasschicht, welche mit Epoxy-Kleber fixiert ist.

5.3. Ergebnisse und Diskussion

Die Probensimulationen bedienen sich einem Metall-Isolator-Metall (MIM) Modells^{3,54}. Es wird eine konstante Reflektion an den Grenzflächen Luft/Glas/Epoxy/Metall und Luft/Glas/ITO von 35% respektive 20% angenommen, welche durch Transmissionsmessungen bestimmt wurden. Optische Interferenzen wurden in der vorliegenden Simulation nicht berücksichtigt. Für die Intensitätsabnahme des Lichts in der BHJ wurde die Lambert-Beer'sche Absorption angenommen⁴⁹. Die simulierte EQE ist unter Kurzschlussbedingungen als das Verhältnis zwischen der Anzahl von photogenerierten Ladungsträger und eingestrahlt Photonen in einem Spektrum von 300 bis 800 nm im Abstand von 10 nm berechnet worden. Die monochromatisch eingestrahlte Lichtleistung ist dabei 1 mW/cm².

In diesem Kapitel wird gezeigt, dass die reduzierte Effizienz bei stark absorbierenden Wellenlängen nur beobachtet werden kann, wenn die Photodiode durch das ITO beleuchtet wird und im typischen Arbeitsmodus, also in Sperrrichtung, betrieben wird. Die Theorie des hochresistiven Bereichs von Yang et al. und Chen et al. wird widerlegt, da sich ein völlig anderes Verhalten zeigt (hohe Effizienz bei stark absorbierenden Wellenlängen), wenn die Probe durch einen semitransparenten Topkontakt aus Calcium und Silber (CaAg) beleuchtet wird^{8,9}. Durch die Änderung der Beleuchtungsrichtung von ITO- zu Topbeleuchtung bildet sich schließlich der gleiche hochresistive Bereich auf der anderen Seite aus. Die Probenantwort auf Licht hängt somit entscheidend von dem Absorptionsspektrum und den elektrischen Verhältnisse der Probe ab, genauer gesagt von der spannungsabhängigen Position der Raumladungszone⁵⁰.

In der folgenden Ausarbeitung werden die Ladungsträgergeneration sowie –extraktion und die damit verbundenen Folgen für die Effizienz genauer untersucht. Es wird gezeigt, dass dies im engen Zusammenhang mit der Größe und dem Arrangement der RLZ an den Elektroden innerhalb der BHJ steht. Die RLZ in einer P3HT:PCBM BHJ, welche sich als Konsequenz der Sauerstoffdotierung des P3HTs in dieser Form bildet, ist typischerweise an einem der Kontakte mit asymmetrischer Austrittsarbeit in Abhängigkeit des Fermi-niveaus der BHJ lokalisiert^{51,52,53}. Die Breite und Position der RLZ ist als eine Funktion des Dotierungsgrads des Polymers und der extern angelegten Spannung simuliert worden⁵⁴. Die Simulationen der Proben stehen in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen.

Die ausgewählten Messungen des Photostroms für die Proben mit unterschiedlicher Schichtdicke der BHJ ($d = 0.27; 0.8$ und $4.2 \mu\text{m}$) sind als Funktion des angelegten elektrischen Feldes in Abbildung 5-2a) dargestellt. Als Lichtquelle diente ein Array aus LEDs mit einer Emissionswellenlänge von 532 nm und einer homogenen Leistungsdichte von $780 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. Alle Proben sind erst durch den ITO-Kontakt (durchgezogene Linien) und anschließend durch den Topkontakt (gestrichelte Linien) gemessen worden. Bei der Beleuchtungsrichtung durch das ITO wird im Folgenden von ITO-Detektion gesprochen. Dementsprechend ist die Beleuchtungsrichtung durch das CaAg die Topdetektion. Die Photostromdichte in Durchlassrichtung sinkt proportional zur Schichtdicke aufgrund des höheren Schichtwiderstands⁵⁵. Die Photostromdichte in Sperrrichtung steigt für die Proben von einer Schichtdicke 0.27 bis $0.8 \mu\text{m}$ unabhängig vom Detektionsmodus (durch ITO oder CaAg beleuchtet), aufgrund der unvollständigen Absorption des Lichts für die dünnen Proben. Für die Proben mit $4.2 \mu\text{m}$ Schichtdicke erkennt man im ITO-Detektionsmodus eine signifikante Reduktion der Photostromdichte (durchgezogene blaue Linie), wobei im

Topdetektionsmodus alle Proben in etwa den gleichen Wert der Photostromdichte vorweisen (gestrichelte Linien). Der Einschub in Abbildung 5-2 zeigt die Photostromdichte über der Schichtdicke bei einem Feld von $-2 \text{ V}/\mu\text{m}$ in Top- und ITO-Detektion. Die Proben mit Schichtdicken $>0.8 \mu\text{m}$ weisen einen konstanten Photostrom in Topdetektion auf. Dies weist auf eine effiziente Ladungsträgergeneration und –trennung für den Topdetektionsmodus unabhängig von der Schichtdicke hin. Bei der ITO-Detektion zeigt sich eine deutliche Abnahme der Photostromdichte für Schichtdicken $>0.8 \mu\text{m}$.

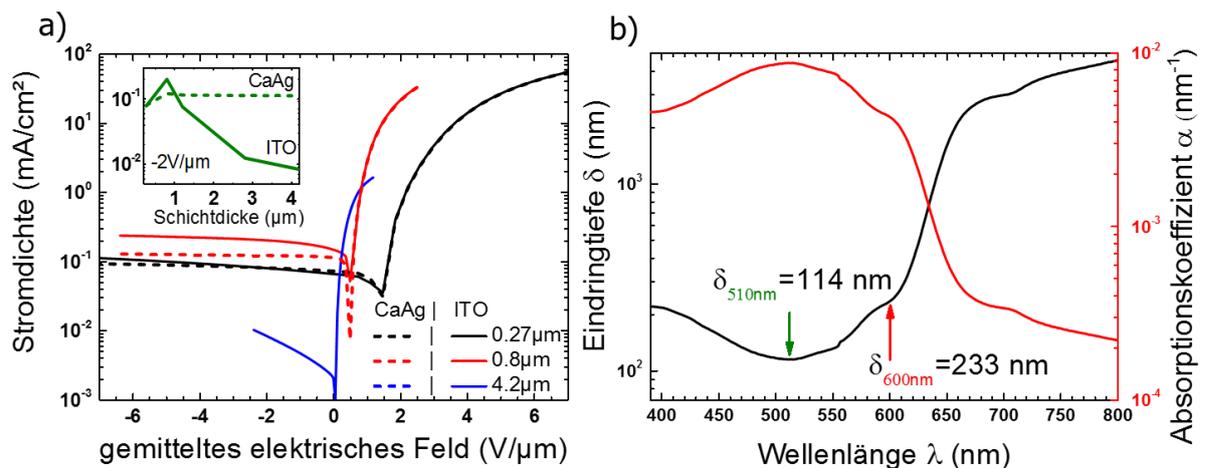


Abbildung 5-2: a) zeigt die Photostromdichte über das elektrische Feld für die Proben mit den Schichtdicken 0.27 , 0.8 und $4.2 \mu\text{m}$ jeweils mit Top- und ITO-Beleuchtung (gestrichelt, resp. durchgezogene Linien) der Proben mit grünem Licht (532 nm , $780 \mu\text{W}/\text{cm}^2$). Der Einschub repräsentiert die Photostromdichte über die Schichtdicke bei Top- und Bodenbeleuchtung sowie einem elektrischen Feld von $-2 \text{ V}/\mu\text{m}$. b) Eindringtiefe δ (links) und zugehöriger Absorptionskoeffizient α (rechts) gezeichnet über die Wellenlänge λ des Lichts in einer $1:0.75$ P3HT:PCBM Schicht.

Die Messungen der Photostromdichte sind mit grünem Licht (532 nm , $780 \mu\text{W}/\text{cm}^2$) durchgeführt worden, da P3HT dort eine hohe Absorption aufweist und ist in Abbildung 5-2b) dargestellt. Dementsprechend zeigt die Eindringtiefe ihren geringsten Wert bei 510 nm mit einer Eindringtiefe $\delta = 114 \text{ nm}$. Zu kleineren und größeren Wellenlängen hin steigt die Eindringtiefe im P3HT:PCBM Bulk an. Für rote Photonen mit $\lambda = 600 \text{ nm}$ entspricht $\delta = 233 \text{ nm}$. Folglich zeigt der Absorptionskoeffizient α , was dem reziproken Wert der Eindringtiefe δ entspricht, ein Maximum bei $\lambda = 510 \text{ nm}$. Daher werden für eine effiziente Absorption und Photodetektion roter oder nahinfraroter Photonen generell dickere Schichten benötigt, um die schwächere Absorption zu kompensieren.

Die experimentell bestimmte EQE einer Probe mit einer Schichtdicke von $d=0.27 \mu\text{m}$ ist in Abbildung 5-3a) dargestellt. Bei einer Beleuchtung durch den CaAg Topkontakt hat die EQE die Form des Absorptionskoeffizienten α , wie in Abbildung 5-2b) gezeigt. Das Maximum der EQE liegt ebenso im grünen Spektralbereich und ist unabhängig von der angelegten Spannung. Dies entspricht dem „normalen Fall“, bei dem eine hohe EQE einem hohen α zugeordnet werden kann. Erhöht man die angelegte Spannung in Sperrrichtung, und somit das elektrische Feld, steigt die EQE an und die spektrale Abhängigkeit der Kurve ist schwächer ausgeprägt. Beleuchtet man hingegen die Proben durch das ITO erkennt man den „invertierten Fall“, bei dem es zu einem lokalen Minimum im grünen Spektralbereich kommt und die EQE der roten Photonen höher ist. Die Form der Kurve um das lokale Minimum entspricht der Form der Eindringtiefe und ist somit, bezogen auf den Absorptionskoeffizienten, invertiert. Diese Inversion der EQE tritt für kleine angelegte elektrische Felder auf oder wenn kein elektrisches Feld angelegt ist (0 und $-8 \text{ V}/\mu\text{m}$). Bei höheren elektrischen Feldern von $-32 \text{ V}/\mu\text{m}$ sieht man auch hier, dass die Form der EQE flacher wird und das lokale Minimum verschwindet. Das gleiche Verhalten zeigt sich für dickere Schichtdicken der BHJ.

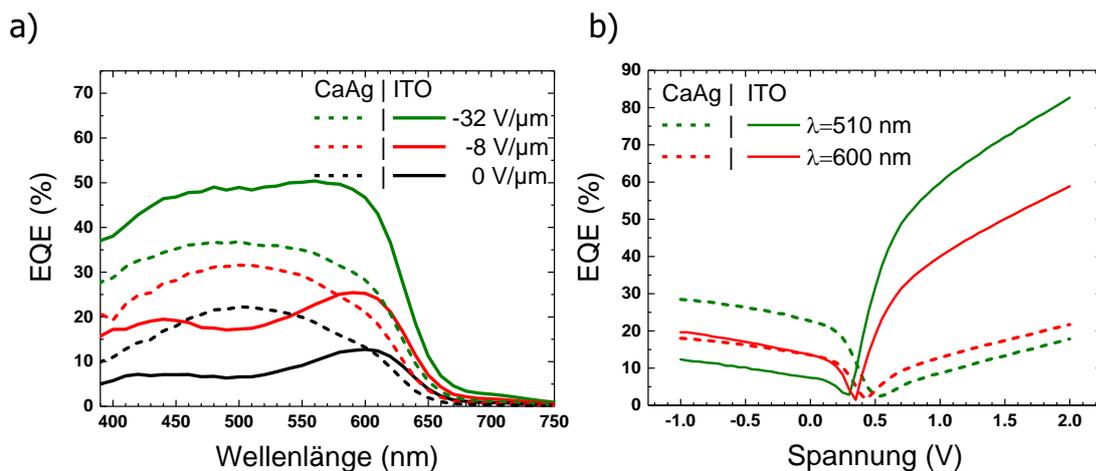


Abbildung 5-3: Die Abbildung zeigt die Externe Quanteneffizienz (EQE) der Probe mit $0.27 \mu\text{m}$ BHJ Schichtdicke. In a) ist die EQE bei Beleuchtung durch die unterschiedlichen Kontakte und elektrischen Feldern von 0, -8 und $-32 \text{ V}/\mu\text{m}$ dargestellt. Ein invertiertes Verhalten ist bei Beleuchtung durch das ITO zu beobachten. b) zeigt die EQE geplottet über der Spannung für Licht der Wellenlängen mit 510 nm und 600 nm jeweils bei ITO-Beleuchtung (durchgezogene) und Topbeleuchtung (gestrichelt).

Trägt man die EQE über die angelegte Spannung für jeweils grüne und rote Wellenlängen bei einer BHJ Schichtdicke von $0.27 \mu\text{m}$ auf, wie in Abbildung 5-3b) gezeigt, erkennt man das spannungs- und modenabhängige Wechseln der normalen und invertierten Fälle. Betrachtet man den Topdetektionsmodus in Sperrrichtung, liegt eine höhere EQE als im ITO-Detektionsmodus vor. Dieses Verhalten wechselt allerdings

bei einer Spannung von rund 0.3-0.5 V. Diese Spannung entspricht der Leerlaufspannung der Probe, wie in Abbildung 5-2a) gezeigt. Sobald die Probe in Durchlassrichtung umgepolt ist, zeigt sich eine höhere EQE für den ITO-Detektionsmodus. Für Photonen der Wellenlänge $\lambda=600$ nm zeigt sich das gleiche Verhalten. Vergleicht man die spannungsabhängige EQE bei den Wellenlängen 510 nm und 600 nm, ist der „normale Fall“, dass die EQE von grünen Photonen höher ist als die der roten, bei zwei Einstellungen zu erkennen: Sperrrichtung bei Topdetektion, sowie Durchlassrichtung bei ITO-Detektion. Umgekehrt tritt der „invertierte Fall“ in Kraft, wenn die Proben wie folgt betrieben werden: Durchlassrichtung bei Topdetektion und Sperrrichtung in ITO-Detektion.

Um dieses Verhalten zu verstehen und einen Einblick in die elektrischen Verhältnisse in den Proben bei unterschiedlicher Lichteinstrahlung zu erlangen, wurden Drift-Diffusions-Simulationen angewendet. Die Simulationen wurden in Zusammenarbeit mit Dr. Mauro Morana erstellt. Dabei wurde ein MIM (Metall Isolator Metall) Modell für die Elektroden mit asymmetrischer Austrittsarbeit und die Polymer:Fulleren Mischung übernommen³. Zudem wurde eine Beschreibung des effektiven Mediums mit dessen optischen und Ladungsträgertransport Eigenschaften aus folgenden Arbeiten adaptiert: ^{54,56,57,58,59}. Dabei wurde die vertikale Phasentrennung der Fullerene und Polymere vernachlässigt, welche ebenso zu einer uneinheitlichen elektrischen Feldverteilung führen⁶⁰. Dies ist damit begründet, dass diese Phasentrennung typischerweise auf sehr kurzen Längenskalen in der Nähe der Grenzfläche zu den Kontakten stattfindet. Die Ausmaße der Phasentrennung sind üblicherweise $\ll 40$ nm, wohingegen die hier verwendeten Probenschichtdicken sehr viel größer sind ($\geq 0.27 \mu\text{m}$) ⁶¹. Zudem wird das PCBM als undotiert betrachtet, weil eine Oxidation dieses Materials sehr hohe Energie benötigt. Diese Energien können nur durch Ozon und ultraviolettem Licht aufgebracht werden, um einen ausreichend hohen Grad an unkontrollierter Dotierung zu erlangen. Beides war in Kombination während des Prozesses nicht vorhanden⁶². Der Hauptfreiheitsgrad der Simulationen ist ein variabler Grad an Dotierung des P3HTs, welcher bedingt ist durch die lösungsbasierte Sprühbeschichtung an Luft und die daraus resultierende unerwünschte Oxidation. Dies führt für gewöhnlich zu einer Erhöhung der Lochdichte im Dunkeln im P3HT in der Größenordnung von 10^{16} cm^{-3} ^{63,64}. In dem beschriebenen Fall liegt das LUMO der organischen BHJ-Mischung bei -3.9 eV, das HOMO bei -5.2 eV und die Austrittsarbeit der Kontakte CaAg und ITO bei -3.4 eV respektive -4.7 eV bezogen auf das Vakuumniveau. Im Gleichgewicht stellt sich durch die Energiedifferenz zwischen dem Kontakt mit niedriger Austrittsarbeit und der Fermi-Energie (E_F) des p-dotierten Halbleiters eine Schottky-Barriere mit der nominalen Energiehöhe von 1.15 eV und einer nominalen Länge der Verarmungszone von 120 nm ein^{56,57}. Die Simulation

wurden von der Durchbruchsspannung in Sperrichtung bis hin zum photovoltaischen Modus ausgeführt. Dieser Vorgang wird hier als "Verlust-Modus" bezeichnet. Der resultierende Bandverlauf ist ohne explizites Einbeziehen der Modulation, welche aus den photogenerierten Ladungsträgerdichten resultiert, berechnet worden. Dadurch ist es möglich die photogenerierten und gesammelten Ladungsträger an den selektiven Elektroden sowie die Rekombination der Ladungsträger genau zu berechnen. Ebenso lassen sich die Proben in Durchlassrichtung über der Leerlaufspannung simulieren. Dieser Modus ist als „Verstärkungs-Modus“ definiert. Dabei verhält sich die Diode als Photoleiter und die injizierten Ladungsträger sind in der gleichen bzw. größeren Anzahl wie die photogenerierten Ladungsträger vorhanden. In dem Verstärkungs-Modus kann man die Transporteigenschaften der Ladungsträger simulieren, die Verluste der photogenerierten Ladungsträger können jedoch nicht präzise bestimmt werden.

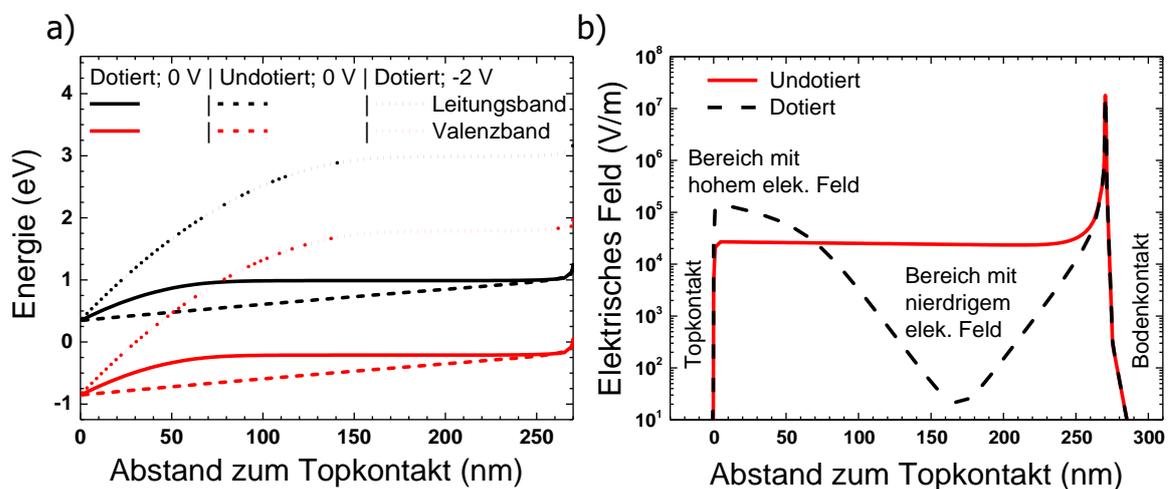


Abbildung 5-4: In a) ist die simulierte Energiebandstruktur bei einer Probe mit Schichtdicke $0.27 \mu\text{m}$ gezeigt. Der undotierte Fall entspricht einem Dotierniveau von $N_D=1 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-3}$ bei 0V externer Spannung; der dotierte Fall entspricht $N_D=3 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$ bei externen Spannungen von 0V und -2V . In b) ist die simulierte elektrische Feldverteilung innerhalb der Probe bei einer externen Spannung von 0V und gleichem Dotierlevel „dotiert“ und „undotiert“ gezeigt.

In Abbildung 5-4a) sind die simulierte Banddiagramme einer Probe mit einer Schichtdicke von $0.27 \mu\text{m}$ im photovoltaischen Modus (0V) mit den Dotierungsgraden von $N_D \sim 3 \cdot 10^{16} \text{cm}^{-3}$ und $N_D \sim 1 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-3}$ gezeigt, was einer dotierten respektive einer undotierten Schicht entspricht. Der dotierte Fall ist zusätzlich mit einer angelegten Spannung von -2V gezeigt. Im undotierten Fall bei 0V sieht man eine RLZ, welche sich über die gesamte Schichtdicke erstreckt. Im dotierten Fall bei 0V teilt sich die Probe in einen Bereich, in dem Flachband vorherrscht und einen Bereich mit RLZ und somit Bandverbiegung. Das Verhältnis kann zwischen Flachband und

Bandverbiegung zu Gunsten der RLZ verschoben werden, indem eine externe Spannung an die Probe angelegt wird. Die daraus resultierenden Feldverteilungen bei 0 V externer Spannung sind in Abbildung 5-4b) gezeigt. Während das Feld sich bei der undotierten Probe über die gesamte Schichtdicke verteilt, führt eine p-Dotierung der Probe zu einer Unterteilung in einen Bereich mit hohem elektrischen Feld und einen Bereich mit niedrigem elektrischen Feld. Dies passiert aufgrund der nicht kompensierten positiven Ladungsträgerdichte und bedingt dadurch eine RLZ an der Elektrode mit niedrigerer Austrittsarbeit, welche sich nur begrenzt in die Probe ausdehnt. Eine angelegte Spannung kann die Ausdehnung der Bandverbiegung unterstützen und die Breite der RLZ vergrößern. Dies führt zu einer besseren Kompensation der positiven Ladungsträger.

Durch die Verbiegung der Bänder in der RLZ resultiert ein elektrisches Feld. Diese ungleichmäßige elektrische Feldverteilung unterteilt die Diode in zwei Hauptregionen, welche sich durch unterschiedliche Ladungsträgertransporteigenschaften definieren. Diese haben Einfluss auf die Sammeleffizienz von photogenerierten Ladungen. Um diese Rolle der RLZ der Photodetektoren zu charakterisieren, wurden Simulationen unter Beleuchtung gemacht, welche eine hundertprozentige Konversion von Exzitonen in Ladungsträger, eine konstante Mobilität und eine bimolekulare Band-zu-Band Rekombination annehmen. Es ist bekannt, dass die Langevin-Theorie für freie Ladungsträgerdiffusion im Raum weitgehend die Rekombination von Ladungspaaren in BHJs überschätzt, da sie die wichtigen räumlichen Bedingungen vernachlässigt, welche sich aus den zwei Materialphasen ergeben^{65,66,67,68,69,70}. Weiter gilt, dass sobald Ladungsträgerrekombination an der Donor-Akzeptor Schnittstelle auftritt, man dieses in der Tat als Rekombinationszentrum annehmen und eine Band-zu-Band Rekombination modelliert werden kann. Diese Modellierung geschieht im allgemeinsten Fall als ein tiefer (inmitten der Bandlücke) Fallen-unterstützter Rekombinationsprozess. Die bimolekulare Rekombinationsrate $\gamma(np)$ kann unter der Annahme einer vernachlässigbaren intrinsischen Loch- und Elektronendichte implizit als Term der Ladungsträgerlebensdauer und -dichte, indem man die Shockley-Read-Hall Gleichung verwendet, wie folgt, ausgedrückt werden⁶⁶:

$$\gamma \sim \frac{1}{\tau_p n + \tau_n p} ,$$

wobei n und p die Elektron- und Lochkonzentrationen sind, während τ_n und τ_p die mittlere Lebensdauer der jeweiligen Spezies darstellt.

Durch die Simulation der monochromatischen Lichteinstrahlung in die Probe sowie das Ausführen einer Probensimulation für jede eingestrahelte Wellenlänge, ist das EQE Spektrum unter Kurzschlussbedingungen in Abbildung 5-5 berechnet worden. Die EQE einer dotierten 0.8 μm dicken Probe ist sehr gut reproduziert worden, indem eine balancierte Ladungsträgermobilität von $\mu=10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und eine

Ladungsträgerlebensdauer von $\tau=100 \mu\text{s}$ angenommen worden ist. Dies sind typische Werte für P3HT:PCBM Proben mit einer suboptimalen Morphologie^{3,56,58,71}.

Da die experimentellen Daten der gemessenen EQE einen starken Einfluss auf das angelegte elektrische Feld zeigen, ist es naheliegend diesen Einfluss auf die Rolle des elektrischen Feldes für die Sammeleffizienz der photogenerierten Ladungsträger zu simulieren. Wenn man die Ladungsträgerinjektion an Kontakten bei konstanter Beleuchtung ausschließt, ist die kumulierte Ladungsträgerdichte unabhängig von der angelegten Spannung. Zudem gilt in erster Näherung, dass ein höheres elektrisches Feldes sich als höhere Mobilität und Lebensdauer der Ladungsträger simulieren lässt. Dies erlaubt die Nachbildung der Evolution von Transportverlusten in der EQE durch Abtasten der Werte des $\mu\tau$ -Produkts, während die anderen Parameter konstant gehalten werden. Der Satz an simulierten Ergebnissen in Abbildung 5-5 kann die Abhängigkeit der EQE-Spektren auf die Richtung der Beleuchtung und das angelegte elektrische Feld sehr gut wiedergeben. Bei Topdetektion kann der „normale Fall“, eine EQE gemäß dem Absorptionsspektrum, sowie eine Abflachung der Kurvenform bei stärkerem elektrischem Feldeinfluss beobachtet werden. Ebenso ist bei der Detektion durch den ITO-Kontakt ein Minimum im grünen Spektralbereich zu verzeichnen, was dem „invertierten Fall“ und einer EQE gemäß dem Spektrum der Eindringtiefe entspricht. Dem Minimum der EQE im grünen Spektralbereich kann auch hier durch eine Erhöhung des elektrischen Feldes, bzw. des $\mu\tau$ -Produkts, entgegen gewirkt werden.

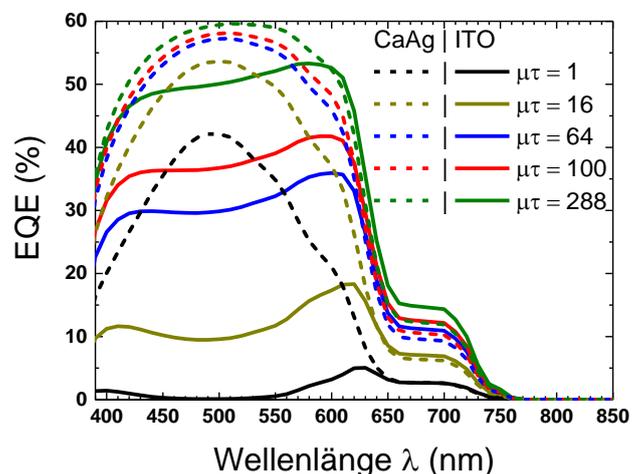


Abbildung 5-5: Gezeigt ist die simulierte EQE gegenüber der Lichtwellenlänge für eine $0.8 \mu\text{m}$ Probe bei verschiedenen $\mu\tau$ -Produkten, welche in erster Näherung dem elektrischen Feld entsprechen.

Die präsentierten Ergebnisse zeigen die Schlüsselrolle bei der Formgebung des EQE-Spektrums einer P3HT:PCBM OPD durch eine RLZ. Diese RLZ ist maßgeblich durch

Dotierung induziert. Durch die Dotierung kommt es zu einem Verankern der RLZ in Sperrichtung an dem Topkontakt. Dadurch kann eine bevorzugte Richtung des eingestrahlten Lichts bestimmt werden. Ruft man sich ins Gedächtnis, dass die Absorption des Heteroüberganges ein Maximum bei 510 nm hat, werden bei dem Topdetektionsmodus die Photonen des grünen Spektralbereichs direkt in der RLZ absorbiert und können effizient detektiert werden. Photonen mit einem geringeren Absorptionskoeffizienten dringen tiefer in die Schicht ein. Dies resultiert in photogenerierten Ladungsträger in den Bereich mit niedrigem elektrischem Feld. Dort allerdings sehen sich die Minoritätsladungsträger, die Elektronen, einer geringeren Sammeleffizienz gegenüber gestellt, welche durch das verschwindende elektrische Feld bedingt wird. Dadurch zeigen die EQE-Spektren bei Sperrspannung und Topdetektion ein Maximum im grünen Spektralbereich. Im Gegensatz dazu, wenn die Richtung der Lichteinstrahlung sich ändert, werden bei der ITO-Detektion durch die hohe Absorption ein Großteil grünen Photonen im Bereich mit niedrigem elektrischem Feld in Exzitonen umgewandelt und nur ein kleiner Teil der eingestrahlten Photonen wird effizient im Bereich mit hohem elektrischen Feld detektiert. Hier zeigt der kleinere Absorptionskoeffizient α_{600nm} der roten Photonen Vorteile gegenüber dem höheren α_{510nm} der grünen Photonen. Sie penetrieren tiefer in die Probe und erreichen die RLZ. Somit werden mehr Exzitonen in der RLZ generiert und effizient getrennt.

Für die Interpretation der EQE-Spektren ist die Definition der Majoritäts- und Minoritätsladungsträger von besonderer Bedeutung. Die durch Dotierung hervorgerufenen Löcher sind über die komplette Dicke im Dunkeln und auch bei einer konstanten Beleuchtung von 1 mW/cm² Majoritätsladungsträger. Dies impliziert, dass die Ladungsträger-Lebensdauer (und somit die Effizienz) durch die Minoritätsladungsträger (Elektronen) bestimmt ist. Dies erklärt auch, dass die Elektronen effizienter im Topdetektionsmodus an der Elektrode mit niedriger Austrittsarbeit gesammelt werden als im ITO-Detektionsmodus. Ferner gilt, immer wenn die bimolekulare Rekombination über die Paar-Rekombination dominiert, werden die Verluste in der Probe maximal. Dies geschieht in einer Tiefe, wo das np -Produkt am größten ist. Folglich ist die Position des Maximums in der Schicht für die Minimierung von Verlusten von größter Bedeutung. Somit gilt für eine Probe in Sperrichtung: Je näher die photogenerierten Ladungsträger am ITO entstehen, desto größer werden die Verluste der Minoritätsladungsträger (Elektronen) und auch die Asymmetrie in der Photodiode.

Die berechnete Rekombinationsrate γ im Bereich mit hohem elektrischem Feld der RLZ beträgt 10^{17} m³/s und steigt über mehrere Größenordnungen zum Bereich mit niedrigem elektrischem Feld einer 0.8 μ m dicken Probe hin an. Es sei darauf

hingewiesen, dass die Annahme einer symmetrischen Mobilität der Ladungsträger möglicherweise zu einer Verbesserung der Sensitivität im Vergleich zwischen der Top- und ITO-Detektion führt, da eine zusätzliche Ungleichheit zu Ungunsten der Minoritätsladungsträger die Asymmetrie verstärkt.

Werden die Proben von Durchlass- in Sperrrichtung umgepolt, findet die Bandverbiegung am ITO statt. Im Topdetektionsmodus werden dann die grünen Photonen zum Großteil im Bereich mit niedrigem elektrischem Feld absorbiert, wohingegen die roten Photonen aufgrund der größeren Penetrationstiefe bis in die RLZ und somit in den Bereich mit hohem elektrischem Feld gelangen. Im ITO-Detektionsmodus verhält es sich andersherum. Nun werden die grünen Photonen hauptsächlich in der RLZ absorbiert und die roten Photonen passieren diese zum Teil, was zu einer höheren Effizienz für den stark absorbierenden Spektralbereich führt.

Die Breite der RLZ und somit die Ausdehnung der Bandverbiegung in das Volumen hinein wird hauptsächlich von der ungewollten Sauerstoffdotierung während des Sprühprozesses bestimmt, aber auch von der eingebauten Spannung (V_{bi}) sowie der extern angelegten Spannung (V_{ext}). Nimmt man den Mott-Schottky Formalismus für die Proben an, kann die Breite w_{RLZ} und somit die Ausdehnung der RLZ im Volumen beschrieben werden durch:

$$w_{RLZ} = \sqrt{\frac{2\varepsilon_S}{qN_D} \left(V_{bi} - V_{ext} - \frac{k_B T}{q} \right)},$$

mit der Permittivität ε_S , der Boltzmannkonstanten k_B , der Temperatur T und der Elementarladung q . Die Breite der RLZ w_{RLZ} ist somit stark von der Abscheidemethode und -bedingung, wie in diesem Fall die Sprühbeschichtung, bestimmt.

Wie zu erwarten war, spielt dieser Effekt für eine dickere Proben eine stärkere Rolle, da die RLZ relativ unabhängig, abgesehen von dem Schichtwiderstand, von der Schichtdicke der Probe ist⁵⁵. Somit ist die Ausdehnung des Bereichs mit niedrigem elektrischem Feld größer, je dicker die Probe wird. Eine Erhöhung der externen Spannung vergrößert die Driftlänge der Ladungsträger und verbreitert die RLZ. Dies führt zu einem verbesserten Verhältnis zwischen den Bereichen mit niedrigem und hohem elektrischem Feld. Im „normalen Fall“, wenn die Beleuchtung durch den Kontakt mit RLZ stattfindet, und bei vergrößerter Spannung werden nun schwach absorbierende Photonen (rot) vermehrt in dem Bereich mit hohem elektrischem Feld absorbiert. Die durch externe Spannung verbreiterte RLZ sorgt somit dafür, dass die roten Photonen zu einer effizienteren Exzitonentrennung führen und somit die spektrale Form der EQE flacher wird. Im „invertierten Fall“, wenn die Beleuchtung am

gegenüberliegenden Kontakt mit RLZ stattfindet, wird mit der Vergrößerung der Spannung der Bereich mit niedrigerem elektrischem Feld verkleinert. Davon profitieren hauptsächlich die stark absorbierten grünen Photonen, da diese nun vermehrt in die RLZ gelangen. Somit verschwindet das lokale Minimum im grünen Spektralbereich mit steigender externer Spannung. Wenn die Spannung ausreicht, um die RLZ auf die gesamte Probe zu expandieren, kann man, abgesehen von den unterschiedlichen Transmissionen der Elektroden, ein symmetrisches Verhalten erzwingen, wie es für undotierte Proben üblich und bekannt ist.

Obwohl, die Proben in der Gesamtheit eine niedrigere Effizienz aufweisen im Vergleich zu optimierten undotierten Proben, kann man an diesen Proben den Effekt der RLZ besonders gut herausarbeiten und es wird ermöglicht, den Mechanismus an ihnen zu verstehen⁵⁸. Die kleinere EQE der dünnsten Probe (0.27 μm) zeugt sicherlich von einer nicht idealen Morphologie und mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit noch von anderen optischen und elektrischen Verlusten, wie sie z.B. von der Rauheit hervorgerufen werden. Dennoch zeigen diese Ergebnisse klar die Wichtigkeit des RLZ-Effekts für Anwendungen von dicken Halbleiter-Photodetektoren mit geringen Mobilitäten und kosteneffizienten Abscheidetechniken.

5.4. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden sprühbeschichtete P3HT:PCBM BHJ Dioden mit variierender Schichtdicke und semitransparentem CaAg Topkontakt präsentiert, welche optoelektronische Untersuchungen mit Beleuchtungen von beiden Seiten ermöglichen. Es konnte gezeigt werden, dass sogar für Proben mit Schichtdicken von $4.2\ \mu\text{m}$ die Leitfähigkeit der BHJ hoch genug ist, um einen Teil der photogenerierten Ladungen bei Topdetektion zu transportieren und extrahieren. Der Dotierungsgrad des Polymers in der BHJ führt zu einer fundamentalen elektrischen Asymmetrie in der Probe und teilt diese in eine RLZ und eine Flachbandzone auf. Diese Dotierung ist in diesem Fall durch ungewollte Sauerstoffeinlagerung während des Sprühprozesses entstanden. Der daraus resultierende Effekt der RLZ führt zu einer starken Abhängigkeit der spektralen Form der EQE und zu Verlusten der photogenerierten Ladungen über den spektralen Bereich in Abhängigkeit von der Beleuchtungsrichtung. Außerhalb der RLZ nimmt das elektrische Feld ab, da sich die RLZ unter normalen Bedingungen nur über einen Teil der Schicht ausdehnt. Die RLZ ist in Sperrrichtung an den CaAg Metallkontakt mit niedriger Austrittsarbeit gepinnt und die Position und Breite ist beeinflusst durch den Grad der Dotierung. Ein zusätzliches extern angelegtes elektrisches Feld kann die Effizienz der Ladungssammlung signifikant verbessern. Dies ist ein Ergebnis der resultierenden Modulation des Flachbands und anderen feldabhängigen Prozessen der Exzitonengenerierung und -trennung sowie Ladungsträgerextraktion. Zudem zeigen die Ergebnisse eine mögliche Bandverbiegung am ITO, wenn die Proben in Durchlassrichtung vorgespannt werden. Diese kombinierte Studie aus Simulation und Experiment bietet interessante Einsichten für die Verbesserung der Effizienz von Photodetektoren. Zudem eröffnet es Möglichkeiten deren Design und Optimierung für Anwendungen anzupassen, welche von den typischen Dünnschicht-Applikationen abweichen. Ein Beispiel hierfür ist die Röntgendetektion, welche aufgrund des allgemein niedrigen Wirkungsquerschnitts der hochenergetischen ionisierenden Strahlung dicke Schichten von mehreren Hundert μm benötigt.

6. Berechnungen und Simulationen zur Röntgendetektion

6.1. Kurzfassung

In der medizinischen Bildgebung wie Radiologie, Mammographie und Computertomographie wird typischerweise mit einem Bremsstrahlenspektrum gearbeitet. Dabei gibt es selbstverständlich Normen, wie die Dosis berechnet wird, die dem Patienten zugeführt wird²². Dies geschieht über die Bezeichnung des Luft KERMA (engl.: *Kinetic Energy Released in Matter*), dessen SI-Einheit das Gray ist, und somit angibt, wie viel Joule pro Kilogramm Luft absorbiert wird. Auf den ersten Blick ist es erst einmal verwunderlich, was 1 kg Luft mit dem menschliche Körper zu tun hat. Zudem gibt man nicht die Energie der Strahlung sondern nur die absorbierte Energie in der Materie an. In diesem Kapitel wird über einfache Berechnungen und Simulationen gezeigt, wie man mit diesem Luft-KERMA arbeiten kann, welche Auswirkung eine Filterung der Röntgenstrahlung für das Bremsstrahlenspektrum und somit für den Patienten und Detektor ergibt. Es wird ein Vergleich angestellt zwischen den Absorbern aus dem Stand der Technik und ein Bezug zwischen den gemessenen und berechneten Daten, welche sehr gut zueinander passen, hergestellt.

6.2. Ergebnisse

Die entsprechenden Absorptionsspektren der heute gängigen Absorber Caesiumjodid (CsI), amorphes Selen (aSe) und Gadoliniumoxysulfid (GOS) sowie des Referenzmaterials Luft werden im Folgenden präsentiert. Die Berechnungen erfolgten unter Verwendung der Datenbanken vom *National Institute of Standards and Technology*[†]. Die Bremsstrahlungsspektren wurden mit dem Programm *Simulation of X-ray Spectra* der Siemens AG simuliert[‡]. Das Siemens Programm bezieht sich auf die Arbeiten von Boone et al.^{72,73,74}. Mit diesen Daten wird eine Verbindung zwischen den gemessenen Ergebnissen der Absorption und Elektron-Loch Paar Generierungsenergie, welche aus den Sensitivitätsdaten in Kapitel 7 berechnet sind, und den simulierten

[†] <http://www.nist.gov/>

[‡] <http://www.oem-products.siemens.com/x-ray-spectra-simulation>

Ergebnissen hergestellt. Zudem kann die benötigte Schichtdicke berechnet werden, um die für medizinische Anwendungen erforderliche Absorption zu erreichen.

In Abbildung 6-1a) sind diverse Emissionsspektren einer Wolframanode bei $1 \text{ Gy}_{\text{air}}$ als Photonen pro Fläche über der Energie geplottet. Die Beschleunigungsspannung von 70 kV entspricht einer radiologischen Anwendung. Im Vergleich dazu ist ein typisches Spektrum der Mammographie bei 30 kV und 2.5 mm Aluminiumfilterung (Al) gezeigt. Betrachtet man die unterschiedlichen Filterungen der 70 kV Spannung, erkennt man eine Verschiebung des Maximums zu höheren Energien bei stärkerer Filterung. Ebenso nimmt die Fläche unterhalb der Kurve und somit die Energie der Strahlung zu. Die Energie der Strahlung mit 30 kV Beschleunigungsspannung und 2.5 mm Al ist im Vergleich niedriger als bei den 70 kV Spektren. In Abbildung 6-1b) ist der Absorptions- oder Abschwächungskoeffizient μ gegenüber der Energie der Röntgenstrahlung dargestellt. Trockene Luft nahe dem Meeresspiegel (NN) zeigt die geringste Absorption, welche stetig von $10^{-3} \mu\text{m}^{-1}$ bei 8 keV auf wenige $10^{-5} \mu\text{m}^{-1}$ bei 80 keV absinkt. Eine relativ hohe Absorption zeigt aSe für Energien $<30 \text{ kV}$ mit einer Absorptionskante bei 12 keV, welche nur von GOS übertroffen wird, welches zudem die höchste Absorption für hochenergetische Strahlung ab der Absorptionskante bei 50 keV aufweist. CsI zeigt aufgrund der Absorptionskante bei 33 keV zwischen 33 und 50 keV die höchste Absorption. In Abbildung 6-1c) ist die Absorption eines 70 kV Bremsstrahlenspektrums mit 2.5 mm Al über die Schichtdicke gezeigt. CsI zeigt die stärkste Abschwächung und erreicht bei ca. $450 \mu\text{m}$ eine Absorption von 90%. Bei diesem Röntgenspektrum hat aSe eine relativ schwache Absorption und erreicht bei $450 \mu\text{m}$ lediglich eine Absorption von ca. 60%. Im Vergleich zu den Materialien aus dem Stand der Technik zeigen die hybriden Schichten je nach Volumenanteil unterschiedliche Absorptionen. Die Absorption der Organik wird hierbei nicht berücksichtigt. Während die 25% GOS:Tb Schicht noch eine schlechtere Absorption als aSe aufweist, übertrifft die der 50% Schicht diese und die 80% Schicht erreicht eine 90% Absorption bei ca. $750 \mu\text{m}$.

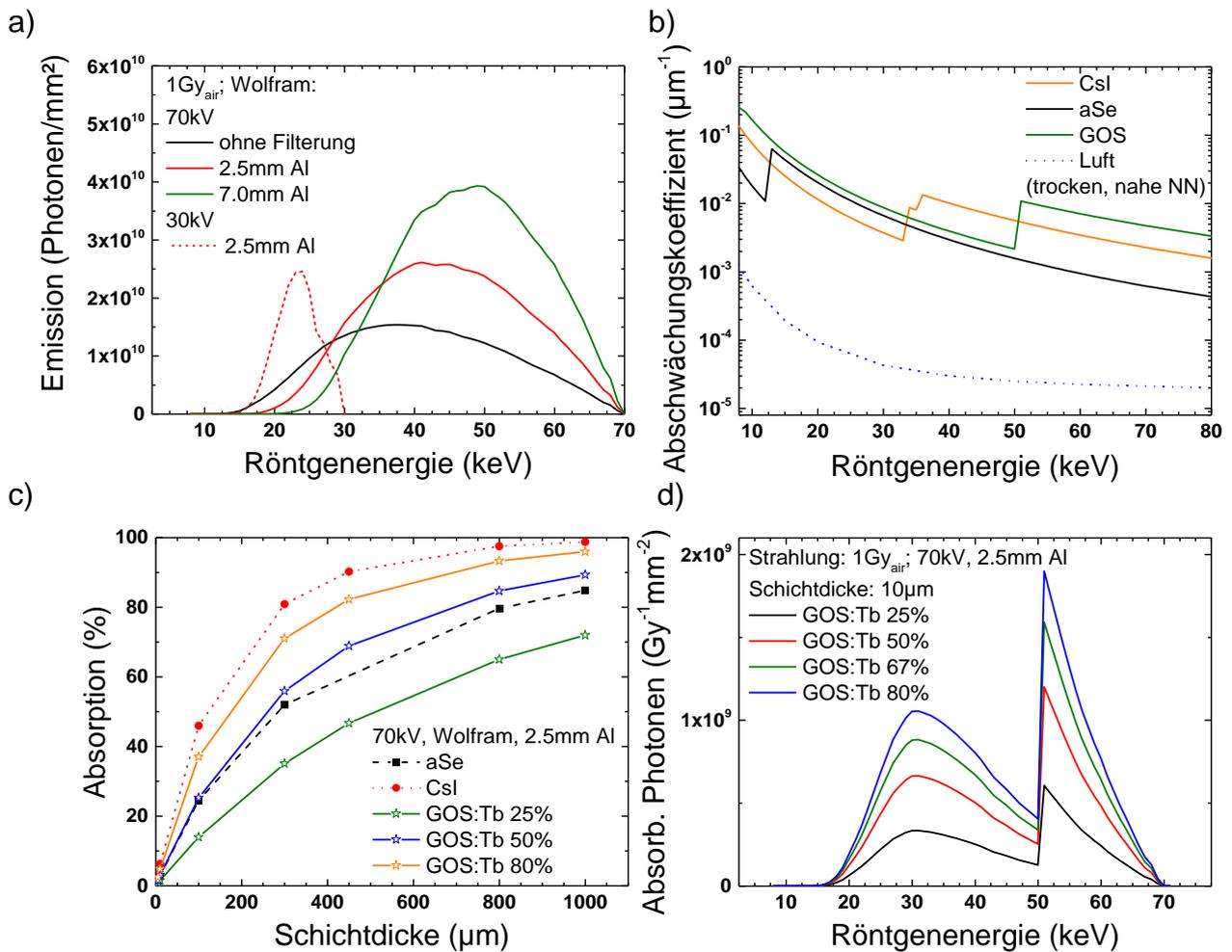


Abbildung 6-1: a) zeigt typische Bremsstrahlungsspektren einer Wolframanode der medizinischen Bildgebung mit 30 kV und 2.5 mm Aluminium Filterung (Mammographie) und 70 kV (Radiologie) ohne sowie mit 2.5 und 7.0 mm Aluminium Filterung^{72,73,74}. In b) sind die Abschwächungskoeffizienten typischer Materialien des Standes der Technik, darunter CsI (Radiologie), aSe (Mammographie) und GOS (CT) sowie von trockener Luft nahe NN, was als Referenzabsorber gilt, gezeigt. Die Berechnung beruhen auf den Daten gegeben in Tabelle 6-1^{43,§,**}. c) zeigt die Absorption gegenüber der Schichtdicke der typischen Absorbermaterialien bei einem Röntgenspektrum einer Wolframanode bei 70 kV und 2.5 mm Al Filterung. d) stellt die absorbierte Photonen eines Spektrums mit 1 Gy_{air}, 70 kV und 2.5mm Al Filterung einer Wolframanode in einer 10 μm hybriden Schicht mit unterschiedlichen Füllgraden an GOS:Tb dar.

[§] <http://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/chap2.html>

^{**} <http://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/tab2.html>

Das Integral des Produktes aus der Emission eines Röntgenspektrums mit 70 kV und 2.5 mm Al-Filterung und dem Absorptionskoeffizienten¹ für GOS ergibt für eine 10 µm Schicht die absorbierten Photonen für hybride Schichten unterschiedlicher Füllgrade (Abbildung 6-1d). Wiederum ist die geringe Absorption der Organik nicht berücksichtigt. Mit höherem Füllgrad nimmt die Absorption zu. Die Absorptionskante bei 50 keV ist klar zu erkennen.

Material	Dichte ρ (g/cm ³)	Komposition		Typ und Verwendung
		Element und Kernladungszahl Z	Massenanteil (%)	
Luft (Nahe NN, trocken)	1.205*10 ⁻³	C: 6 N: 7 O: 8 Ar: 18	0.0124 75.5 23.2 1.28	Referenzmaterial zur Definition der Dosis (Air KERMA)
GOS (Gd ₂ O ₂ S)	7.44	O: 8 S: 16 Gd: 64	8.45 8.47 83.1	pulverförmiger Szintillator; Radiologie, Computertomographie
CsI	4.51	I: 53 Cs: 55	48.8 51.2	Nadelförmig strukturierter Szintillator; Radiologie
aSe	4.5	Se: 34	100	Halbleiter; Mammographie

Tabelle 6-1: Aufgelistet sind die wichtigsten Materialien zur Röntgenabsorption in der medizinischen Radiologie. Angegeben sind die zugehörigen Dichten und die Kernladungszahl Z der Elemente mit dem prozentualen Massenanteil der einzelnen Komponenten und deren Verwendung^{43,§,**}. Als Referenz wird Luft verwendet.

Die Werte der Absorption und des Absorptionskoeffizienten wurden anhand den Daten in Tabelle 6-1 berechnet. Trockene Luft nahe dem Meeresspiegel ist das Referenzmaterial und zeichnet sich durch die geringe Dichte aus. Sie setzt sich zusammen aus den Elementen Kohlenstoff (C; Z=6) und Argon (Ar; Z=18) mit geringem Massenanteilen von 0.0124 und 1.28% sowie Stickstoff (N; Z=7) mit dem größten Massenanteil von 75.5% und Sauerstoff (O; Z=8) mit 23% Massenanteil. Als pulverförmiger Szintillator wird GOS in indirekten Konvertern der Radiologie und Computertomographie verwendet¹³. Es weist sich durch die hohe Dichte von 7.44 g/cm³ sowie dem hohen Massenanteil von 83% an Gadolinium mit hoher Kernladungszahl (Gd; Z=64) aus. Den restlichen Massenanteil teilen sich Sauerstoff und Schwefel (S; Z=16) mit jeweils rund 8.5%. CsI ist ein typischer Szintillator für

indirekte Konversion und weist sich durch seine wellenleiterartige nadelförmige Struktur aus. Es hat eine Dichte von 4.51 g/cm^3 und die Komposition setzt sich aus Jod (I; $Z=53$) mit einem Massenanteil von 48.8% und Cäsium (Cs; $Z=55$) mit einem Massenanteil von 51.2% zusammen. Als typischer direkter Konverter gilt der Halbleiter aSe (Se: $Z=34$) mit einer Dichte von 4.5 g/cm^3 .

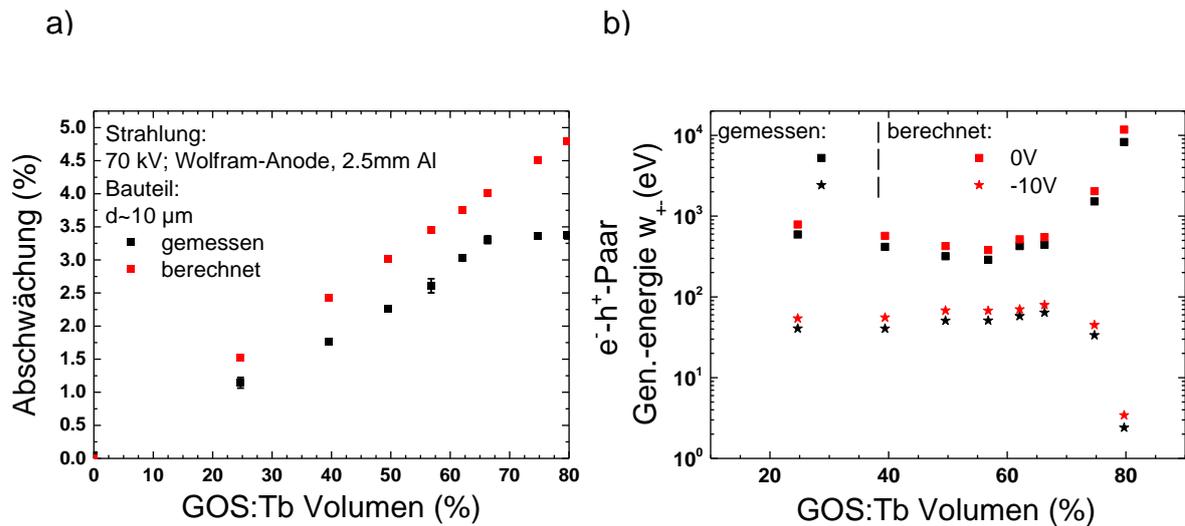


Abbildung 6-2: In a) ist der Vergleich der gemessenen und berechneten Abschwächung in einer $10 \mu\text{m}$ dicken hybriden Schicht von Röntgenstrahlen eines 70 kV Bremsstrahlenspektrums einer Wolframanode mit 2.5 mm Aluminium gezeigt. b) zeigt den Vergleich der gemessenen und berechneten Elektron-Loch-Paar Generierungsenergie im photovoltaischen Modus (0 V) und bei -10 V.

Abbildung 6-2a) zeigt die gemessene Abschwächung der Proben mit $\sim 10 \mu\text{m}$ Schichtdicke und die berechnete Abschwächung einer $10 \mu\text{m}$ Probe, wiederum ohne Berücksichtigung der Absorption in der Organik, bei einem Bremsstrahlenspektrum von 70 kV und Filterung mit 2.5 mm Al. Die gemessene Absorption ist geringer, abgesehen von 0% GOS:Tb Volumen, als die berechnete und die Differenz nimmt mit steigendem GOS:Tb Anteil zu. Die gemessene Absorption sättigt ab einem GOS:Tb Anteil von 65%. In Abbildung 6-2b) ist die anhand der absorbierten Energie E_A in der hybriden Schicht berechnete Elektron-Loch-Paar Generierungsenergie $w_{\pm} \propto E_A$ bei 0 und -10V jeweils mit gemessener und berechneter Absorption, welche gemäß der folgenden Formel berechnet ist:

$$W_{\pm} = \frac{E_A}{S} = \frac{\int E_X \cdot \alpha_{HPD} dE}{\frac{\int I_{X\text{-ray}}(t) - I_{\text{dark, LB}} dt}{e \cdot D \cdot A}}$$

wobei sich die absorbierte Energie E_A aus dem Integral über dem Energiespektrum aus der Multiplikation der Emission der Röntgenröhre E_X , siehe Abbildung 6-1a) und der

Absorption der Photodiode α_{HPD} , gemäß dem Absorptionskoeffizienten in Abbildung 6-1b) sowie der äquivalenten GOS:Tb Schichtdicke bzw. der gemessenen Absorption heraus ergibt. Die absorbierte Energie E_A ist somit das Integral der absorbierten Photonen über die Energie des Bremsspektrums in Abbildung 6-1d). Die Berechnung der Röntgensensitivität S erfolgt über die Integration des Stromsignals mit $I_{X\text{-ray}}$ dem Strom unter Röntgenbeleuchtung und $I_{\text{dark, LB}}$ dem Diodenstrom im Dunkeln bzw. bei eingestrahlttem Lichtbias, e der Elementarladung, D der Strahlendosis und A der aktiven Fläche des Bauteils. Die gemessenen Werte der Röntgensensitivität S werden im folgenden Kapitel 7 gezeigt.

Gemäß der geringeren gemessenen absorbierten Energie führt dies zu einer leicht geringeren gemessenen verglichen zur berechneten Elektron-Loch-Paar Generierungsenergie w_{\pm} .

6.3. Diskussion

Wie in den Emissionsspektren ersichtlich wird, ist die Definition der Dosis über die deponierte Energie in 1 kg Luft nicht sofort zugänglich und einleuchtend. Für 1 Gy_{air} zeigen sich je nach Beschleunigungsspannung und Filterung unterschiedliche Energien der Strahlung. Dadurch, dass niederenergetische Strahlung in Luft stärker absorbiert wird (siehe Abbildung 6-1b), sinkt die Energie der Strahlung bei gleicher angegebener Dosis. Daraus folgt natürlich auch, je härter die Strahlung, was durch stärkere Filterung erzeugt wird, desto geringer die Absorption und höher die Energie des Spektrums. Somit muss man sehr vorsichtig sein, wenn man die Sensitivität bei einer bestimmten Dosis von verschiedenen Detektoren vergleicht, da man stets auf Beschleunigungsspannung und Filterung achten muss. Betrachtet man Abbildung 6-1b) und c) wird klar, warum sich die Röntgendetektoren bisher in die direkten aSe Konverter für Mammographie und indirekte CsI Konverter aufgeteilt hat. Der Vorteil der direkten Konversion bezüglich der Auflösung und des höheren Absorptionskoeffizient μ für Strahlung <30 keV im Vergleich zu CsI spricht für sich⁹⁶. Ebenso spricht die höhere Absorption für die typische radiologische Strahlung (70 kV; 2.5 mm Al) für CsI. Typische Schichtdicken für CsI sind 300 μm , die Szintillatorschichten werden allerdings auch schon mit Dicken über 800 μm produziert^{13,17,,75}. Das aSe würde für eine 80-prozentige Absorption eine Schichtdicke von nahezu 1 mm benötigen. Dies, in Kombination mit den benötigten hohen Feldern von 30 V/ μm , macht aSe zu einem unattraktiven Kandidaten für die allgemeine

Radiographie⁷⁶. Eine hybride Schicht mit GOS:Tb kann in beiden Applikationen Vorteile vorweisen. Es zeigt einen höheren Absorptionskoeffizient im aSe typischen Regime <30 kV. Im Vergleich zu CsI wird bei 70 kV und 2.5 mm Al weniger absorbiert, weist aber den Vorteil der quasi-direkten Absorption auf, wie im Kapitel 10 diskutiert wird. Verschiebt man das Maximum zu höheren Energien durch stärkere Aufhärtung (70 kV; 7 mm Al), passt das Röntgenspektrum besser zum Absorptionsspektrum des GOS. Es absorbiert sehr stark ab einer Energie >50 keV und wird deshalb auch bevorzugt in der Computertomographie (CT) verwendet⁷⁷. In der CT sind die typischen Beschleunigungsspannungen zwischen 80 und 140 kV abhängig von den körperlichen Ausmaßen⁷⁸. In Abbildung 6-1d) ist das absorbierte Spektrum der Photonen bei einer typischen Strahlung von 70 kV und 2.5 mm Al in einer hybriden Schicht dargestellt. Es ist somit ein Produkt des Röntgenspektrums in Abbildung 6-1a) mit der Absorption für die berechneten Schichtdicke des GOS:Tb in einer hybriden Schicht. Da die Absorption von der Organik nicht berücksichtigt wird, stellt eine hybride Schicht mit 10 µm und 50% Füllgrad eine äquivalente reine 5 µm GOS:Tb Schicht dar. Der Graph zeigt die charakteristische Absorptionskante bei 50 keV. Mit steigendem Füllgrad nimmt die Absorption und somit auch die absorbierte Energie E_A in der hybriden Schicht zu, hier gezeigt von 25% bis 80%. Welchen Gesamtanteil dies ausmacht, ist in Abbildung 6-2a) dargestellt. Die berechnete Absorption für 10 µm Schichten steigt von 0% bei einem 0 prozentigem Füllgrad, äquivalent zu einer Schichtdicke von 0 µm GOS:Tb bis 4.8% Abschwächung bei 80% Füllgrad an. Wie erwähnt folgt die Absorption dem Lambert-Beer'schen Gesetz, dass sie dennoch linear erscheint und nicht exponentiell, wie in Abbildung 6-1c), ist dem kleinen Betrachtungsbereich von <10 µm äquivalenter Schichtdicke geschuldet. Bei 0% Füllgrad ist die gemessene Absorption minimal höher als die berechnete, da die berechnete, wie eben erklärt, 0% Absorption hat und die gemessene Absorption die Absorption der Organik berücksichtigt. Es wird ersichtlich, dass die Annahme, keine Absorption in der Organik zu haben, eine gute Näherung ist. Die gemessene Absorption der hybriden Schichten ist immer niedriger, als die berechnete. Eine einfache Erklärung dafür ist, dass bei der Sprühbeschichtung die Suspension, auf die sich der angegebene Füllgrad bezieht, nicht eins zu eins in die Schicht übergeht. Wie im Kapitel 3.1 erklärt wird, sinkt die Haftwahrscheinlichkeit mit zunehmenden GOS:Tb Anteil in der Schicht. Deswegen nimmt die Differenz zwischen gemessener und berechneter Absorption mit dem Füllgrad zu. Für die beiden höchsten Füllgrade ist eine Sättigung der Absorption zu beobachten. Dies kann mit dem eben erwähnten Einfluss der Sprühbeschichtung bei der höchsten Packungsdichte zu tun haben. Der zunehmend geringere Anteil an Organik reicht nicht mehr aus, um die Hohlräume zwischen den Partikeln zu füllen. In dieser 10 µm Schicht ist somit ein gewisser Anteil an Luft/Hohlräumen, dadurch nimmt die effektive Schichtdicke ab. Die Unterschiede in der gemessenen und berechneten Absorption haben direkten Einfluss

auf die Elektron-Loch-Paar Generierungsenergie in Abbildung 6-2b). Die geringere gemessene Absorption wirkt sich demnach positiv auf die Generierungsenergie $w_{\pm} = \frac{EA}{S}$ aus, da die Sensitivität dieselbe bleibt. Bei 0 V zeigt sich der Goldene Füllfaktor von ca. 60% GOS:Tb Anteil wieder, welcher, wie im Kapitel 7 besprochen, den besten Kompromiss zwischen Röntgenabsorption und -konversion darstellt. Für -10 V hat man eine relativ homogene Verteilung, abgesehen von den höchsten Füllgraden, welche durch den photoleitenden Verstärkungsmechanismus dominiert sind. Nimmt man sich einen mittleren Füllgrad heraus, wie z.B. die 50% Schicht bei -10 V, ergibt dies einen berechneten Wert von 67 eV und einen gemessenen von 52 eV. Ein perfektes hybrides System kann eine Generierungsenergie von ca. 20 eV erreichen. Dieser Wert lässt sich anhand der internen Quanteneffizienz (IQE) der Organik von 85% und der Emissionseffizienz φ des GOS:Tb von 60 Photonen/keV in der Formel $w_{\pm} = \frac{EA}{S} = \frac{1}{IQE \cdot \varphi}$ berechnen^{41,94}. Der Unterschied zum gemessenen Wert kann nicht auf genau auf einen der beiden Parameter zurück geführt werden, da sie unzugänglich sind. Es ist jedoch bekannt, dass die Partikelgröße des GOS:Tb eine entscheidende Rolle spielt. Die 1.8 μm der Partikel sind nicht ausreichend um die röntgenerzeugten Elektronen vollständig zu thermalisieren⁹⁴. Die absorbierte Energie in den Szintillatoren wird also nicht vollständig in Licht umgewandelt. Zudem kann die IQE nicht unabhängig bestimmt werden. Es zeigt allerdings das Potenzial eines solchen Systems. Dies gilt umso mehr, als dass selbst die gemessenen Werte vergleichbar zu denen eines aSe Detektors sind⁷⁹.

6.4. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde gezeigt, wie mithilfe von vorhandenen Daten und Simulationen die gemessenen Werte sehr genau eingeordnet werden können. Die Unterschiede zeigen sich hier in der Absorption und der daraus resultierenden Elektron-Loch-Paar Generierungsenergie. Dieser Unterschied ist durch die Sprühbeschichtung erklärbar, da die Suspension nicht eins zu eins in die Schicht übergeht und mit Verlust hauptsächlich von Szintillatorpartikeln einhergeht. Durch die Simulationen können passende Applikationen identifiziert werden und die Randbedingungen, wie z.B. das benötigte Spektrum und die nötige Absorptionslänge abgeschätzt werden. Der Vergleich mit anderen Materialien, insbesondere den Materialien aus dem Stand der Technik, ist möglich und aufschlussreich, um Vergleiche anzustellen. Ebenso konnte

gezeigt werden, wie wichtig eine genaue Definition der Dosis und des zugehörigen Spektrums ist.

7. Röntgendetektion mit hybriden Photodioden unterschiedlicher Füllgrade und Schichtdicken

7.1. Kurzfassung

Dieses Kapitel behandelt die Untersuchung der hybriden Röntgendetektoren bezüglich des Füllgrads mit anorganischen GOS:Tb-Partikeln in der hybriden Schicht. Das Konzept beinhaltet die Röntgenabsorption im Szintillator, die Energieabgabe der Szintillatoren durch Emission von Photonen im sichtbaren Spektrum, die anschließende Absorption dieser szintillierten Photonen, sowie die Ladungsträgergenerierung in der organischen Matrix. Die Proben werden anhand ihrer Strom-Spannungskennlinien und Sensitivität charakterisiert sowie die auftretenden Photoleitungsphänomene diskutiert. Dabei kann ein „goldener Füllfaktor“ identifiziert werden, welcher das beste Verhältnis aus Organik und Anorganik repräsentiert. Dieser wird verwendet um den Einfluss der Schichtdicke auf die opto-elektronischen Eigenschaften der hybriden Proben zu bestimmen. Diese Schichtdickenserie beinhaltet Schichten von bis zu 62 μm . Solch dicke Schichten benötigen eine spezielle Trocknung, welche mit einem eigens dafür installiertem Hochvakuumofen erreicht wird. Die Röntgenantwort der Proben wird anhand der Sensitivität und Fallzeit des elektrischen Signals in Abhängigkeit der Probenspannung, Dosisrate und Pulsdauer beurteilt.

7.2. Probengeometrie

Abbildung 7-1 stellt den schematischen Aufbau der Röntgendiode dar. Die untere Elektrode besteht aus Indiumzinnoxid (ITO) mit einer Diodenfläche von 1 cm^2 . Der Topkontakt besteht aus Aluminium. Auf dem ITO befindet sich eine 0.5 μm dicke P3HT Zwischenschicht. Die röntgenaktive Schicht besteht aus P3HT und PCBM im Verhältnis 1:1 mit variierendem Anteil von GOS:Tb von 1:1:x ($x=0\dots48$).

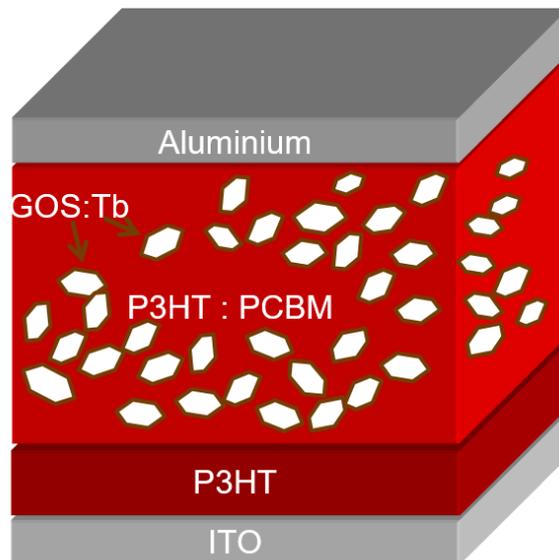


Abbildung 7-1: Gezeigt ist die schematische Darstellung des Diodenaufbaus. Die untere Elektrode besteht aus ITO, die Zwischenschicht aus P3HT. Darüber befindet sich die hybride Schicht mit einer BHJ aus P3HT:PCBM, sowie GOS:Tb Szintillatorpartikeln. Die Topelektrode besteht aus Aluminium.

Die entsprechenden Füllgrade von 0 bis 80 % zuzüglich der organischen Schalendicke in einem Kern-Schalenmodell sind in der Tabelle 7-1 aufgelistet. Die berechnete Schalendicke reicht von 534 nm bei einem Verhältnis von 1:1:4 bis 71 nm bei einem Verhältnis von 1:1:48. Der durchschnittliche Partikeldurchmesser der Szintillatoren, welche als Kerne angesehen werden, bleibt konstant bei 1.8 μm . Für die Schichtdickenserie wurde das Verhältnis 1:1:16 gewählt, was, wie später diskutiert wird, ein Verhältnis nahe dem goldenen Füllfaktor darstellt.

Gewichts- verhältnis (1:1:x)	Füllgrad (vol.%)	Durchschnittliche Partikelgröße (μm)	Organik-Schale (nm)
0	0	-	-
4	25	1.8	534
8	40	1.8	326
12	50	1.8	237
16	57	1.8	187
20	62	1.8	155
24	66	1.8	132
36	75	1.8	92
48	80	1.8	71

Tabelle 7-1: Die erste Spalte zeigt das eingewogene Verhältnis zwischen der Organik, bestehend aus gleichen Teilen P3HT und PCBM (1:1), und der Anorganik, bestehend aus szintillierenden GOS:Tb Partikeln von 0 bis 48 Teilen. Daraus resultiert der in der 2. Spalte gezeigte Füllgrad an Anorganik, welchen die hybride Schicht in Volumenprozent beinhaltet. In einem Kern-Schalen-Modell lässt sich bei einem gleichbleibenden durchschnittlichen Partikeldurchmesser von 1.8 μm (Kern) eine Schalendicke aus Organik bestimmen, dargestellt in der letzten Spalte.

7.3. Ergebnisse

Aus der optischen Perspektive ist das optimale Volumenverhältnis zwischen Szintillator und BHJ abhängig von der szintillierten Emission und den Absorptionseigenschaften der BHJ. Die dominierende grüne Emission von angeregtem GOS:Tb hat eine große Überlappung mit den Absorptionsspektren von P3HT:PCBM (siehe Kapitel 10) ⁴⁶. Die Eindringtiefe der Hauptemissionswellenlänge bei 545 nm beträgt 130 nm (siehe Kapitel 5). Ein Kern-Schale-Modell, das einen mittleren Durchmesser der GOS:Tb-Partikel von 1.8 μm und eine Schalendicke gleich der Eindringtiefe annimmt, sagt ein ideales Volumen von GOS:Tb in der hybriden BHJ von 67 vol.% voraus. Partikelgehalte unterhalb dieses "goldenen Füllfaktors" sind limitiert durch eine geringere Röntgenabsorption und Erzeugung von sichtbaren Photonen, während größere Partikelkonzentrationen beeinträchtigend sind durch mangelhafte Ladungsträgererzeugung und -transport sowie deren Extraktion. Im Folgenden werden Dioden mit unterschiedlichen Volumina an GOS:Tb Partikeln von 0 bis 80% diskutiert.

Zudem wird eine Schichtdickenserie von bis zu 62 μm , welche ein Verhältnis nahe dem goldenen Füllfaktor aufweist, behandelt.

In Abbildung 7-2a) ist die JV- bzw. JE-Charakteristik der Proben mit variierendem Füllgrad dargestellt. In Sperrrichtung weisen die Proben von 0% bis 75% ähnliche Stromdichten auf, jeweils in der Größenordnung von 10^{-5} mA/cm² bis zu der Probenspannung von -10 V. Die Probe mit dem höchsten Füllgrad von 80% ist ca. eine Größenordnung höher bei 10^{-4} mA/cm². In Durchlassrichtung zeigt die Referenzprobe mit 0% die höchste Stromdichte von knapp 10^{-1} mA/cm². Proben mit niedrigem Füllgrad haben den geringsten Vorwärtsstrom bei 10^{-4} mA/cm². Für höhere Füllgrade geht der Trend in Richtung höhere Stromdichten, ähnlich der Referenzprobe. Die Proben mit einem Füllgrad von 75% weisen somit die größte Rektifikation auf. Abbildung 7-2b) zeigt die Sensitivität der Proben in Abhängigkeit des Füllgrads bei unterschiedlichen Spannungen. Im photovoltaischen Modus (0 V) zeigt sich ein Maximum der Sensitivität bei ca. 60% Füllgrad. Bei einer Erhöhung der externen Spannung steigt die Sensitivität an. Für die Proben mit einem hohen Füllgrad von 80% zeigt sich bei hohen Spannungen von -5 und -10 V ein starker Anstieg der Sensitivität.

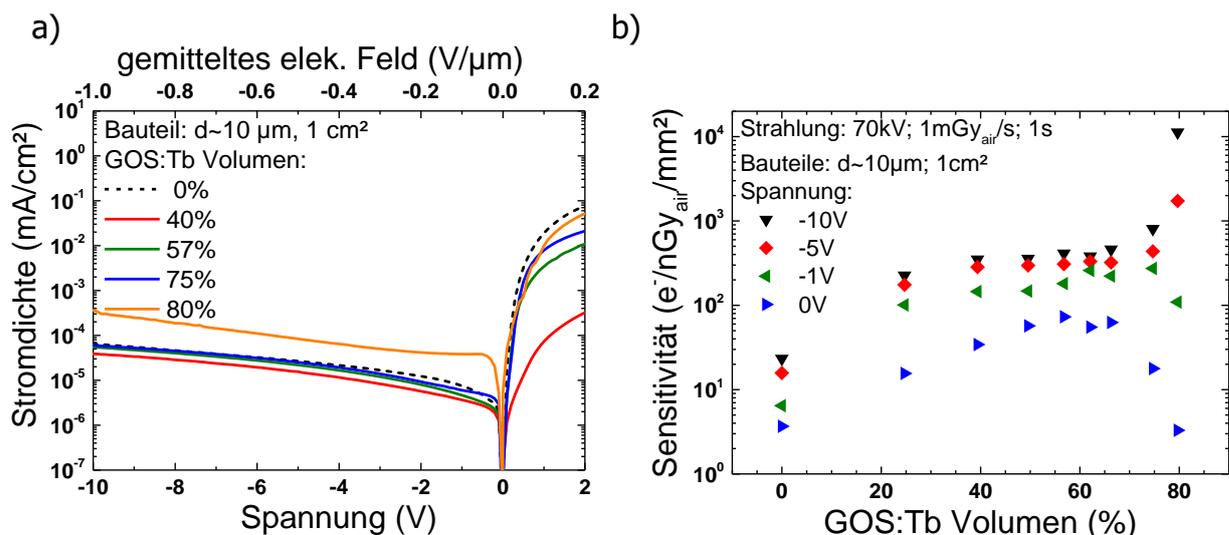


Abbildung 7-2: a) JV bzw. JE Charakteristik der Proben mit unterschiedlichem Füllgrad. Die Proben weisen ähnliche Rektifikationen auf; die Proben mit 40% GOS:Tb bilden eine Ausnahme. Die Dunkelströme in Sperrrichtung ähneln sich und sind bei 10^{-5} mA/cm² ausgenommen der 80%-Diode. b) Die Sensitivität bei unterschiedlichen Spannungen ist über das GOS:Tb Volumen in der Probe dargestellt. Bei 0V zeigt sich der „goldene Füllfaktor“ um 60%. Für hohe Spannungen erkennt man einen sehr starken Anstieg bei Proben mit hohem Füllgrad, welcher mit einem photoleitenden Verstärkungsmechanismus begründet ist.

In Abbildung 7-3 sind die Hell-Dunkel-Diodenkennlinien für die Proben mit den Extremfällen 0% Füllgrad in a) sowie 80% in b) geplottet. Die 0% Probe zeigt einen Anstieg der Lichtantwort auf grünes Licht mit der Wellenlänge 532 nm um ca. 3

Größenordnungen gegenüber dem Dunkelsignal in Sperrrichtung. Im Vergleich dazu zeigt die 80% Probe eine um 1-2 Größenordnungen geringere Lichtantwort auf grünes Licht. Zudem ist bei der hybriden Probe eine klare Antwort auf die Röntgenstrahlung zu beobachten. In beiden Fällen ist die photoleitende Eigenschaft der relativ dicken Proben sowohl in Durchlassrichtung als auch in Sperrrichtung anhand des höheren Lichtstroms im Vergleich zum Dunkelstrom an der zunehmenden Lichtantwort in Abbildung 7-3 zu erkennen.

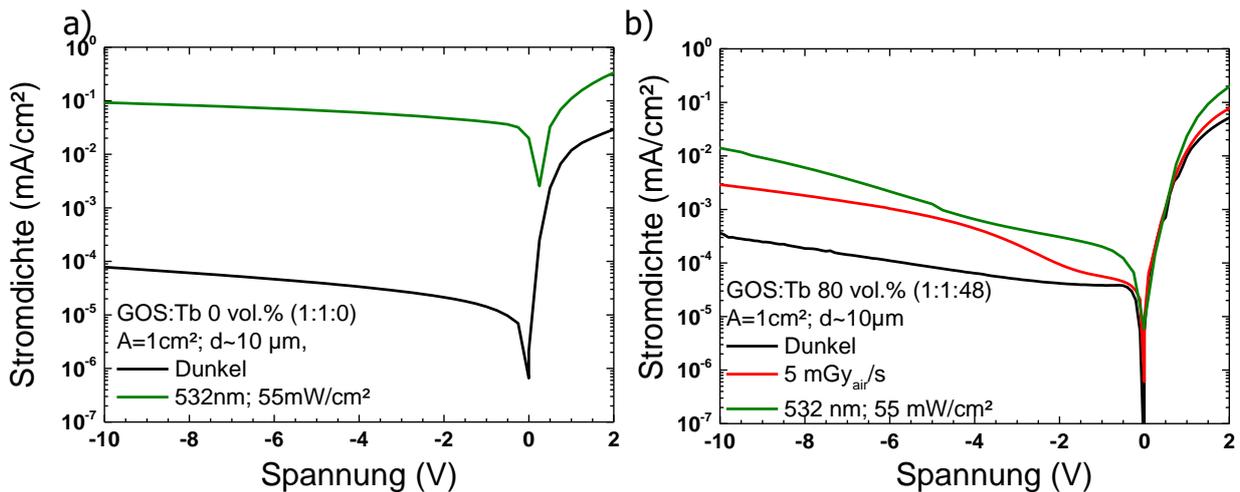


Abbildung 7-3: Diodenkennlinien unter Beleuchtung mit grünem Licht bzw. Röntgenstrahlung und zum Vergleich im Dunkeln. Alle Proben zeigen sowohl Diodenverhalten als auch photoleitende Eigenschaften. Dies ist hier anhand der 0% Probe in a) sowie anhand der 80% Probe in b) dargestellt. Charakteristisch dafür ist die deutliche Lichtantwort in Durchlassspannung.

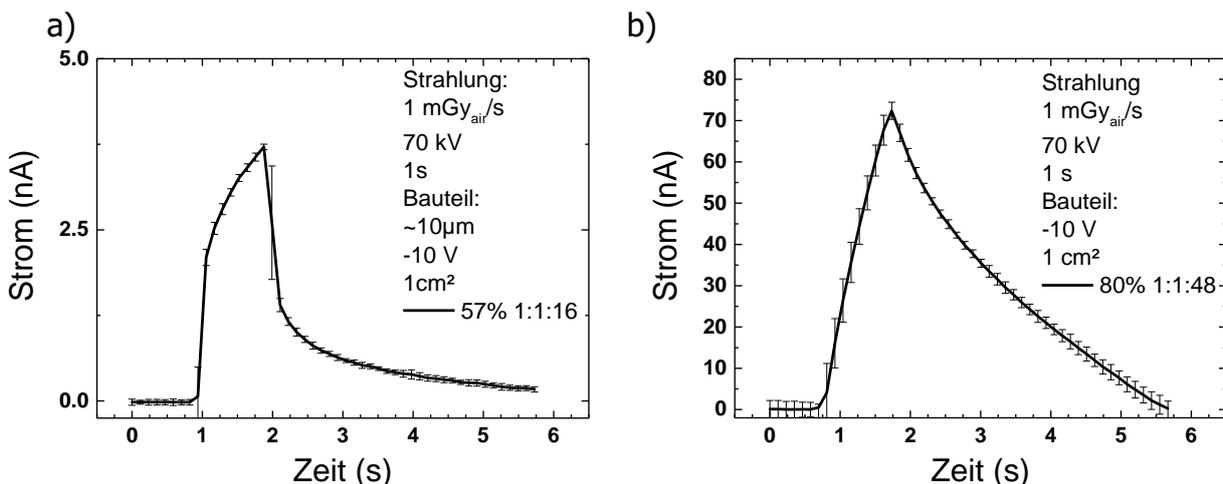


Abbildung 7-4: Gezeigt ist der Vergleich der Pulsformen der Proben mit 57% Füllgrad in a) sowie 80% Füllgrad in b). Obwohl beide Proben keine Sättigung erreichen und eine Photoleitung stattfindet, ist sie in GOS:Tb-reichen Proben stärker ausgeprägt. Dies führt zu einer hohen Sensitivität und zu langsamen Antworten. Begründet ist dies in einem durch Fallenzustände induzierten photoleitenden Verstärkungsmechanismus⁸⁰.

Die Antworten der Dioden auf einen Röntgenpuls sind an zwei Beispielen in Abbildung 7-4 aufgezeigt. Um eine bessere Vergleichbarkeit zu erreichen, wurde der Dunkelstrom subtrahiert. Der Fehlerbalken resultiert aus der Standardabweichung von 10 Pulsen. Die Probe im linken Graph a) mit 1:1:16 Gewichtsanteil, bzw. 57% Füllgrad, hat in den ersten 200 ms des Pulses einen starken Anstieg. Anschließend nimmt die Steigung dann ab. Das Abklingen nach der Röntgenanregung ist anfangs erneut stark und flacht dann ab. Es werden mehrere Sekunden benötigt, bis das Ausgangsniveau wieder erreicht ist. Das maximale Signal der Probe beträgt ca. 3.8 nA. Im rechten Graph b) der Abbildung 7-4 ist die Antwort der 1:1:48 Probe mit 80% Füllgrad bei gleichen Bedingungen gezeigt. Die Antwort auf den rechteckigen Röntgenpuls ist nahezu linear bis zu dem Maximalwert von ca. 73 nA. Nach der Anregung zeigt sich ein annähernd lineares Abklingen.

In Abbildung 7-5a) sind die Pulsantworten bei 100 ms Anregungsdauer einer Probe mit 57% Füllgrad bei unterschiedlichen Spannungen von 0 V bis -10 V dargestellt. Wie schon zuvor in Abbildung 7-2b) gezeigt wurde, nimmt die Antwort mit höherer Spannung zu. Zudem verbessert sich die Dynamik der Probe mit steigender Probenspannung. Dies ist an der Ankling- und Fallzeit in Abbildung 7-5b) zu sehen, welche aus den Pulsen in a) herausgelesen wurden. Die Anklingzeit ist als die Zeit definiert, welche benötigt wird, um von 10% auf 90% des maximalen Signals zu kommen. Andersherum ist die Fallzeit als die Zeit definiert, welche benötigt wird um von 90% auf 10% des maximalen Signals zu gelangen. Die Fallzeit verkürzt sich von fast 1 s bei 0V auf 250 ms bei -10 V. Die Anklingzeit verkürzt sich von fast 85 ms bei 0V auf ca. 70 ms bei -10 V.

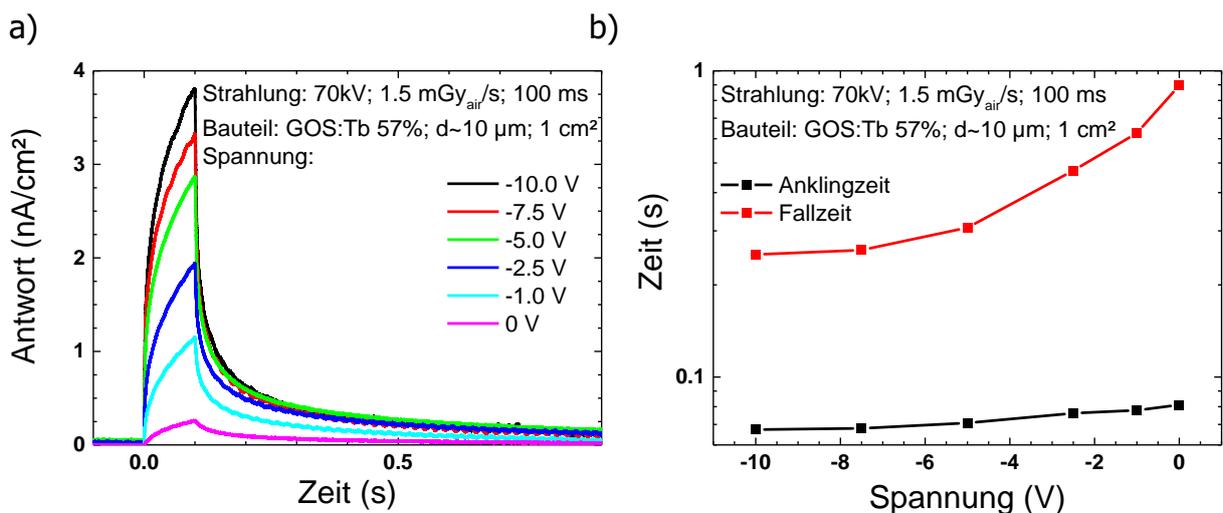


Abbildung 7-5: a) zeigt die Pulsformen der 57% Probe bei 100 ms Pulsen und verschiedenen Spannungen. Höhere Spannungen begünstigen die Stromantwort und verkürzen die Ankling- und Fallzeit, wie in der rechten Grafik b) gezeigt.

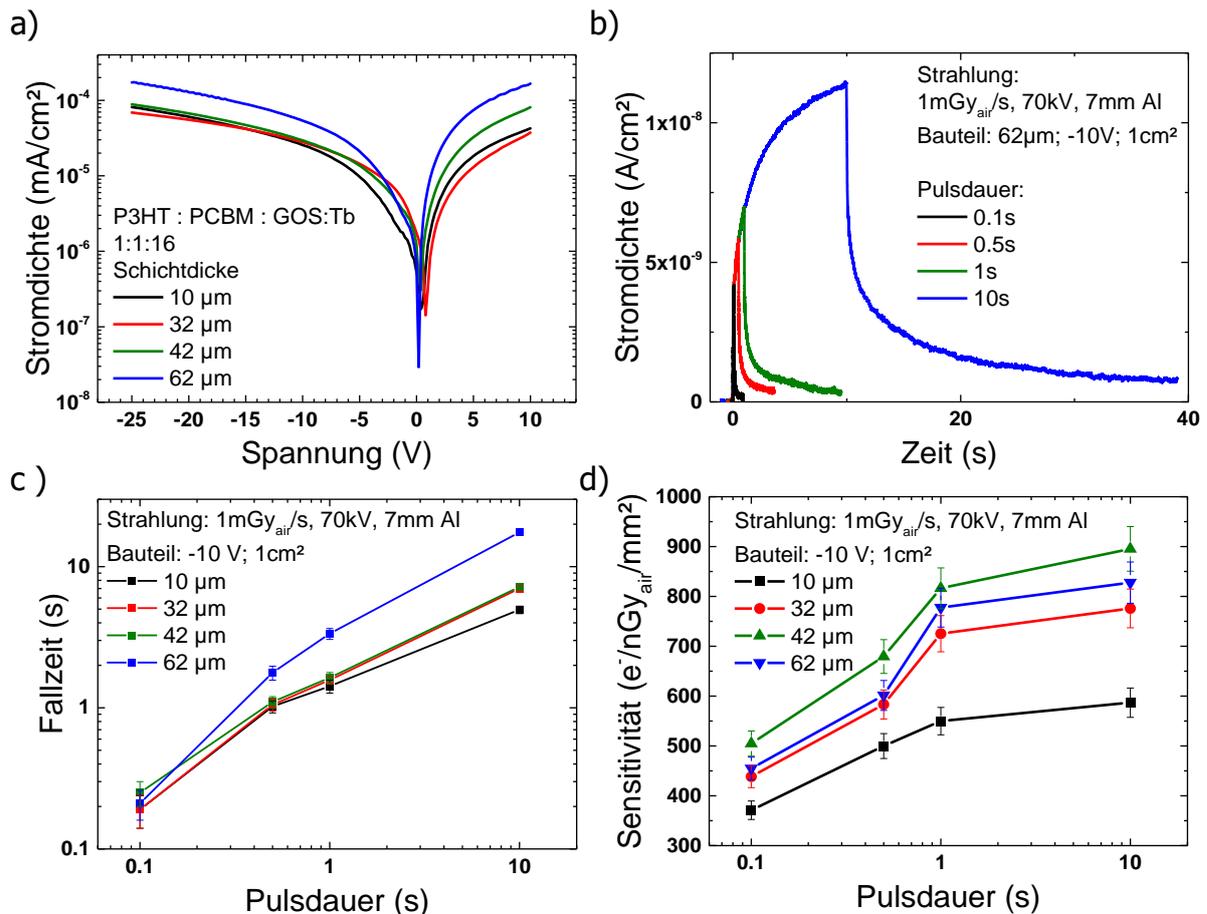


Abbildung 7-6: In a) sind die IV-Kennlinien der Proben mit unterschiedlichen Schichtdicken gezeigt. Die Dunkelströme sind ähnlich bei $10^{-5} \text{mA}/\text{cm}^2$ abgesehen von der 62 μm Schicht, welche vermutlich noch nicht ganz trocken ist. Das Trocknen sorgt für einen Einbruch des Stroms in Durchlassrichtung. Der photoleitende Charakter dominiert. b) zeigt die Pulsformen der 62 μm Probe bei unterschiedlichen Pulsdauern. Selbst nach 10 s sättigen die Proben nicht. c) zeigt die Fallzeiten der Proben mit unterschiedlicher Schichtdicke gegenüber der Pulsdauer. Die Fallzeiten verlängern sich mit der Dauer des Pulses. In d) ist die Sensitivität der Proben bei unterschiedlicher Pulsdauer dargestellt. Die Sensitivität steigt mit der Dauer des Pulses an, wie es auch in b) ersichtlich ist.

In Abbildung 7-6a) sind die Strom-Spannungs-Kennlinien der Proben der Schichtdickenserie nach einem Trocknungsschritt gezeigt. Dieses Trocknen fand für 22.5 h bei 80°C in einem Hochvakuumofen mit einem Druck von 10^{-6} mbar statt. Proben mit einer Schichtdicke $>10 \mu\text{m}$ benötigen diesen Schritt um das Lösemittel aus der Sprühbeschichtung in der Schicht zu entfernen. Ungetrocknete Proben werden durch die Anwesenheit eines hohen Dunkelstroms dominiert. Die Proben weisen eine Dunkelstromdichte in der Größenordnung von $10^{-5} \text{mA}/\text{cm}^2$ bei -10V auf. Der Vorwärtsstrom bei +10V ist ähnlich und die Proben zeigen kaum Rektifikation. Die Kennlinie erinnert an einen Photoleiter. In Abbildung 7-6b) sind die Pulsformen für Röntgenpulse von 0.1 bis 10 s der dicksten Probe mit 62 μm gezeigt. Keiner der Pulse

weist eine Sättigung des Signals auf. Die Zunahme des Signals wird allerdings mit der Pulsdauer schwächer. Je länger der Puls ist, desto länger ist die Fallzeit und desto größer ist das Integral über den Puls. Dies ist in Abbildung 7-6c) für alle Schichtdicken dargestellt. Tendenziell zeigen die dickeren Schichten längere Fallzeiten auf. Abbildung 7-6d) zeigt die Sensitivität der Schichtdickenserie bei unterschiedlichen Pulsdauern. Mit dem Verlängern der Pulse von 0.1 auf 10 s nimmt die Sensitivität der 10 μm Probe von ca. 360 auf 600 $\text{e}^-/\text{nGy}_{\text{air}}/\text{mm}^2$ zu. Die sensitivste Probe mit 42 μm zeigt einen Anstieg von ca. 500 auf 900 $\text{e}^-/\text{nGy}_{\text{air}}/\text{mm}^2$. Erwähnenswert ist, dass bei der angelegten Spannung von -10 V die Probe mit 62 μm eine geringere Sensitivität als die Probe mit 42 μm erreicht.

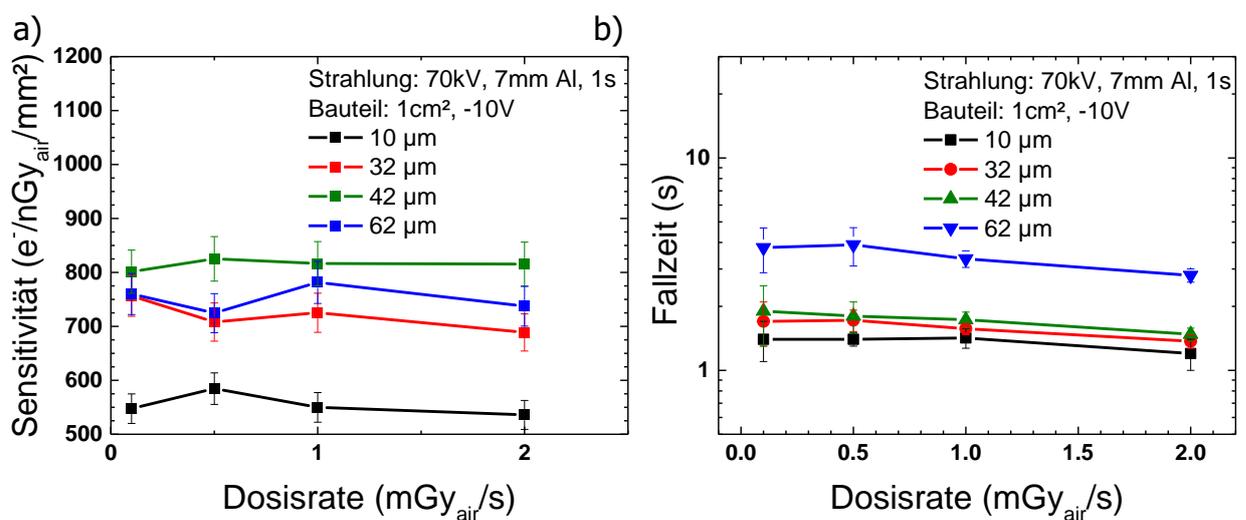


Abbildung 7-7: Dargestellt ist die Sensitivität der Proben in a) und die entsprechende Fallzeit in b) aufgetragen gegenüber der Dosisrate bei unterschiedlichen Schichtdicken.

Abbildung 7-7 zeigt den Zusammenhang der Sensitivität in a) und der Fallzeit in b) von der Schichtdicke und Dosisrate. Die Dosisrate wurde von 0.1 bis 2 mGy/s variiert. Die Sensitivität und Fallzeit bleibt für alle Proben über die Dosisrate konstant.

7.4. Diskussion

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass es möglich ist mit einer hybrid organischen Schicht eine Diode, wie in Abbildung 7-1 schematisch gezeigt ist, herzustellen. Die Dioden-Kennlinien sind in Abbildung 7-2 und in Abbildung 7-6 dargestellt. Die Proben zeigen unabhängig von dem Füllgrad und der Schichtdicke alle die gleichen Dunkelströme in Sperrrichtung von $10^{-5} \text{mA}/\text{cm}^2$ mit Ausnahme der 80% Probe,

welche wahrscheinlich durch Defekte in der Schicht und an der durch höhere Rauheit (siehe Kapitel 3.1) stark vergrößerten Grenzschicht zum Aluminiumkontakt dominiert ist⁸⁰. Daraus lässt sich schließen, dass der Dunkelstrom stark durch die halbleitende Organik und von den Grenzflächen zu den Elektroden bestimmt ist. Dies ist naheliegend, da eben die Organik für die Stromleitung verantwortlich ist. Die Dioden in Abbildung 7-2 zeigen eine Rektifikation in Abhängigkeit ihres Füllgrads. Wohingegen die Probe ohne GOS:Tb noch eine Rektifikation bei ± 2 V um ca. 3.5 Größenordnungen aufweist, sinkt diese für 40% Füllgrad auf 1.5 Größenordnungen und steigt für höhere Füllgrade (75%) wieder auf 3 Größenordnungen an. Die Stromdichte in Durchlassspannung bestimmt somit bei gleichbleibendem Sperrstrom die Rektifikation. Der Durchlassstrom kann bei höheren Füllgraden steigen, da die Injektion vom Metallkontakt über Fallzustände sowie ein konzentrierteres Feld in der Organik diesen durch verstärkte Tunnelprozesse begünstigen^{10,81}. Dieser Effekt spielt auch später bei der Sensitivitätsmessung eine wichtige Rolle. Betrachtet man die Strom-Spannungskennlinien der getrockneten Proben in Abbildung 7-6, führt die Temperaturbehandlung zu einem stark erhöhten seriellen Widerstand in der Probe und einem geringen Strom in Durchlassrichtung. Die Rektifikation sinkt dadurch drastisch und die Kennlinien erinnern eher an einen Photoleiter als an eine Photodiode. Die niedrige Injektion kann mit Änderungen in der Morphologie und der Ausbildung von größeren Domänen der einzelnen Komponenten der Organik erklärt werden⁸². Der Trocknungsschritt führt dazu, dass photoleitende Eigenschaften auftauchen, ist aber zwingend erforderlich um das Lösemittel der Sprühbeschichtung aus den Schichten zu bekommen. Ohne diese Trocknung zeigen dicke Schichten von mehr als $>10 \mu\text{m}$ Schichtdicke hohe Dunkelströme von $>10^{-3} \text{ mA/cm}^2$ und sind daher zur Detektion von kleinen Signalen nicht mehr geeignet. Erwähnenswert ist der gleichbleibende Dunkelstrom bei Erhöhung der Schichtdicke, da man einen höheren Parallelwiderstand durch die dickeren Schichten erwartet⁸³. Offensichtlich ist der Parallelwiderstand nicht der entscheidende Faktor, sondern die Grenzflächen von Elektroden zu Halbleitern, welche für alle Proben gleich bleiben⁸⁴. Betrachtet man die Ergebnisse der Sensitivität der Proben mit unterschiedlichem Füllgrad in Abbildung 7-2, erkennt man im photovoltaischen Modus (0 V) ein Maximum für ca. 60% Füllgrad, den sogenannten „goldenen Füllfaktor“. Bei diesem Füllfaktor besitzt der Szintillator-Kern im Mittel eine Organik-Schale einer Dicke gleich der Eindringtiefe von 130 nm der szintillierten Photonen. Die berechneten Werte für alle Füllgrade sind in Tabelle 7-1 aufgelistet. Unterhalb des goldenen Füllgrads ist die Sensitivität durch die Absorption von Röntgenstrahlen limitiert. Folglich zeigt die Probe ohne GOS:Tb die geringste Absorption von Röntgenstrahlung und Sensitivität (siehe auch Kapitel 6). Oberhalb des goldenen Füllgrads ist die Probe durch einen schlechteren Ladungstransport in der übrigen Organik limitiert. Bei Steigerung der externen Probenspannung nimmt durch

die verbesserte Ladungsträgerextraktion die Sensitivität zu. Ebenso wird die Raumladungszone und somit die röntgenaktive Schicht in der Probe vergrößert (siehe Kapitel 5). Für den höchsten Füllgrad von 80% und Spannungen ab -5 V nimmt die Sensitivität stark zu. Dies wird mit einem durch Fallenzustände-unterstützten photoleitenden Verstärkungsmechanismus erklärt. Dieser Effekt wurde ebenso von Chen et al. in von Nanopartikel versehenen hybrid organischen Photodioden berichtet⁸⁰. Die Partikel erzeugen in der Schicht Fallenzustände, welche an der Topelektrode die Potentialbarriere mindern und somit eine Injektion ermöglichen. Die photoleitenden Eigenschaften sind auch in den IV-Kennlinien in Abbildung 7-3 an dem Lichtstrom zu erkennen. Im Vergleich zum Dunkelstrom ist in Durchlassspannung ein klarer Anstieg zu erkennen. Deutlich zu erkennen ist auch der exponentielle Anstieg der Röntgenantwort bei zunehmender negativer Spannung. Die hergestellten Dioden sind somit Hybride aus Photodiode und -leiter. Betrachtet man die Pulsformen in Abbildung 7-4, aus welcher die Sensitivität berechnet wurde, sieht man für beide Proben mit 57% und 80% den photoleitenden Einfluss, wobei er bei der 80% Probe ungleich stärker ausgeprägt ist. Die Antwort und das Abklingen nach dem Puls sind nahezu linear. Der maximale Strom der 80% Probe ist höher als bei der 57% Probe und erklärt dadurch die höhere Sensitivität. Die Antwort auf einen Röntgenpuls ist stark abhängig von der angelegten Spannung, wie es in Abbildung 7-5 gezeigt ist. Mit zunehmender Spannung nimmt das Antwortsignal zu und die Dynamik wird verbessert, wie es anhand der Anstieg- und Fallzeit zu sehen ist. Allerdings ist selbst bei -10 V keine Sättigung zu erkennen. Die Dynamik und der relative, hohe Dunkelstrom sind derzeit noch die größten technologischen Herausforderungen.

Betrachtet man in Abbildung 7-6b) die Pulsformen der 62 μm Schicht mit einem Füllgrad von 57%, bei der die Röntgenpulszeit variiert wurde, ist selbst nach 10 s keine Sättigung des Signals zu erkennen. Ebenso steigt die Fallzeit mit längeren Pulsen, was in Abbildung 7-6c) für alle Schichtdicken geplottet ist. Tendenziell zeigen dickere Schichten eine längere Fallzeit, was mit einer vergrößerten Transitzeit erklärbar ist. Der nicht-sättigende Charakter der Dioden wirkt sich auf die Sensitivität der Proben in Abbildung 7-6d) aus. Je länger der Puls desto größer ist die Sensitivität der Probe. Die Sensitivität nimmt unabhängig von der Pulsdauer bis zu einer Schichtdicke von 42 μm zu, wohingegen sie bei den 62 μm Proben wieder abnimmt. Die angelegten -10 V reichen bei 62 μm nicht aus, um die RLZ über die gesamte Schicht auszudehnen. Aufgrund der längeren Strecke rekombinieren die röntgeninduzierten Ladungsträger häufiger an Fallenzuständen sowie durch Paarrekombination und mindern das Signal. Wird die Dosisrate, mit der die Proben bestrahlt werden, variiert, zeigt sich in dem untersuchten Bereich zwischen 0.1 und 2 $\text{mGy}_{\text{air}}/\text{s}$ in Abbildung 7-7a) eine konstante

Sensitivität für alle Schichtdicken. Die Sensitivität ist unabhängig von der Dosisrate. Ebenso ist die Fallzeit in Abbildung 7-7b) unabhängig von der Dosisrate.

7.5. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass eine Röntgendetektion mit diesem neuartigen hybriden Ansatz möglich ist. Die Funktion des Vier-Schritte-Konzepts von Röntgenabsorption in den GOS:Tb Partikeln, Emission von sichtbaren Photonen der GOS:Tb Partikeln, Absorption der sichtbaren Photonen sowie die Ladungsträgererzeugung in der BHJ konnte anhand der vorliegenden Daten nachgewiesen werden. Über die Veränderung des Füllgrads konnte für die 10 μm ein „goldener Füllgrad“ bei $\sim 60\%$ GOS:Tb Volumenanteil mit der höchsten Sensitivität bei akzeptabler Pulsdynamik erarbeitet werden. Dieser Füllgrad entspricht in einem Kern-Schalen-Modell einer organischen Schalendicke in der Größe der Eindringtiefe von grünen Photonen. Bei allen Proben wurde ein photoleitender Mechanismus festgestellt. Bei hohen Füllgraden $> 70\%$ und hohen Feldern von $-1 \text{ V}/\mu\text{m}$ dominiert der photoleitende Verstärkungsmechanismus. Mit Steigerung der Schichtdicke des goldenen Füllfaktors konnte eine höhere Röntgenabsorption gewährleistet werden, welche aber nur bei entsprechender Spannung und der damit verbundenen Vergrößerung der Raumladungszone zu einer höheren Sensitivität führt. Die Sensitivitäten sind stark von den Pulsdauern abhängig und gleichbleibend über die Dosisrate. Die Dynamik der Proben wurde mit der Ankling- und Fallzeit charakterisiert. Die Proben sind aufgrund der Schichtdicke und des Trocknungsschritts Mischformen aus Photodiode und -leiter, somit sind die Fallzeiten stark von der Pulsdauer abhängig und konstant über die Dosisrate.

8. *Lichtbias – Verbessertes dynamisches Verhalten hybrid-organischer Röntgenphotodioden.*

8.1. *Kurzfassung*

Im vorherigen Kapitel konnte gezeigt werden, dass der hybride Ansatz aus einer organischen halbleitenden Matrix (P3HT:PCBM; 1:1; 43 vol.%) mit integrierten 1.8 µm großen anorganischen Szintillator-Partikeln (Terbium-dotiertes Gadoliniumoxysulfid (GOS:Tb); 57 vol.%) eine Röntgendetektion ermöglicht⁴⁶. Jedoch zeigen diese hybrid-organischen Photodioden (HPD) eine schlechtere Dynamik im Vergleich zu kommerziellen Röntgendetektoren. In diesem Kapitel wird eine Methode, genannt „Lichtbias“, diskutiert, um das dynamische Verhalten der Röntgen-HPDs zu verbessern. Dies ist erforderlich, um die Anforderungen moderner Röntgendiagnostik erfüllen zu können. Die Verbesserung wird durch eine konstante Beleuchtung der transparenten unteren ITO Kontaktfläche erreicht. Die Dunkelstromdichte in der Größenordnung von 10^{-8} A/cm² bleibt nahezu konstant. Dies wird durch das Einbringen einer Zwischenschicht auf dem ITO erreicht. Die Zwischenschicht hat die Funktion, das eingebrachte Licht vor dem photoaktiven Bulk Heteroübergang zu absorbieren. Da die Zwischenschicht aus reinem P3HT mit einer Schichtdicke von 0 bis 2 µm besteht, werden die lichterzeugten Exzitonen nicht getrennt und rekombinieren. Die Röntgensensitivität ist dabei unabhängig von der Schichtdicke der Zwischenschicht sowie der Intensität des Lichtbias.

8.2. *Ergebnisse*

In diesem Kapitel wird gezeigt, dass ein großes Problem der hybriden Photodioden (HPDs) das schlechte dynamische Verhalten ist, welches zu einem *Image Lag* führt. Ein gutes dynamisches Verhalten ist für medizinische Anwendungen unabdingbar, da man im Idealfall bewegte Objekte in Echtzeit abbilden und die Strahlendosis für den Patienten reduzieren will. Die Detektoren unterscheiden sich lediglich in der Dicke der Zwischenschicht auf dem ITO. Diese Zwischenschicht aus reinem P3HT ist ein essentielles Element in dieser Technik. Das Licht wird in dieser Schicht absorbiert, aber die Exzitonen werden nicht effizient getrennt, da das PCBM fehlt. Somit verhindert die

Schicht, dass die Photonen des Lichtbias in die BHJ gelangen, wo eine effiziente Ladungsträgertrennung stattfindet. Die Zwischenschicht ermöglicht eine verbesserte Dynamik ohne den Dunkelstrom der Probe wesentlich zu erhöhen. Der große Vorteil im Vergleich zur *Flashing*-Technik ist, dass eine konstante Beleuchtung benutzt werden kann. Somit wird keinerlei aufwendige Schaltungstechnik benötigt und der Ansatz stellt eine enorme Vereinfachung dar.

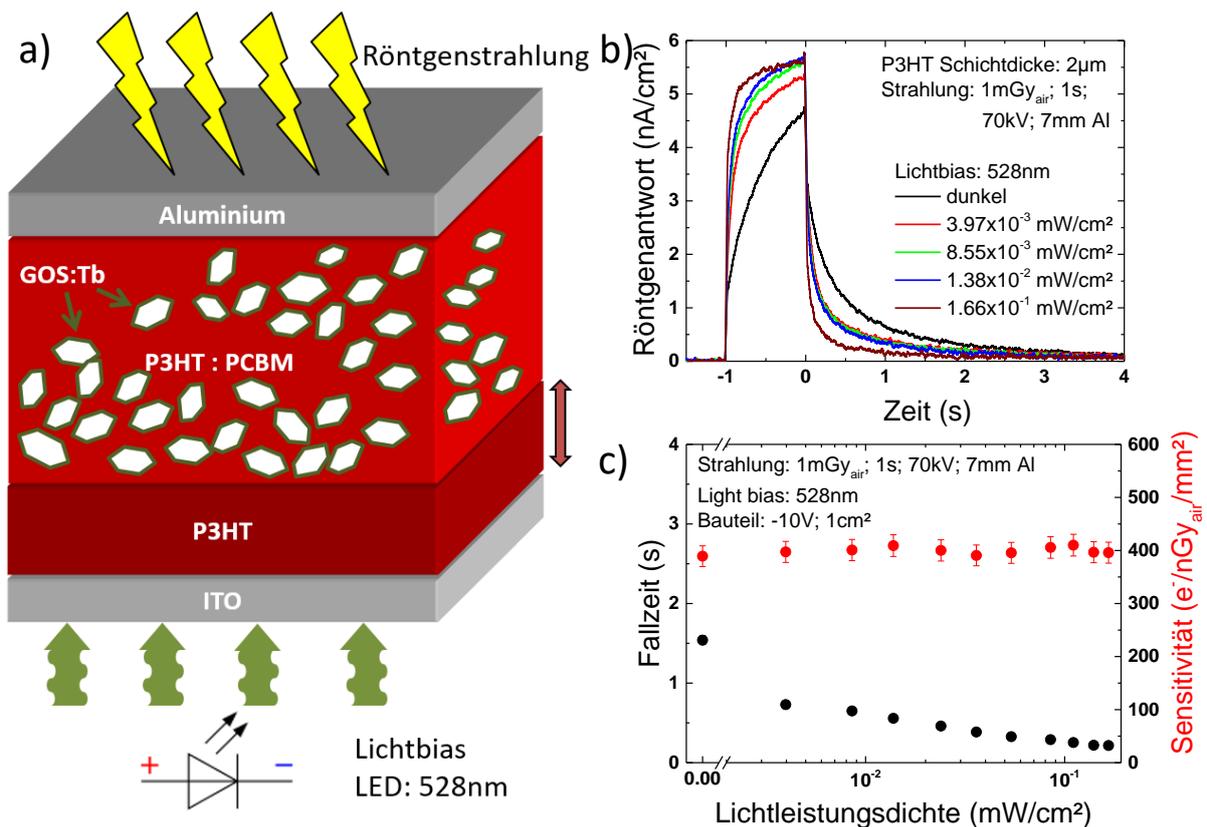


Abbildung 8-1: a) zeigt den schematischen Aufbau der Detektoren mit variabler Schichtdicke der Zwischenschicht (0-2 µm Zwischenschicht und 8.5 µm hybrid-aktive Schicht) und Versuchsanordnung für die Röntgenpulsmessung mit zusätzlichem Lichtbias. In b) sind die Transienten der Stromdichte bei Anregung mit einem Röntgenpuls für eine Probe mit 2µm Zwischenschichtdicke gezeigt. Die Dunkelstromdichte ist für die bessere Vergleichbarkeit subtrahiert. In c) sind die Fallzeit (linke Achse) sowie die Röntgensensitivität (rechte Achse) in Abhängigkeit der Intensität des Lichtbias dargestellt. Die Schichtdicke der Zwischenschicht beträgt 2 µm.

Die elektrische Antwort der Proben auf das Röntgensignal mit 2 µm P3HT Zwischenschicht ist in Abbildung 8-1b) gezeigt. Zur besseren Vergleichbarkeit ist der Dunkelstrom bzw. der Basisstrom bei eingeschaltetem Lichtbias abgezogen. Im Dunkelfall (schwarz) ohne Lichtbias sieht man einen sehr langsamen Anstieg während der Anregung sowie ein sehr langsames Abklingen nach dem Röntgenpuls. Dieses

Ansprechen und Abklingen der Probe wird deutlich beschleunigt, sobald die Probe durch den ITO Kontakt mit dem Lichtbias beleuchtet wird. Das Signal der HPDs ähnelt mit zunehmender Lichtleistung des Lichtbias immer mehr dem rechteckigen Röntgenpuls. Die Kenngrößen der Diodenantwort auf Röntgenstrahlung aus den Pulsformen sind in Abbildung 8-1c) extrahiert, sie werden repräsentiert durch die Fallzeit und Röntgensensitivität. Die Fallzeit ist auf der linken Achse geplottet. Man beobachtet einen Abfall der Fallzeit um eine Größenordnung bei einer exponentiellen Erhöhung der Lichtleistungen von 0 mW/cm^2 (Dunkel) auf $1.66 \times 10^{-1} \text{ mW/cm}^2$. Die Röntgensensitivität, welche auf der rechten Achse in Abbildung 8-1c) geplottet ist, bleibt konstant bei ca. $400 \text{ e}^-/\text{nGy}_{\text{air}}/\text{mm}^2$.

Die Abbildung 8-2 zeigt die Einflüsse der Zwischenschichtdicke auf die Strom-Spannungs-Kennlinien im Dunkeln auf die Dioden mit 1 cm^2 Fläche. Mit steigender Schichtdicke der Zwischenschichten sieht man eine Reduktion des Dunkelstroms. Die Proben mit $2 \text{ }\mu\text{m}$ Zwischenschicht haben einen Dunkelstrom in Sperrrichtung, welcher um ca. eine halbe Größenordnung niedriger ist als derjenige der Proben ohne Zwischenschicht. In Durchlassrichtung sind es mehr als drei Größenordnungen. Der Ursprung des Dunkelstroms ist mit zusätzlichen Defektzuständen durch Oxidationsprozesse während des Sprühprozesses unter Umgebungsbedingungen begründet⁴⁷. In dem Einschub in Abbildung 8-2 sind die entsprechenden Energieniveaus der einzelnen Schichten gezeigt. Nicht berücksichtigt sind hierbei die GOS:Tb Partikel, da die organischen Halbleiter für den Ladungstransport verantwortlich sind und keine Einflüsse der Szintillatoren auf die Werte des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) und niedersten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO) der Halbleiter erwartet werden. Die BHJ besteht in gleichen Verhältnissen aus P3HT mit einem LUMO von ca. -3.2 eV und einem HOMO von ca. -5.1 eV sowie PCBM mit einem LUMO von ca. -4.3 eV und einem HOMO von ca. -6.1 eV . Sichtbares Licht wird hauptsächlich im P3HT absorbiert. Die Exzitonentrennung findet anschließend an der Grenzfläche P3HT-PCBM statt^{47,85}. Die Elektronen werden in Sperrrichtung über das PCBM an den Aluminium-Kontakt geleitet. Die Löcher werden über das P3HT in der BHJ und anschließend über das P3HT der Zwischenschicht zu dem ITO Kontakt geleitet.

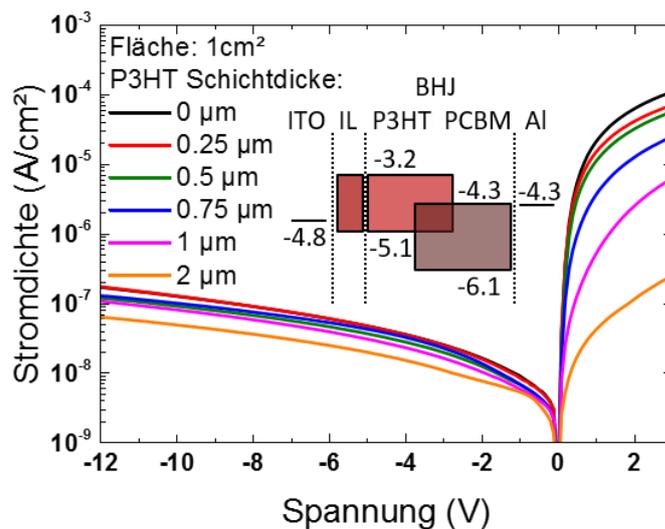


Abbildung 8-2: Gezeigt ist die JV-Charakteristiken für Bauelemente mit variierender Schichtdicke der P3HT Zwischenschicht von 0 bis 2 µm bei einer aktiven Fläche von 1 cm². Der Einschub gibt die HOMO und LUMO Werte der verwendeten Halbleiter sowie die Austrittsarbeit (eV) der Kontakte wieder.

Abbildung 8-3a) zeigt die Abhängigkeit der Stromdichte von der Lichtintensität des Lichtbias bei einer Spannung von -10 V. Je dicker die Zwischenschicht, desto geringer ist die Zunahme der Stromdichte durch die zusätzliche Biasbeleuchtung. Wie in Abbildung 8-2 gezeigt, ist die Stromdichte mit dickerer Zwischenschicht niedriger. Bei gleicher Lichtleistung von 1 mA/cm² zeigt sich für die Schichten ohne Zwischenschicht (0 µm), welche das Licht direkt in der BHJ absorbieren, ein Anstieg von ca. 2 Größenordnungen, wobei es für die HPDs mit der dicksten Zwischenschicht (2 µm) knapp eine Größenordnung ist. Abbildung 8-3b) zeigt auf der linken Achse die Fallzeit in Abhängigkeit der Dicke der Zwischenschicht, sowie unter verschiedenen Intensitäten des Lichtbias. Die Fallzeit ist weitestgehend für alle Schichtdicken der Zwischenschicht bei gleichen Beleuchtungsintensitäten des Lichtbias identisch. Ebenso zeigt sich eine äquidistante Verkürzung der Fallzeit für alle Proben unabhängig von den Dicken der Zwischenschicht. Die rechte Achse in Abbildung 8-3b) zeigt die Röntgensensitivität unter Dunkelbedingungen, welche unabhängig von den Dicken der Zwischenschicht und Lichtbias ist. Die Röntgensensitivität S weist ca. 400 e⁻/nGy_{air}/mm² auf. Aufgrund der zunehmenden Gesamtprobendicke nimmt das elektrische Feld bei gleichbleibender Spannung über der gesamten Probe ab. Infolge der Verankerung der Raumladungszonenan der Aluminium-Elektrode, wie in Kapitel 5 gezeigt wurde, kann davon ausgegangen werden, dass über die hybride Schicht annähernd das gleiche Feld abfällt⁴⁷. Dies legen auch die gleichbleibenden Ergebnisse der Röntgensensitivität und die Fallzeit aller Proben nahe.

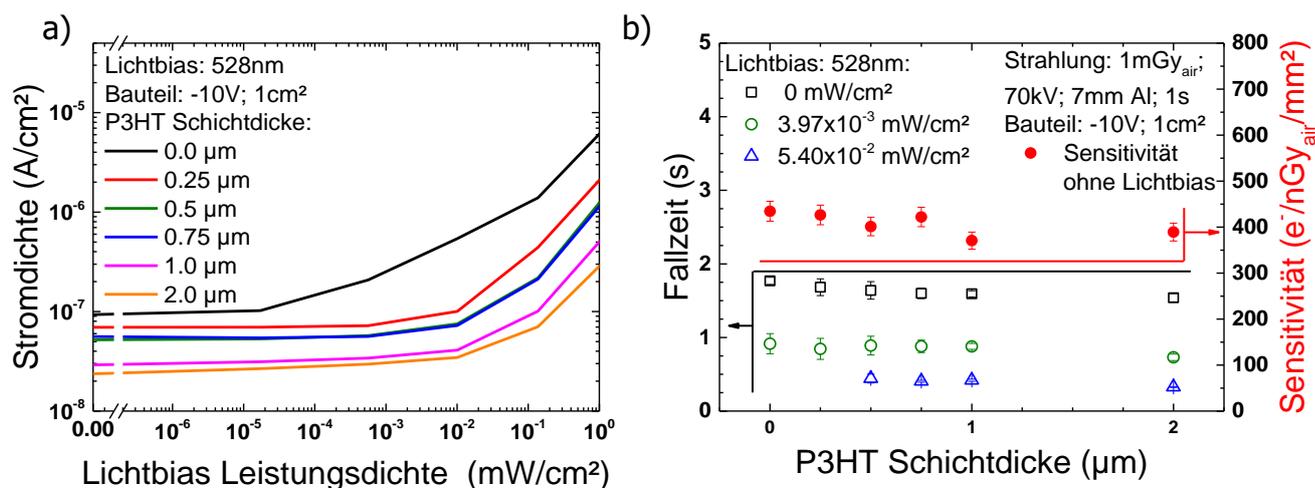


Abbildung 8-3: In a) ist die Stromdichte der Bauteile mit verschiedener Dicke der Zwischenschicht gegenüber der Leistungsdichte des Lichtbias gezeigt. In b) sind die Fallzeiten (linke Achse) für verschiedene Lichtbias Intensitäten sowie die Röntgensensitivität (rechte Achse) ohne Lichtbias gegenüber der Dicke der Zwischenschichten dargestellt.

8.3. Diskussion

Das Konzept des hybrid-organischen Röntgendetektors, wie in Abbildung 8-1a) dargestellt, mit einer durchschnittlichen röntgenaktiven Schichtdicke von 8.5 μm zeigt eine konstante Röntgensensitivität von ca. 400 e⁻/nGy_{air}/mm², wenn sie in Sperrichtung mit -10 V betrieben werden. Die räumliche Abhängigkeit des elektrischen Feldes wurde in Kapitel 7 und in vorherigen Arbeiten diskutiert⁴⁶. Beides weist darauf hin, dass das Feld über die hybride, röntgenaktive Schicht abfällt und die Erzeugung der Ladungsträger durch Röntgenphotonen in der hybriden BHJ erfolgt. Somit zeigen alle Proben unabhängig von Lichtbias und Schichtdicke der Zwischenschicht eine vergleichbare Röntgensensitivität (Abbildung 8-1c und Abbildung 8-3b).

Neben der Röntgensensitivität spielt aber die Dunkel-Stromdichte der Photodioden eine wichtige Rolle (Abbildung 8-2, Abbildung 8-3a). Durch das Beleuchten der Diode durch den transparenten ITO Kontakt wird die Stromdichte im Bauteil erhöht. Der Einfluss lässt sich allerdings durch eine geeignete Wellenlänge des Lichtbias minimieren. Die Wahl des grünen Lichts ist durch die starke Absorption der P3HT Zwischenschicht im grünen Bereich begründet. Die Eindringtiefe von Photonen mit einer Wellenlänge von 528 nm beträgt ca. 130 nm. Das Lichtbias ist ebenso mit

anderen Farben möglich, wie z.B. Rot, welche aber aufgrund der geringeren Absorption in der Zwischenschicht zu einer höheren Absorption in der BHJ führt und somit zu einer ungewollten höheren Stromdichte (siehe Kapitel 5). Durch das Einbringen der Zwischenschicht und die Wahl einer passenden Lichtbias-Wellenlänge ist garantiert, dass es zu einer Lichtabsorption kommt, die keine Ladungsträger generiert. Begründet ist dies mit dem Fehlen von PCBM in der Zwischenschicht. Somit können Exzitonen nicht effizient an der Grenzfläche P3HT-PCBM getrennt werden. Durch die Erhöhung der Schichtdicke der Zwischenschicht wird das Lichtbias nach Lambert-Beer stärker abgeschwächt und folglich wird immer weniger Licht in der BHJ absorbiert. Dies führt bei gleicher Lichtleistung des Lichtbias zu einer geringeren Erhöhung der Stromdichte (siehe Abbildung 8-3a). Neben dem geringeren Einfluss des Lichtbias auf die Erhöhung der Stromdichte bei dickeren Zwischenschichten ist durch jene zusätzlich eine generelle Abnahme der Dunkelstromdichte zu beobachten (Abbildung 8-2). In Durchlassrichtung werden die Elektronen vom Topkontakt an der P3HT Zwischenschicht geblockt, da das LUMO höher ist als das des PCBMs. In Sperrrichtung werden die Elektronen vom ITO an der Zwischenschicht geblockt und müssen tunneln, bzw. über Fallzustände in das Leitungsband des PCBMs gelangen. Eine dickere Zwischenschicht ist demnach für die Wirksamkeit des Lichtbias und die Reduktion der Dunkelstromdichte von Vorteil.

Betrachtet man die Dynamik der Proben unter Verwendung des Lichtbias, erkennt man in Abbildung 8-1b) eine Pulsform die immer mehr dem rechteckigen Röntgenpuls ähnelt. Indem die Fallzustände an der Kontakt-Halbleiter-Grenzfläche durch das Lichtbias befüllt werden, kann der Einfluss der Fallzustände auf den Ladungsträgertransport minimiert werden^{86,87,88}. Die Rate der Befüllung der Fallzuständen hängt von der Intensität des Lichtbias und dessen Absorption in der Schicht ab^{3,47}. Je höher die Rate der Befüllung, desto geringer wird der Einfluss der Fallzustände. Betrachtet man die Fallzeiten der Dioden mit den dicksten Zwischenschichtdicken von 2 μm in Abbildung 8-1c) sieht man eine Verkürzung der Fallzeit um eine Größenordnung bei einer Steigerung der Lichtleistung von 0 auf 0.166 mW/cm^2 . Wie in Abbildung 8-3b) gezeigt, ist die Fallzeit unabhängig von der Schichtdicke der Zwischenschicht. Alle Proben zeigen vergleichbare Fallzeiten unabhängig von der verwendeten Zwischenschicht und Intensitäten des Lichtbias. Daraus lässt sich schließen, dass das dynamische Verhalten durch einen Grenzflächeneffekt zwischen ITO Kontakt und P3HT Halbleiter beeinträchtigt wird.

8.4. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde der Einfluss eines Lichtbias und der Einsatz einer P3HT-Zwischenschicht untersucht. Die durchschnittliche Röntgensensitivitäten von $400 \text{ e}^-/\text{nGy}/\text{mm}^2$, entsprechend der gleichbleibenden röntgenaktiven Schicht von durchschnittlich $8.5 \text{ }\mu\text{m}$, bleiben über die Lichtbias Intensität und der Schichtdicke der Zwischenschicht konstant. Die Fallzeiten sind im unbeleuchteten Zustand langsam und kondensatorähnlich. Durch Beleuchtung der ITO Elektrode erreicht man eine Beschleunigung der Reaktionsdynamik von einer Größenordnung von 1.54 s auf 200 ms bei einem 1 s Puls mit $1 \text{ mGy}_{\text{air}}/\text{s}$. Der Hauptmechanismus der besseren Dynamik wird dem Befüllen der Fallenzustände an der Elektrode-Halbleiter Grenzfläche zugeschrieben. Der Lichtbias hat durch das Einbringen einer entsprechend dicken Zwischenschicht mit starker Absorption im Wellenlängenbereich der Lichtquelle einen sehr schwachen Einfluss auf die Stromdichte. Durch das Fehlen von PCBM in der Zwischenschicht findet kaum eine Exzitonen-Trennung statt. Die Probe mit der dicksten Zwischenschicht von $2 \text{ }\mu\text{m}$ P3HT zeigt somit den geringsten Einfluss durch den Lichtbias auf die Stromdichte. Gegensätzlich verhält es sich mit der Probe ohne Zwischenschicht, welche die größte Zunahme in der Stromdichte zeigt. Zusätzlich zu erwähnen ist, dass eine dickere Zwischenschicht sowohl in Durchlass- als auch in Sperrrichtung den Dunkelstrom senkt. Dies wiederum senkt die äquivalente Rauschleistung der HPDs. Insgesamt kann also durch einen Lichtbias in Kombination mit einer maßgeschneiderten Zwischenschicht die Antwort des Detektors erheblich verbessert werden.

9. Zusammenspiel von Morphologie und Mobilität in hybrid-organischen Schichten

9.1. Kurzfassung

Die Transporteigenschaften der Dioden sind von außerordentlicher Bedeutung, da die Beweglichkeit oder Mobilität der Ladungsträger die grundlegenden Rahmenbedingungen und optimalen Arbeitspunkte der Photodiode bestimmt. Für organische Photodioden (OPDs) hat sich für die Bestimmung der Mobilität die CELIV (engl.: *Charge carrier Extraction by Linearly Increased Voltage*, Ladungsträgerextraktion durch linear ansteigende Spannung) Methode bewährt. Mit Hilfe der eigens für die hybriden Röntgendetektoren entwickelte X-CELIV (X steht hierbei für die Röntgenstrahlung) Methode war es möglich, die Ladungsträger Mobilität in den HPDs bis auf eine Größenordnung genau zu bestimmen⁴⁶. Die gefundenen Mobilitäten im Bereich von 10^{-4} cm²/Vs und 10^{-5} cm²/Vs entsprechend den aus der Literatur bekannten Werten für P3HT. Es konnte ein effektiver Schubweg von ~ 74 μ m bei Proben mit einem Füllgrad von 60vol.% und einer Schichtdicke von 10 μ m berechnet werden. Außerdem wurde ein Trend ausgemacht, welcher mit steigendem GOS:Tb Füllgrad eine höhere Mobilität aufzeigt. Dieser Effekt konnte durch eine erhöhte Kristallisation des P3HTs an der GOS:Tb Oberfläche, und damit einer insgesamt erhöhten Kristallinität mit steigendem GOS:Tb Füllgrad, erklärt werden. Die notwendigen *Grazing-Incidence Wide-Angle X-ray Scattering* (GIWAXS) Untersuchungen zur Bestimmung der Struktur der Schichten erfolgten am Synchrotron in Grenoble.

9.2. Ergebnisse

In Abbildung 9-1 sind die Schichtprofile der in diesem Kapitel mit X-CELIV untersuchten Schichten gezeigt. Die Schichten haben eine Zwischenschicht von 500 nm P3HT und sorgen für einen blockierenden Kontakt. Dies ist für ein sauberes X-CELIV Signal zwingend erforderlich. Man erkennt mit zunehmendem GOS:Tb Inhalt eine zunehmende Rauheit, wie auch schon im Kapitel 3.1 beschrieben. Die

Standardabweichung vom Mittelwert der Schichtdicke ist wichtig, um den Fehler in der Mobilitätsmessung, für welche die Proportionalität $\propto d_{avg}^2$ gilt, zu bestimmen.

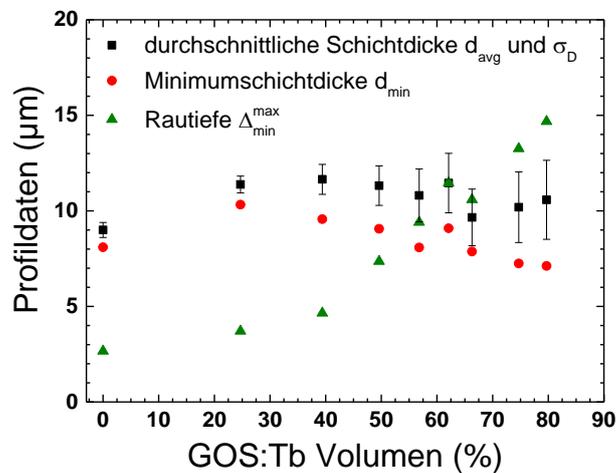


Abbildung 9-1: Gezeigt sind die Profildaten der untersuchten Schichten, mit zunehmenden GOS:Tb Volumenanteil nimmt die Rauheit zu. Damit steigt die Unsicherheit der X-CELIV Messung in Bezug auf d_{avg} .

In Abbildung 9-2 werden die Diffraktionsbilder der GIWAXS Messungen gezeigt, welche unter einem Einfallswinkel von $\alpha_i=0.24^\circ$ untersucht wurden. In der linken Spalte sind die Ergebnisse für die Proben vor dem Ausheizen untersucht worden. In der rechten Spalte sind die Ergebnisse für dieselben Proben nach dem Ausheizen. Als Referenzprobe ist eine rein organische Schicht mit 0% GOS:Tb verwendet worden. Man sieht mit zunehmenden GOS:Tb Anteil ein Verringerung der organischen Signale. Dies erklärt sich zum einen dadurch, dass weniger Organik in der Schicht vorhanden ist, zum anderen dadurch, dass das Signal des GOS:Tb sehr dominant ist und der Detektor in Sättigung geht. Für alle Linien ist ersichtlich, dass sie nach dem Ausheizen schmaler sind. Weiterhin ist in der nächsten Abbildung 9-3 zu erkennen, dass die Linien zu geringeren Beträgen des Streuvektors wandern.

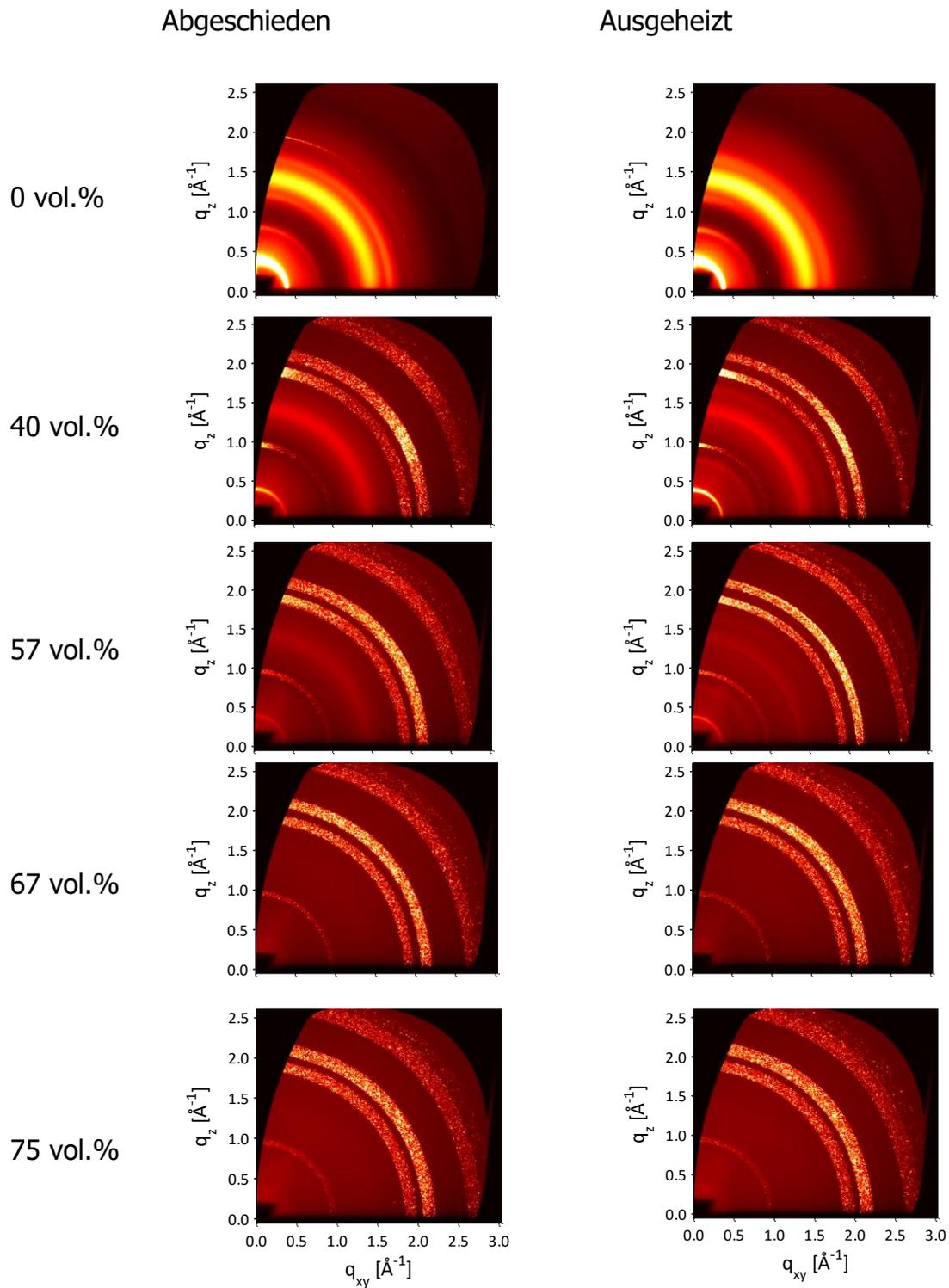
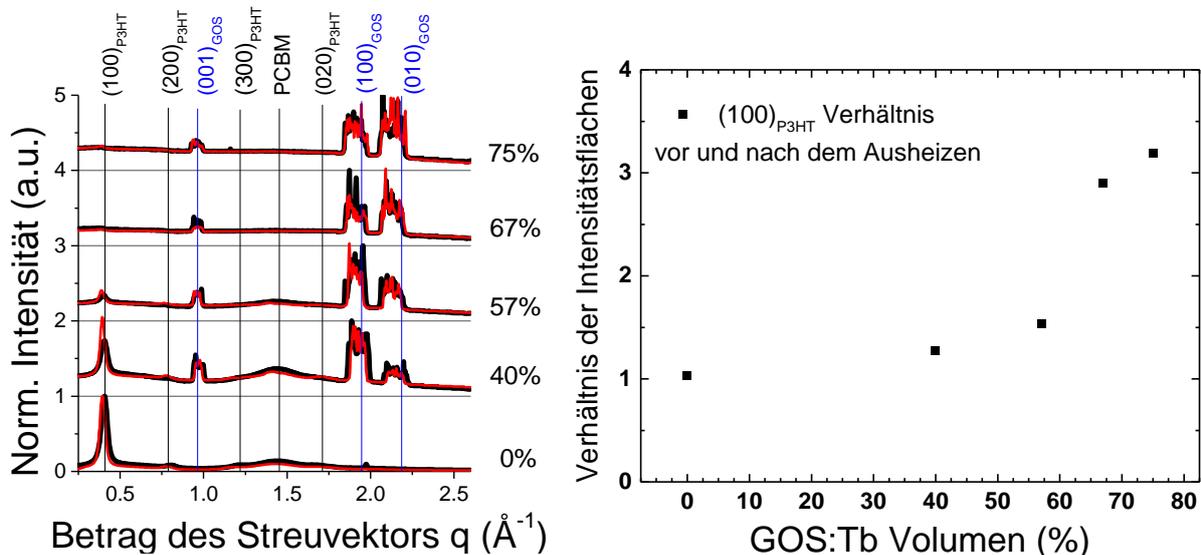


Abbildung 9-2: Dargestellt sind die Diffractionsbilder von Schichten aus P3HT:PCBM:GOS:Tb mit einem GOS:Tb Anteil von 0 bis 75vol.% mit einer Schichtdicke von 5 μm abgeschieden auf Si/SiO₂. Die linke Spalte zeigen die Schichten bevor sie ausgeheizt worden sind. Die rechte Spalte nachdem sie für 10 min bei 150°C ausgeheizt worden sind. Die Bilder wurden unter $\alpha_i=0.24^\circ$ aufgenommen.

In dem linken Graph von Abbildung 9-3 sind die integrierten Werte aus den Diffraktionsbildern bei einem Scheitelwinkel von $\chi = 15^\circ$ gezeigt. Die schwarzen Linien beschreiben die Struktur vor dem Ausheizen und die roten Linien die Struktur der Schicht nach dem Ausheizen. Die verschiedenen charakteristischen Gitterkonstanten sind für die Organik schwarz und für die Szintillatoren blau markiert. Während bei der rein organischen Schicht die Linien des BHJ Gitters noch gut zu sehen sind, wird aus den oben genannten Gründen das Signal mit steigendem GOS:Tb Inhalt wesentlich geringer. Nach dem Ausheizen zeigt sich insbesondere für den $(100)_{\text{P3HT}}$ Peak eine Verschiebung zu kleinerem q hin, eine Verringerung der Breite des Peaks und die Intensität nimmt zu. Dieses Verhalten zeigt sich vermehrt mit zunehmendem GOS:Tb Anteil. Ebenso ist eine Veränderung der GOS:Tb Gitterkonstanten vor und nach dem Ausheizen zu beobachten und es zeigt sich eine Verschmälerung der Peaks. Im rechten Graph von Abbildung 9-3 sind die Verhältnisse der Fläche unterhalb des $(100)_{\text{P3HT}}$ Peaks vor der Ausheizung und nach dem Ausheizen gezeigt. Bei der Schicht ohne GOS:Tb zeigt sich eine nur sehr geringe Vergrößerung der Fläche. Das Verhältnis ist nur leicht über 1. Mit steigendem GOS:Tb Anteil nimmt die Fläche absolut ab, aber das Verhältnis stark zu. Für die 75% Probe steigt der Wert nach dem Ausheizen auf über 3.



Betrag des Streuvektors q (\AA^{-1})

Verhältnis der Intensitätsflächen

GOS:Tb Volumen (%)

Abbildung 9-3: Links ist die normierte Intensität der OOP Linienprofile bei einem Einfallswinkel von $\alpha_i = 0.24^\circ$, Scheitelwinkel $\chi = 15^\circ$ aus Abbildung 9-2 vor (schwarze Linien) und nach dem Ausheizen mit 150°C für 10 min (rote Linien) dargestellt. Die Gitterkonstanten der Organik sind indiziert nach^{38,39,40}. Die GOS:Tb Gitterkonstanten sind indiziert nach^{89,90,91}. Das Ausheizen führt zu einer gesteigerten Domänengröße des $(100)_{\text{P3HT}}$ Peaks. Zudem wird ein Zusammenspiel von P3HT und GOS:Tb beobachtet. Die rechte Grafik zeigt den vergrößerten Anteil an *Face-On* Lamellen mit größerem GOS:Tb Anteil gezeigt^{39,92}

In Abbildung 9-4 wird die Mobilität in Abhängigkeit des Füllgrads von GOS:Tb gezeigt. Mit zunehmenden GOS:Tb Volumen in der Probe erkennt man eine zunehmende Mobilität. Diese ist für die 80% Probe zwei Größenordnungen höher als die mit der Probe mit 25% GOS:Tb. Die Werte in den Größenordnungen zwischen 10^{-4} cm^2/Vs und 10^{-5} cm^2/Vs sind vergleichbar mit Literaturwerten^{32,93}.

Zudem zeigt sich ein größerer Fehler mit steigendem GOS:Tb Volumen. Zum einen resultiert dieser aus der Auslesegenauigkeit von t_{max} (schwarze Balken), zum anderen aus der Rauheit und somit der Ungenauigkeit in der Schichtdicke, welche zum Quadrat in die Messung eingeht und somit den weitaus größeren Fehler ausmacht. Als Grundlage der Fehlerrechnung dient die Standardabweichung aus der Bestimmung der Schichtdicke in Abbildung 9-1. Dies wird mit den roten Dreiecken dargestellt.

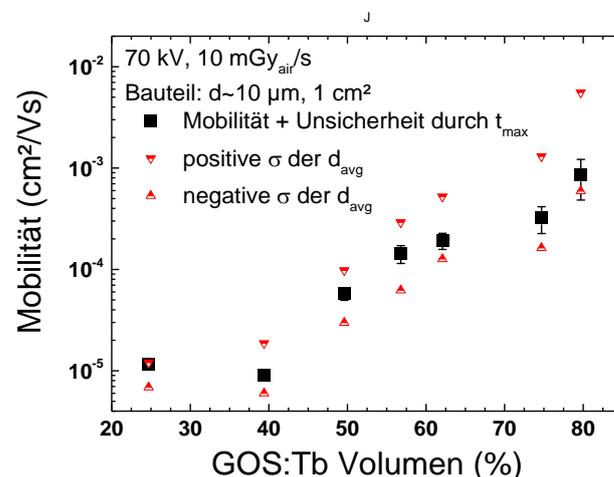


Abbildung 9-4: Gezeigt ist die über X-CELIV ermittelte Mobilität der hybriden Photodioden. Mit zunehmendem GOS:Tb Anteil nimmt die Mobilität zu. Der Fehler resultiert aus der Unsicherheit in der Bestimmung von t_{max} sowie der Standardabweichung der Schichtdicke (Abbildung 9-1).

9.3. Diskussion

Die Kristallstrukturanalyse gibt die bekannten Morphologieänderungen in der Organik, sobald sie einer Temperatur über der Glasübergangstemperatur ausgesetzt wird, wieder. Das P3HT richtet sich in einer lamellenartigen Struktur aus und ermöglicht eine bessere Leitfähigkeit in den kristallinen Domänen. Die *face-on* Lamellen sind in den

gezeigten Proben dominant. Die erhöhte Kristallinität erkennt man an einer Zunahme der Peak-Flächen, an einer kleineren Breite der Peaks und an dem Verschieben der Peaks zu kleineren Streuvektoren hin. Die Peak-Fläche steht für den Domänenanteil in der Schicht. Ein enger definierter Peak heißt, dass die Kristallinität zunimmt und die Bindungen sich zunehmend gleichen. Das Verschieben zu kleineren Streuwinkeln lässt sich mit energetisch günstigeren, somit rigideren Bindungen zwischen den Atomen erklären. Dies sind soweit bekannte Phänomene und bestätigen sich auch in der Literatur^{37,38,39,40}.

Interessant und noch nicht gänzlich verstanden sind die Veränderungen des GOS:Tb nach der Erwärmung. Es ist bekannt, dass GOS:Tb im Gitter gebundenes Schwefel abgibt. Dies geschieht auch bei Temperaturen, die unterhalb der Synthesetemperatur von 600-1000°C liegen^{94,95}. Dies kann zu einer Veränderung der Kristallorientierung führen. Weiterführende Fragen sind folglich: Was passiert mit dem Schwefel in der Organik? Geht es aus oder geht es neue Verbindungen mit der Organik ein? Hier müssten weiterführende Untersuchungen angestellt werden wie z.B. eine temperaturabhängige Massenspektrometrie. Untersuchungen des reinen GOS:Tb Pulvers zeigten zudem, dass nach Erwärmung des Szintillators die Leuchtkraft sinkt. Dies spricht ebenso für eine Veränderung der Zusammensetzung des GOS:Tb.

Eine völlig überraschende Erkenntnis dieser Versuchsreihen ist die Zunahme der Mobilität, welche aus dem Zusammenspiel von GOS:Tb und dem P3HT resultiert. Befürchtet wurde eine Abnahme der Leitfähigkeit, da man schließlich isolierende μ -große Partikel in die BHJ packt und das organische halbleitende Volumen ersetzt. Das Gegenteil war der Fall und die Mobilität der Proben nahm zu. Begründet wird dies damit, dass die GOS:Tb Partikel als Kristallisationskeime fungieren. Es ist eine deutliche Zunahme der *face-on* Lamellen (100)_{P3HT} zu erkennen, welche eine erhöhte Leitfähigkeit ermöglicht. Kürzlich veröffentlichte Publikationen zeigen ein ähnliches Zusammenspiel mit Eisenoxid-Nanopartikeln³⁶

Die Bestimmung der Ladungsträgerlebenszeiten mittels X-CELIV war leider nicht möglich, da die HPDs nach der Röntgen-Anregung ein sehr langsames Abklingverhalten, mit Zeitkonstanten im Sekunden Bereich, aufzeigten und damit das gewünschte Signal maskierten. Nichtsdestotrotz steht das Maximum der Stromtransienten der X-CELIV Messung auch für eine effektive Schubzeit, die die Majoritätsladungsträger benötigt haben, um bei gegebenem elektrischem Feld die Probe zu verlassen. Dadurch ist es möglich aus der X-CELIV Mobilität, der effektiven Schubzeit und einem Extraktionsfeld, gemessen zum Zeitpunkt des maximalen Stromtransienten, einen effektiven Schubweg $\delta = \mu \cdot E \cdot t_{max}$ zu errechnen. Für HPDs mit optimalem GOS:Tb Füllgrad von 60vol.% (siehe Kapitel 7) mit einer Mobilität

von $\mu = 2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, einer $t_{max} = 3.7 \text{ ms}$ und einer mittleren elektrischen Feldstärke, welche der Hälfte der Rampe entspricht ($E = 10^4 \text{ V/cm}$), ergeben sich dabei Schubwege von ca. $74 \text{ }\mu\text{m}$. Dieser Wert ist aufgrund des Fehlers der Mobilität sowie der effektiven Extraktionszeit allerdings stark fehlerbehaftet. Mit steigenden Schichtdicken über diesen Schubweg hinaus, muss ggf. über eine teilweise Erhöhung des Füllgrades im Schichtaufbau nachgedacht werden. Genaue Messungen über die tatsächliche Lebensdauer fehlen allerdings noch, um dieses Kriterium zu verifizieren.

9.4. Zusammenfassung

Dieses Kapitel offenbart grundlegende Erkenntnisse im hybridorganischen Schichtaufbau mit mikrometerskaligen GOS:Tb Partikeln. Es wurde ein klarer Zusammenhang zwischen der Morphologie und der Mobilität hergestellt. Dies liefert wichtige Erkenntnisse über grundlegende Parameter wie den Schubweg und somit eine maximal sinnvollen Schichtdicke der HPDs. Nach dem Ausheizen der Proben wurde sowohl eine Veränderung der Organik als auch eine Veränderung im GOS:Tb Kristallgitter festgestellt. Die Veränderung des GOS:Tb kann vermutlich seine Gründe in dem Lösen von Schwefelatomen aus dem Gitter haben. Die Veränderung der Organik ist mit einer erhöhten Kristallinität des P3HTs, genauer der $(100)_{\text{P3HT}}$ *face-on* Lamellen, klar begründet und entspricht Literaturwerten. Das GOS:Tb verhält sich als Kristallisationskeim für das P3HT, somit führt eine Zunahme des GOS:Tb Anteils in der Schicht zu einer erhöhten Kristallisation. Das Verhältnis von dem kristallinen Anteil vor und nach dem Ausheizen steigt von knapp über 1 bei 0% GOS:Tb auf mehr als den dreifachen Wert bei dem höchsten Füllgrad von 75%. Dies führt zu einer gesteigerten Mobilität, wie sie über die X-CELIV Methode ermittelt wurde. Die Mobilität von 25vol.% zu 80vol.% steigt um 2 Größenordnungen an. Der bestimmte effektive Schubweg aus der effektiven Lebensdauer der Ladungsträger einer 60% Probe beträgt $72 \text{ }\mu\text{m}$. Die Fehler der Mobilitätsmessungen resultieren hauptsächlich aus der Rauheit der Proben, aber auch aus der Bestimmung von t_{max} .

10. Quasi-direkte Konversion und Röntgenbildgebung

10.1. Kurzfassung

Die medizinische Röntgenbildgebung erfordert kosteneffektive und hochauflösende Flachdetektoren. Lösungsprozessierte Photodetektoren bieten die Möglichkeit, großflächige Detektoren zu geringen Kosten herzustellen. In diesem Kapitel wird die Radiographie, speziell die Bildgebung, unter Ausnutzung des disruptiven Ansatzes der quasi-direkten Konversion von Röntgenstrahlung mit dem hybriden Konzept der Röntgendetektion präsentiert. Durch die Integration der Terbium-dotierten Gadoliniumoxysulfid Szintillator-Partikel (GOS:Tb) in einer organischen Photodetektor-Matrix wird die quasi-direkte Konversion ermöglicht. Die von Röntgenstrahlen induzierte Lichtemission der Szintillatoren wird innerhalb einer Schale von wenigen hundert Nanometern, was gegenüber der Pixelgröße vernachlässigbar klein ist, absorbiert. Daher wird optisches Übersprechen, ein limitierender Faktor bei der Lösung von Szintillator-basierten Röntgendetektoren, minimiert. Das Konzept wird validiert mit einem 256x256 Pixeldetektor mit einer Raumfrequenz von 4.75 lp/mm bei einer MTF=0.2, was deutlich besser als bisherige gestapelte Szintillator-basierte Flachdetektoren ist. Diese Auflösung zeigt das Potential der lösungsbasierten Detektoren in medizinischen Anwendungen.

10.2. Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 10-1 wird eine pixelierte Backplane aus ITO gezeigt, auf dieser eine TFB Zwischenschicht aufgebracht ist. Das TFB dient dazu das elektrische Übersprechen von Pixel zu Pixel zu minimieren. TFB stellt mit einem LUMO von 2 eV und einem HOMO von 5.16 eV eine leichte Barriere für die Löcher kommend vom HOMO des P3HTs sowie für die Elektronen kommend vom LUMO des PCBM dar. Auch die gestapelten Detektoren mit einer Szintillator-Schicht auf einem verkapselten OPD-Bildgeber bedienen sich der gleichen Backplane und TFB Zwischenschicht, um gleiche Bedingungen zu garantieren. Die folgende P3HT Schicht dient dem zusätzlich verbesserten selektiven Verhalten zwischen Löchern und Elektronen an dem ITO Kontakt. Die interessanteste Schicht in einem hybriden Detektor ist natürlich die hybride Schicht. Hier wird diese aus anorganischen GOS:Tb Partikeln und organischem

P3HT:PCBM erzeugt. Das Prinzip der quasi-direkten Konversion wird durch die Emissions- und Absorptionscharakteristika der einzelnen Komponenten verdeutlicht, welche in Abbildung 10-1 dargestellt sind. Das angeregte GOS:Tb emittiert hauptsächlich im grünen Spektralbereich mit der Hauptwellenlänge bei 545 nm. Die Organik aus P3HT:PCBM absorbiert passend zur Emission stark im grünen Spektralbereich. Die Eindringtiefe für den Hauptemissionspeak bei 545 nm beträgt hierbei ca. 130 nm ⁴⁷. Die maximale Konversionslänge, innerhalb der ein Röntgenphoton in elektrische Ladung umgewandelt wird, ist der Durchmesser der GOS:Tb Partikel von 1.8 μm zuzüglich der Eindringtiefe. Summiert macht das eine maximale Konversionslänge von ca. 2 μm . Vergleicht man dies mit dem Pixelpitch von 98 μm gilt folglich: Konversionslänge \ll Pixelgröße. Das Konzept der integrierten Szintillatoren ist somit quasi-direkt.

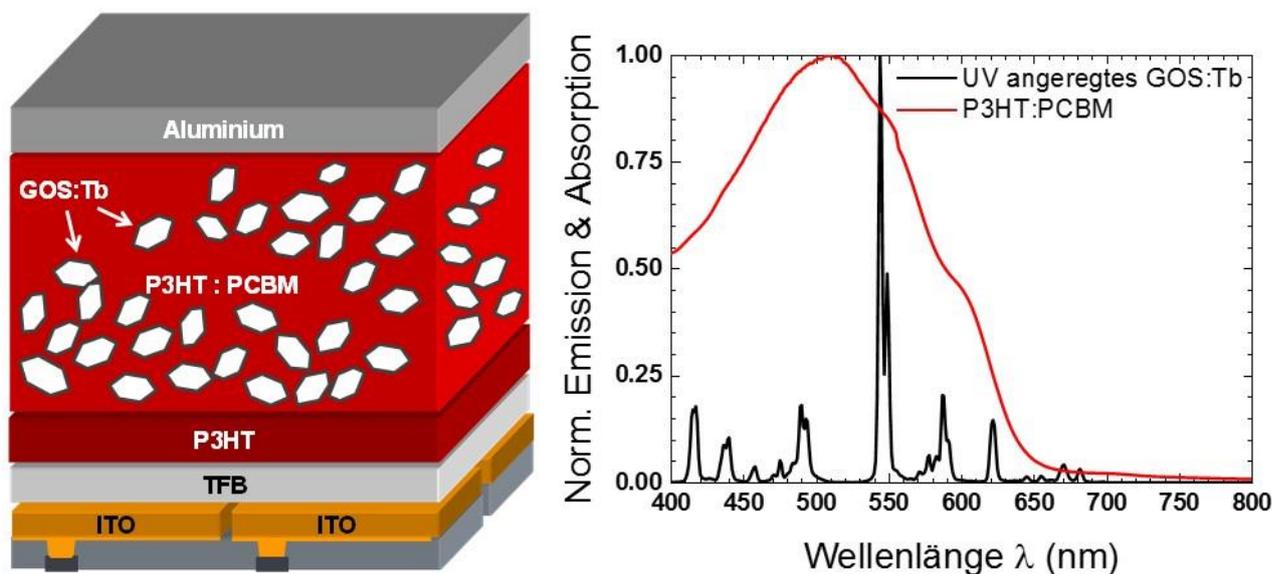


Abbildung 10-1: Links ist der schematische Bildgeberaufbau dargestellt. Auf dem pixelierten Substrat ist eine Zwischenschicht mit 30 nm TFB aufgeschleudert. Auf dem TFB ist eine 500 nm P3HT Zwischenschicht aufgesprüht. Die röntgenaktive Schicht darüber besteht aus GOS:Tb Partikeln in einer P3HT:PCBM Matrix mit einem Al Topkontakt. Rechts gezeigt ist die normierte Emission von GOS:Tb und Absorption der organischen Matrix. Das GOS:Tb ist mit UV-Licht angeregt worden und emittiert im Absorptionsband der BHJ aus P3HT:PCBM im Verhältnis 1:1. Insbesondere der Hauptpeak bei 545 nm passt nahezu perfekt zum Absorptionsmaximum. Die Eindringtiefe von 545 nm Photonen beträgt 130 nm.

Die quasi-direkte Konversion und die resultierte Auflösung lässt sich an der MTF der Bildergeber verdeutlichen und ist in Abbildung 10-2 dargestellt. Dort sind die MTFs von hybriden Photosensoren mit den GOS:Tb Volumenanteilen von 40% bis 66% sowie mit Schichtdicken zwischen 7.5 μm und 32 μm mit durchgezogenen Punktlinien

aufgetragen. Unabhängig von Füllgrad und Schichtdicke zeigt sich die gleiche MTF, da alle das quasi-direkte Kriterium erfüllen. Insgesamt wird damit das Konzept validiert. Eine Abweichung der MTF zu einer geringeren Auflösung wird erst erwartet, wenn die Konvertierungslänge sehr viel größer ist als der Pixelabstand, in diesem Fall beträgt der Abstand von Pixel zu Pixel $10\ \mu\text{m}$. Dadurch würde das emittierte Licht eines GOS:Tb Partikels zwei Pixel gleichzeitig ansprechen, wenn er sich genau zwischen diesen befindet. Da dies ein Extremfall darstellt und die Häufigkeit der zwischenliegenden Szintillatoren weitaus geringer ist, als die der Szintillatoren in dem Pixel.

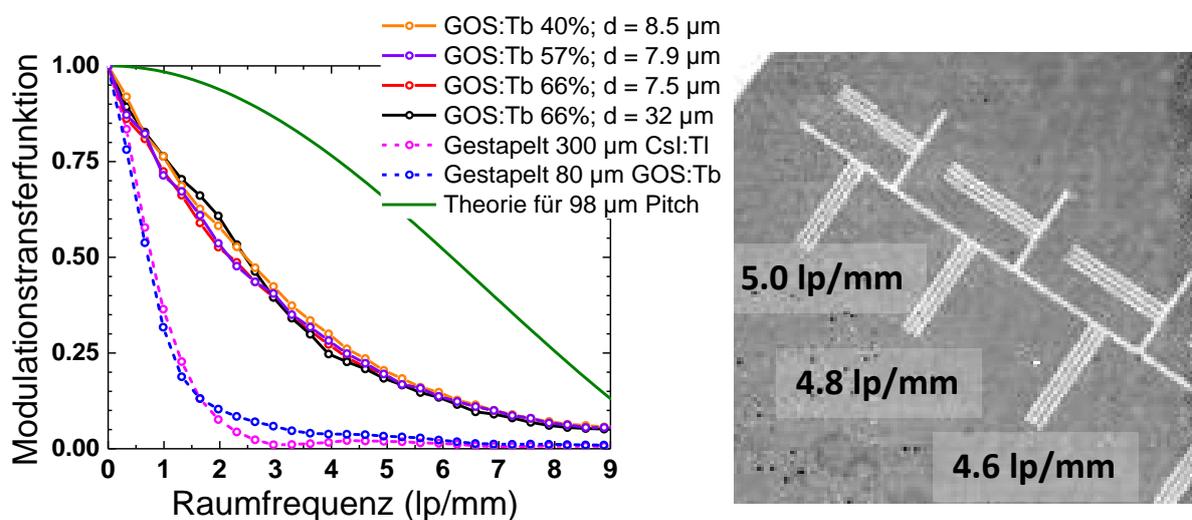


Abbildung 10-2: Im linken Graph ist die MTF über die Raumfrequenz für verschiedene Bauteilkonzepte gezeigt. Die hybriden Bildgeber (durchgezogene Linien) zeigen unabhängig von dem Füllgrad sowie Schichtdicke die gleiche Auflösung, vergleichbar mit direkten Konvertern^{23,96}. Die Konzepte mit gestapeltem Szintillator (gestrichelte Linien) zeigen wesentlich geringere MTF Werte. In grün ist die theoretische Auflösung eines Bildgebers mit 98 μm Pitch gezeigt. Im rechten Bild ist ein Ausschnitt eines Röntgenbilds gezeigt. Es handelt sich um eines des 57%-Bildgebers. Zu sehen ist eine Auflösungstest Scheibe mit Linienpaaren zwischen 4 und 5 lp/mm, welche alle aufgelöst werden.

Die hybriden Detektoren zeigen die gleiche Raumfrequenz von 4.75 lp/mm bei einer MTF=0.2, wie sie auch Direktkonverter erreichen^{25,46,96}. Dies spricht ebenso für die Validität des quasi-direkten Konzepts. Der Unterschied zum theoretisch berechneten Wert der MTF für einen 98 μm Pitch ergibt sich aus dem elektrischen Übersprechen, wie es auch für direkte Konverter bekannt ist^{13,23,25}. Elektrische Felder, welche sich aus Fallenzuständen oder zwischen entladenen und geladenen Pixel ergeben und die elektrischen Ladungen ablenken, reduzieren die Auflösung des Detektors. Der

Unterschied zu den indirekten gestapelten Detektoren ist eindeutig und führt zu einer stark verminderten Auflösung für den strukturierten Szintillator CsI:Tl mit 300 μm sowie für den 80 μm GOS:Tb Szintillator, wie es an den gestrichelten Punktklinien ersichtlich wird. Dass diese Werte leicht schlechter sind als diejenigen aus der Literatur, liegt zum Großteil an der relativ dicken Verkapselung (100 μm Glass + Epoxykleber) des Bildgebers auf dem sich die Szintillator-Schicht befindet¹⁷. Dieses Vorgehen ist damit begründet, dass die gleiche Backplane und Ausleseelektronik verwendet werden konnte, um eine Vergleichbarkeit in diesen Punkten zu gewährleisten. Ein Ausschnitt eines Bildes, welches mit dem 57% GOS-Anteil und 7.9 μm Bildgeber aufgenommen wurde, von einer Auflösungsstesttablette mit in Blei geritzten definierten Rillen mit einer Detaildichte von 4.0 bis 5.0 lp/mm ist im rechten Bild der Abbildung 10-2 zu sehen. Selbst die Linienpaare mit der höchsten Raumfrequenz von 5.0 lp/mm können noch voneinander unterschieden werden.

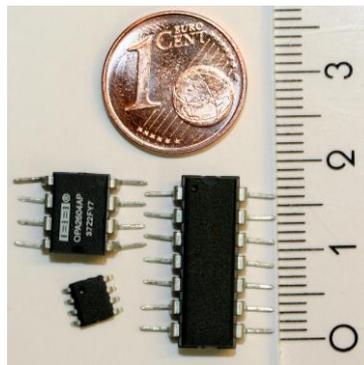
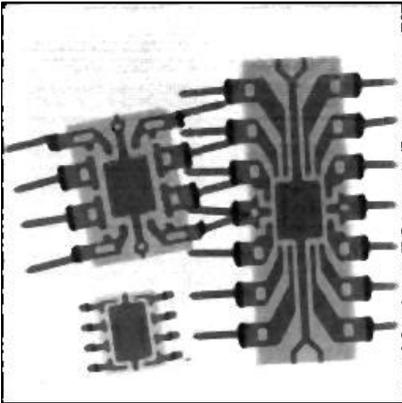


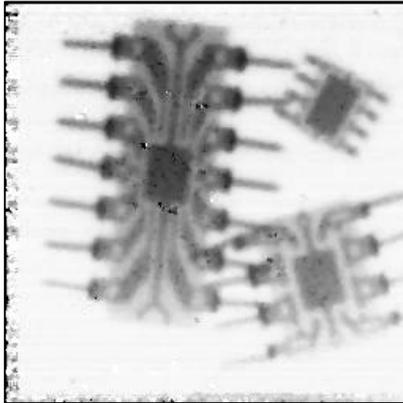
Abbildung 10-3: In diesem Bild sind die geröntgten integrierten Schaltkreise (ICs) zu sehen. Die 1-Euro-Cent Münze ebenso wie das Lineal mit Zentimeterskala dient zum Größenvergleich.

Die Gegenüberstellung der verschiedenen Detektorkonzepte in Abbildung 10-4 zeigt die klaren Vorteile der quasi-direkten Konversion gegenüber der indirekten Konversion. Der hybride Detektor weist eine verbesserte Auflösung auf, wie sie auch schon aus dem MTF-Graph in Abbildung 10-2 mit Zahlen belegt worden ist. Solch eine höhere Detaildichte, wie sie am Beispiel der ICs gezeigt wird, ermöglicht auch eine verbesserte Diagnostik in medizinischen Fragen. In den Bildern, die mit gestapelten Detektoren angefertigt worden sind, ist das starke optische Übersprechen sichtbar. Durch die isotrope Ausbreitung des durch Röntgenstrahlung erzeugten Lichts werden mehrere Pixel auf einmal angesprochen. Die schwarzen Punkte und Linien entstehen durch defekte Pixel sowie durch schlecht kontaktierte Pixelbahnen, welche aber nicht in die MTF-Berechnung mit eingehen.

~8 μm HPD



Gestapelt GOS:Tb ~80 μm



Gestapelt ~300 μm CsI:Tl

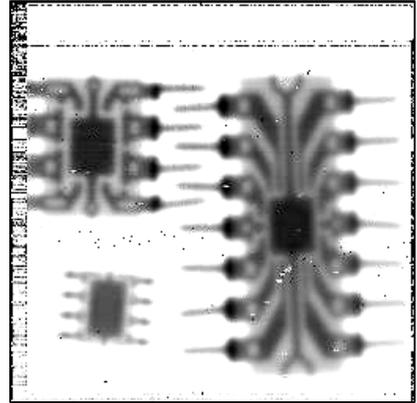
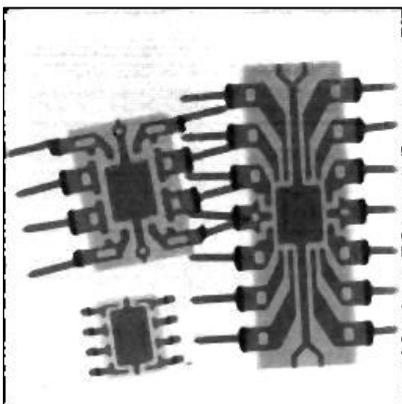
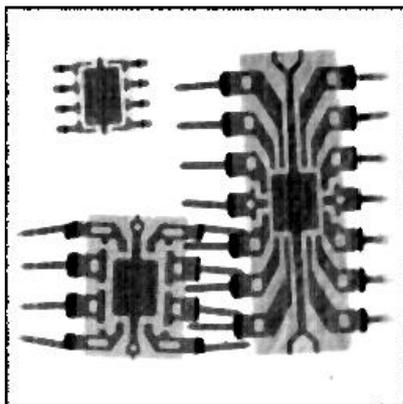


Abbildung 10-4 zeigt den Vergleich der Röntgenbilder, welche mit den verschiedenen Konzepten hybrid, gestapelt mit GOS:Tb und gestapelt mit CsI:Tl aufgenommen wurden. Das hybride Konzept besteht durch schärfe und Detailreichtum, was eine verbesserte Diagnostik ermöglicht.

Mai 2013



Juli 2014



Februar 2015

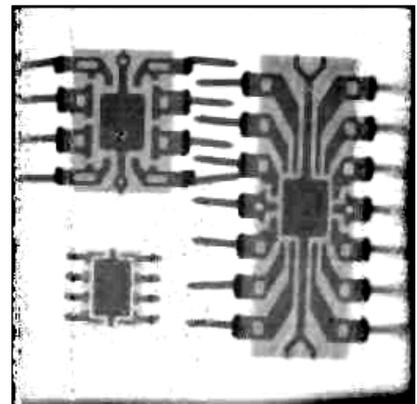


Abbildung 10-5: Gezeigt ist die Haltbarkeitsdauer (*shelf life time*) von einem der Röntgenbilddetektor mit einem GOS:Tb Volumen von 57vol.% (1:1:16) und einer Dicke von ca. 8 μm .

Die Lebensdauer der Röntgenbildgeber wurde durch Aufnahme von Röntgenbildern über 22 Monate hinweg dokumentiert (Abbildung 10-5:). Es wurde keine signifikante Degradation durch Röntgenstrahlung beobachtet⁹⁷. Einige kleinere Verschlechterungen an den Rändern aufgrund von Feuchtigkeit und Oxidation durch die mangelhafte Epoxy/Glas-Verkapselung sind zu beobachten. Diese Verkapselung ist für die typische Dünnschicht von <1 μm konzipiert. Dabei ist das Eindringen von Luft und Luftfeuchtigkeit über den Rand minimiert, da die Randfläche natürlich auch über die Schichtdicke definiert wird. Dies ist allerdings eine prozesstechnische Frage, welche z.B. durch Hohlraumkappen gelöst werden könnte.

10.3. Zusammenfassung

In dem beschriebenen Kapitel konnten die hervorragenden Ergebnisse dieses Ansatzes gezeigt werden. Die Einbettung von Szintillatoren in eine photodetektierende organische Matrix ermöglicht eine quasi-direkte Konversion von Röntgenstrahlen. Quasi-direkt steht hierbei für eine Konversionslänge, die sehr viel kleiner ist als der Pixel selbst. Hier wurde es mit einer P3HT:PCBM Matrix und GOS:Tb Szintillatoren realisiert. Generell könnten diese Komponenten frei getauscht werden. Dies führt zu einer enormen Erhöhung der Freiheitsgrade in der Anwendung. Die Szintillatoren können auf das gewünschte Röntgenspektrum und die Organik kann auf die Emission des Szintillators adaptiert werden. Die Auflösung ist auf einem ähnlichen Stand wie bei direkten Konvertern und weist eine Raumfrequenz von 4.75lp/mm bei einer MTF=0.2 auf. Dieser Mehrwert des Detailreichtums sollte eine stark verbesserte Diagnostik ermöglichen. Das Problem der Verkapselung sollte in einer möglichen späteren Fertigung durchaus mit Hohlraumkappen oder Folienverkapselung lösbar sein.

11. Zusammenfassung und Ausblick

11.1. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, Röntgenbildgeber mit einem neuen hybriden Konzept zu realisieren, welches die Vorteile der organischen und anorganischen Elektronik vereint. Die Vorteile der organischen Polymerelektronik liegen klar in der Lösungsprozessierbarkeit, der hohen Absorption von Ultraviolettem bis Infrarotem Licht und dem Prinzip des Bulk-Heteroübergangs. Die Vorteile der anorganischen Komponenten sind die hohe Absorption aufgrund der hohen Dichten sowie Kernladungszahlen und die hohe Effizienz in der Lichtausbeute der Szintillatoren. Zudem existiert eine mannigfaltige Auswahl an Polymeren und Szintillatoren, dass eine Auswahl der Komponenten nach dem Baukastenprinzip möglich ist. Mit dem stetigen Fortschritt in beiden Bereichen der Szintillator- und Polymerforschung wird sich sicherlich eine Marktlücke, wenn nicht sogar eine neue Generation von Röntgendetektoren, für dieses Konzept etablieren, auch wenn dies sicherlich noch einige Jahre an Forschung und Entwicklung in Anspruch nehmen wird. Besinnt man sich auf einen der Hauptantriebe der Organik, die organische Photovoltaik, erzeugt man mit dem Einbetten der Szintillatoren eine Lichtquelle direkt innerhalb der Diode selbst.

Das hybrid-organische Arbeitsprinzip lässt sich grob in vier Schritte einteilen: 1. Röntgenabsorption, 2. Konvertierung und Emission von sichtbaren Photonen, 3. Absorption der sichtbaren Photonen und 4. Ladungsträgererzeugung und –extraktion.

Es wurde eindeutig gezeigt, dass die Röntgenabsorption hauptsächlich von den schweren anorganischen Szintillatoren getragen wird. Um die Szintillatoren in das System der organischen Matrix zu bekommen, muss dies zwangsläufig während der Abscheidung passieren. Hierbei ist die Lösungsprozessierbarkeit der Organik sehr hilfreich, bzw. notwendig. Szintillatoren in einen der gängigen Abscheideprozesse der Halbleitertechnik, wie PECVD, PVD oder Epitaxie, einzubringen, ist technisch schwer zu realisieren oder sogar unmöglich. In dieser Arbeit ist die Sprühbeschichtung verwendet worden. Die verwendete Flüssigkeit aus Szintillatoren, Polymeren und Fullerenen ist eine Suspension, deren Stabilität bzw. das Verhindern der Sedimentation der schweren Szintillator-Partikeln durch ständiges Rühren garantiert wurde. Durch einen geeigneten Satz an Parametern und Techniken, speziell das progressive Sprühen, konnte durch gezieltes Anlösen der vorherigen Schicht eine Rauheit erreicht werden die nahe an der Partikelgröße selbst ist. Die Rauheit spielt bei der

Sprühbeschichtung eine zentrale Rolle, da die Effizienz der Photodioden stark davon abhängt. In dieser Arbeit wurden Schichten mit einem Füllgrad von 80% erfolgreich gesprüht, dies entspricht einem Gewichtsverhältnis von einem Teil Organik zu 24 Teilen Szintillatoren. Mit einem höheren Anteil an Szintillatoren steigt die Absorption, allerdings leiden ab einem bestimmten Füllgrad die elektronischen Eigenschaften der Diode. Dazu wurden Profilometrie, Rasterelektronenmikroskopie und optoelektronische Daten korreliert, um diesen Effekt zu verifizieren. Die Vorteile der Sprühbeschichtung liegen darin, dass sehr schnell sehr große Flächen auf beliebigen, auch flexiblen, Substraten abgeschieden werden können, da es eine nicht-invasive Technik ist. Große Flächen von 40 cm x 40 cm sind in der Radiologie der momentane Standard. Nachteilig an der lösungsbasierten Abscheidung ist das Lösemittel selbst. Durch die mehrlagige Abscheidung hat es das Lösemittel, je tiefer es in der Schicht ist, immer schwerer abzdampfen. Dies sorgt für eine Minderung der Diodenqualität.

Szintillatoren sind Halbleiter, wenn auch mit einer so großen Bandlücke, sodass sie für die verwendete Organik isolierend wirken. Wird ein Röntgenphoton absorbiert hebt es ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband, welches anschließend über die Energiestufe der Dotierung relaxiert und sichtbares Licht erzeugt⁹⁴. Die Effizienz der Konvertierung und Emission von sichtbaren Photonen hängt stark von der Partikelgröße ab. Ein durch die Absorption eines Röntgenquants erzeugtes Elektron hat, aufgrund der Energieerhaltung, eine hohe Energie. Diese Energie muss das Elektron über die Emission von sichtbaren Photonen abgeben. Diesen Vorgang nennt man Thermalisieren. Ist die Partikelgröße kleiner als die Thermalisierungslänge, kann das Elektron beim Austritt aus dem Partikel nicht mehr seine Energie in Form von Licht abgeben. Eine Folge daraus ist eine geringere Effizienz. Die hauptsächlich in dieser Arbeit verwendeten GOS:Tb Partikel haben einen durchschnittlichen Durchmesser von 1.8 µm und stellen ein Kompromiss aus akzeptabler Abscheidung und Effizienz dar.

Eine Aufgabe der Organik in der hybriden Schicht betrifft die Absorption der sichtbaren Photonen. In dieser Arbeit wurde ein Gemisch aus gleichen Teilen des Polymers P3HT und des Fullerenes PCBM verwendet. Die Materialien und das Mischungsverhältnis sind im Bereich der organischen Photovoltaik vielfach verwendet und studiert worden und bieten eine gute Basis für die Weiterentwicklung in hybriden Systemen. Mit ihnen konnte die quasi-direkte Konversion nachgewiesen werden, da die szintillierten Photonen innerhalb weniger hundert Nanometer absorbiert werden. Das formulierte Ziel einer besseren Diagnostik durch bessere Auflösung konnte erfolgreich mit einem Demonstrator präsentiert werden.

Die zweite Aufgabe der Organik ist die Ladungsträgererzeugung und -extraktion. Hierzu ergaben sich sehr überraschende Ergebnisse. Hybride Dioden mit kleinen

nanoskaligen Partikeln zeigten keine Antwort und die mikroskaligen Partikeln sorgten sogar für eine bessere Morphologie, die sich durch eine ausgeprägtere Kristallinität auszeichnet und damit eine höhere Mobilität der Ladungsträger ermöglicht. Dazu wurden GIWAX Untersuchungen in Grenoble mit den Mobilitätswerten der neuen X-CELIV Technik verglichen. Die Szintillator-Partikel dienen als Kristallisierungskeim für das P3HT und sorgten für eine höhere Mobilität. Allerdings heißt eine höhere Mobilität nicht, dass die Sensitivität der Proben verbessert wird. Der goldene Füllfaktor, welcher die besten Sensitivitäten aufwies, liegt bei ca. 60% Volumenanteil von GOS:Tb. Es wird ein zunehmender Einfluss der Rauheit und von Defektzuständen in der Schicht und an der Grenzfläche zur Aluminiumelektrode vermutet. Diese werden auch für die photoleitende Verstärkung, welcher durch die Partikel begünstigt wird, verantwortlich gemacht. Auch die langsame elektrische Antwort auf eine Röntgenanregung der Dioden sind auf Grenzflächen-Fallenzustände zurückzuführen. Um dieses Problem zu lösen, wurde die Lichtbias Technik eingeführt. Durch Beleuchten des ITOs konnte die Dynamik der Dioden deutlich verbessert werden. Die Ladungsträger der absorbierten Photonen in der Zwischenschicht füllen die Fallenzustände, welche für die langsame Antwort verantwortlich sind. Durch das Einbringen einer dicken Zwischenschicht verhindert man, dass die Photonen bis in die aktive Schicht der Diode gelangen. Infolge dessen erhöht das Lichtbias nicht oder minimal den „Dunkelstrom“ der Diode. Erwähnenswert ist noch, dass hier Schichtdicken verwendet wurden, die unüblich für die organische Dünnschichttechnologie sind. Durch Experimente und Simulationen bezüglich der Raunladungszone in dicken organischen Schichten konnten Einblicke in den elektrischen Bandverlauf innerhalb der Proben gewonnen und wichtige Erkenntnisse für Dickschicht-Anwendungen gegeben werden.

Die gesammelten Erkenntnisse flossen in die hybrid-organischen Bildgeber ein und es wurden Röntgenaufnahmen gemacht. Auch wenn diese Bildgeber noch weit entfernt sich von einer Marktreife, ist es sehr erfreulich, dass das vorgegebene Ziel eines Demonstrators innerhalb dieser Arbeit erreicht worden ist. Die Bildgeber konnten Auflösungstesttabletten mit bis zu 5.0 Linienpaare pro Millimeter klar auflösen. Damit wurde der Grundstein gelegt für die erfolgreiche Publikation in der hoch renommierten *Nature Photonics*⁴⁶.

11.2. Ausblick

Nachdem die limitierende langsame Dynamik der Dioden mit dem Lichtbias gelöst worden ist, wird hier in dem Ausblick auf die zwei größten verbliebenen Probleme eingegangen: der zu hohe Dunkelstrom und das Lösemittelproblem der Sprühbeschichtung insbesondere bei dicken Schichten, wie sie für die Röntgenabsorption benötigt werden.

Durch zahlreiche Versuche hat sich gezeigt, dass man mit P3HT und der hier verwendeten Abscheidung die Stromdichte nicht unter 10^{-5} mA/cm² bei -1 V/μm drücken kann. Um konkurrenzfähig zu sein, muss man sich mit den Wettbewerbern vergleichen. Diese sind amorphes Silizium und Selen mit einem Dunkelstrom von 10^{-7} bis 10^{-8} mA/cm². Der Dunkelstrom ist ein Ausschlusskriterium, da es das kleinste detektierbare Signal definiert und dieses sollte zum Wohle der Patienten bezogen auf die Strahlenbelastung sehr gering sein. P3HT hat einen hohen intrinsischen Dunkelstrom und ist zudem sehr anfällig für Oxidation. Eine Lösung dieses Problems ist die Transferierung des Abscheideprozesses in inerte Atmosphäre oder aber die Verwendung eines Polymers, welches einen niedrigeren intrinsischen Dunkelstrom und geringere Anfälligkeit für Sauerstoff vorweist. Dazu präsentierte vor Kurzem das IMEC in Belgien eine organische Photodiode, welche eine hohe externe Quanteneffizienz über ein sehr breites Lichtspektrum und einen Dunkelstrom von 10^{-8} mA/cm² aufweist⁹⁸

Die intensiven Studien in der Sprühbeschichtung führten zu Schichtdicken von ~100 μm mit einer akzeptable Rauheit. Mit einem Array aus mehreren Sprühpistolen ist eine Rolle zu Rolle Produktion durchaus denkbar. Dennoch ist ein gravierender Nachteil dieser lösungsbasierten Abscheidung das Lösemittel selbst, genauer gesagt, das verbleibende Lösemittel in der Schicht. Mehrlagige dicke Schichten benötigen entweder ein aufwendiges Trocknungsverfahren, wie hier in eine mehrstündige Behandlung in einem Hochvakuumofen, welches nicht frei von Nebeneffekten ist, oder das Abscheiden von möglichst dünnen Schichten und Warten bis das Lösemittel verdunstet ist. Das Warten bringt jedoch, da an Luft gesprüht worden ist, Oxidationen mit sich, welche wie im vorigen Abschnitt erwähnt den Dunkelstrom erhöhen und auch einfach ein Zeitproblem ist, bedenkt man Schichtdicken von einem Millimeter. Die Transferierung in eine inerte Atmosphäre wäre ein Anfang um wenigstens die Oxidation zu vermeiden. Eine elegantere Lösung wäre allerdings, das Lösemittel vor der Abscheidung aus dem Material zu bekommen. Dazu würde man ebenso eine Suspension erzeugen und diese mit einem Antilösemittel fällen. Die Fällung müsste man zerkleinern und so das verbliebene Lösemittel aus diesem feinkörnigen Granulat

abdampfen lassen. Dieses Granulat könnte anschließen auf dem Substrat verteilt werden und mit einer temperierten Presse zu einer aktiven Schicht verbunden werden. So könnten sich dicke Schicht ohne Lösemittel und Sauerstoff herstellen lassen. Offene Fragestellungen sind dann z.B., wie die Morphologie in dem Granulat oder in der Schicht gleichmäßig optimiert werden kann.

Literaturverzeichnis:

- 1 LAZZARONI, R., et al. The poly-3-hexylthiophene/NOPF6 system: A photoelectron spectroscopy study of electronic structural changes induced by the charge transfer in the solid state. *The Journal of Chemical Physics*, 1990, 93. Jg., Nr. 6, S. 4433-4439.
- 2 MIHAILETCHI, Valentin D., et al. Electron transport in a methanofullerene. *Advanced Functional Materials*, 2003, 13. Jg., Nr. 1, S. 43-46..
- 3 BRABEC, Christoph J.; SARICIFTCI, Serdar N. *Recent developments in conjugated polymer based plastic solar cells*. Springer Vienna, 2001.
- 4 JANSSEN, G., et al. Optimization of morphology of P3HT/PCBM films for organic solar cells: effects of thermal treatments and spin coating solvents. *The European Physical Journal Applied Physics*, 2007, 37. Jg., Nr. 03, S. 287-290.
- 5 LILLIU, Samuele, et al. Inkjet-printed organic photodiodes. *Thin Solid Films*, 2011, 520. Jg., Nr. 1, S. 610-615.
- 6 KREBS, Frederik C.; FYENBO, Jan; JØRGENSEN, Mikkel. Product integration of compact roll-to-roll processed polymer solar cell modules: methods and manufacture using flexographic printing, slot-die coating and rotary screen printing. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20. Jg., Nr. 41, S. 8994-9001.
- 7 KRAABEL, B., et al. Ultrafast photoinduced electron transfer in conducting polymer—buckminsterfullerene composites. *Chemical physics letters*, 1993, 213. Jg., Nr. 3, S. 389-394.
- 8 YANG, Chia-Ming, et al. Infrared photocurrent response of charge-transfer exciton in polymer bulk heterojunction. *Applied Physics Letters*, 2008, 92. Jg., Nr. 8.
- 9 CHEN, En-Chen, et al. Polymer infrared proximity sensor. *Applied Physics Letters*, 2008, 93. Jg., Nr. 6.
- 10 FOWLER, Ralph Howard; NORDHEIM, L. Electron emission in intense electric fields. In: *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. The Royal Society, 1928. S. 173-181.
- 11 RÖNTGEN, Wilhelm Conrad. Über eine neue Art von Strahlen. *Annalen der Physik*, 1898, 300. Jg., Nr. 1, S. 1-11.
- 12 GERTHSEN, Christian. *Gerthsen Physik*. Springer-Verlag, 2010. Seite 819-852.
- 13 SPAHN, Martin. Flat detectors and their clinical applications. *European radiology*, 2005, 15. Jg., Nr. 9, S. 1934-1947..
- 14 PACELLA, Danilo. Energy-resolved X-ray detectors: The future of diagnostic imaging. *Reports in Medical Imaging*, 2015.

15 CHO, Hyo-Min, et al. Characteristic performance evaluation of a photon counting Si strip detector for low dose spectral breast CT imaging. *Medical physics*, 2014, 41. Jg., Nr. 9, S. 091903.

16 TONCHEV, D., et al. X-ray sensing materials stability: influence of ambient storage temperature on essential thermal properties of undoped vitreous selenium. In: *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing, 2014. S. 012007.

17 ZHAO, Wei; RISTIC, Goran; ROWLANDS, J. A. X-ray imaging performance of structured cesium iodide scintillators. *Medical physics*, 2004, 31. Jg., Nr. 9, S. 2594-2605.

18 YANG, Pin, et al. Effect of Humidity on Scintillation Performance in Na and Tl Activated CsI Crystals. *Nuclear Science, IEEE Transactions on*, 2014, 61. Jg., Nr. 2, S. 1024-1031.

19 GELINCK, Gerwin H., et al. X-ray imager using solution processed organic transistor arrays and bulk heterojunction photodiodes on thin, flexible plastic substrate. *Organic Electronics*, 2013, 14. Jg., Nr. 10, S. 2602-2609.

20 RAUCH, Tobias, et al. Near-infrared imaging with quantum-dot-sensitized organic photodiodes. *nature photonics*, 2009, 3. Jg., Nr. 6, S. 332-336.

21 MILLS, Christopher A., et al. Enhanced x-ray detection sensitivity in semiconducting polymer diodes containing metallic nanoparticles. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2013, 46. Jg., Nr. 27, S. 275102.

22 INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIATION UNITS. *Patient dosimetry for x-rays used in medical imaging*. Oxford University Press, 2005.

23 KABIR, M. Zahangir, et al. Direct conversion x-ray sensors: Sensitivity, DQE and MTF. *IEE Proceedings-Circuits, Devices and Systems*, 2003, 150. Jg., Nr. 4, S. 258-266.

24 SAMEI, Ehsan; FLYNN, Michael J.; REIMANN, David A. A method for measuring the presampled MTF of digital radiographic systems using an edge test device. *Medical physics*, 1998, 25. Jg., Nr. 1, S. 102-113.

25 KASAP, S. O.; KABIR, M. Zahangir; ROWLANDS, J. A. Recent advances in X-ray photoconductors for direct conversion X-ray image detectors. *Current Applied Physics*, 2006, 6. Jg., Nr. 3, S. 288-292.

26 MAIL, Noor; O'BRIEN, Peter; PANG, Geordi. Lag correction model and ghosting analysis for an indirect conversion flat panel imager. *Journal of Applied Clinical Medical Physics*, 2007, 8. Jg., Nr. 3.

27 HOHEISEL, M., et al. Amorphous silicon X-ray detectors. *Journal of non-crystalline solids*, 1998, 227. Jg., S. 1300-1305.

28 COWEN, A. R.; DAVIES, A. G.; SIVANANTHAN, M. U. The design and imaging characteristics of dynamic, solid-state, flat-panel x-ray image detectors for digital

fluoroscopy and fluorography. *Clinical radiology*, 2008, 63. Jg., Nr. 10, S. 1073-1085.

29 CHOULIS, S. A., et al. Investigation of transport properties in polymer/fullerene blends using time-of-flight photocurrent measurements. *Applied physics letters*, 2003, 83. Jg., Nr. 18, S. 3812-3814.

30 GEENS, Wim, et al. Modelling the short-circuit current of polymer bulk heterojunction solar cells. *Thin Solid Films*, 2004, 451. Jg., S. 498-502.

31 BORSINBERGER, P. M.; WEISS, D. S. Photoreceptors for xerography. 1998.

32 MOZER, A. J., et al. Charge transport and recombination in bulk heterojunction solar cells studied by the photoinduced charge extraction in linearly increasing voltage technique. *Applied Physics Letters*, 2005, 86. Jg., Nr. 11, S. 112104.

33 JUŠKA, G., et al. Extraction current transients: new method of study of charge transport in microcrystalline silicon. *Physical review letters*, 2000, 84. Jg., Nr. 21, S. 4946.

34 HANFLAND, Robert, et al. The physical meaning of charge extraction by linearly increasing voltage transients from organic solar cells. *Applied Physics Letters*, 2013, 103. Jg., Nr. 6, S. 063904.

35 HLAING, Htay, et al. Nanoimprint-induced molecular orientation in semiconducting polymer nanostructures. *ACS nano*, 2011, 5. Jg., Nr. 9, S. 7532-7538.

36 GONZÁLEZ, Daniel Moseguí, et al. Improved Power Conversion Efficiency of P3HT: PCBM Organic Solar Cells by Strong Spin–Orbit Coupling-Induced Delayed Fluorescence. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5. Jg., Nr. 8.

37 LILLIU, Samuele, et al. Absence of Structural Impact of Noble Nanoparticles on P3HT: PCBM Blends for Plasmon Enhanced Bulk-Heterojunction Organic Solar Cells Probed by Synchrotron Grazing Incidence X-Ray Diffraction. *arXiv preprint arXiv:1410.4974*, 2014.

38 LILLIU, Samuele, et al. The influence of substrate and top electrode on the crystallization dynamics of P3HT: PCBM blends. *Energy Procedia*, 2012, 31. Jg., S. 60-68.

39 LILLIU, Samuele, et al. Dynamics of crystallization and disorder during annealing of P3HT/PCBM bulk heterojunctions. *Macromolecules*, 2011, 44. Jg., Nr. 8, S. 2725-2734.

40 LILLIU, Samuele, et al. Effects of Thermal Annealing Upon the Nanomorphology of Poly (3-hexylselenophene)-PCBM Blends. *Macromolecular rapid communications*, 2011, 32. Jg., Nr. 18, S. 1454-1460.

41 TEDDE, Sandro F., et al. Fully spray coated organic photodiodes. *Nano letters*, 2009, 9. Jg., Nr. 3, S. 980-983.

-
- 42 GOROKHOVA, E. I., et al. Luminescence and scintillation properties of Gd (2) O (2)/S: Tb, Ce ceramics. *IEEE transactions on nuclear science*, 2005, 52. Jg., Nr. 6, S. 3129.
- 43 BERGER, M. J., et al. XCOM: Photon cross sections database. [Monday, 05-November-2015 13:51:38 CET] *NIST Standard reference database*, 2013, 8. Jg.
- 44 KIEL, Jonathan W., et al. Nanoparticle concentration profile in polymer-based solar cells. *Soft Matter*, 2010, 6. Jg., Nr. 3, S. 641-646.
- 45 LITICHEVSKYI, V., et al. Scintillation panels based on zinc selenide and oxide scintillators. *Functional materials*, 2011, 18. Jg., Nr. 3, S. 391.
- 46 BÜCHELE, Patric, et al. X-ray imaging with scintillator-sensitized hybrid organic photodetectors. *Nature Photonics*, 2015.
- 47 BÜCHELE, Patric, et al. Space charge region effects in bidirectional illuminated P3HT: PCBM bulk heterojunction photodetectors. *Organic Electronics*, 2015, 22. Jg., S. 29-34.
- 48 LUCKERT, Klaus (Hg.). *Handbuch der mechanischen Fest-Flüssig-Trennung*. Vulkan-Verlag GmbH, 2004. Seite 106
- 49 MOULÉ, Adam J.; BONEKAMP, Jörg B.; MEERHOLZ, Klaus. The effect of active layer thickness and composition on the performance of bulk-heterojunction solar cells. *Journal of Applied Physics*, 2006, 100. Jg., Nr. 9, S. 094503.
- 50 KOMMANDEUR, J. Photoconductivity in organic single crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 1961, 22. Jg., S. 339-349.
- 51 GÄRTNER, Wolfgang W. Depletion-layer photoeffects in semiconductors. *Physical Review*, 1959, 116. Jg., Nr. 1, S. 84.
- 52 BISQUERT, Juan, et al. Band unpinning and photovoltaic model for P3HT: PCBM organic bulk heterojunctions under illumination. *Chemical Physics Letters*, 2008, 465. Jg., Nr. 1, S. 57-62.
- 53 DIBB, George FA, et al. Influence of doping on charge carrier collection in normal and inverted geometry polymer: fullerene solar cells. *Scientific Reports*, 2013, 3. Jg.
- 54 SELBERHERR, Siegfried. *Analysis and simulation of semiconductor devices*. Springer Science & Business Media, 2012.
- 55 BRABEC, Christoph J., et al. Origin of the open circuit voltage of plastic solar cells. *Advanced Functional Materials*, 2001, 11. Jg., Nr. 5, S. 374-380.
- 56 KIM, Jong Su, et al. White-light generation through ultraviolet-emitting diode and white-emitting phosphor. *Applied Physics Letters*, 2004, 85. Jg., S. 3696.
- 57 SZE, Simon M.; NG, Kwok K. *Physics of semiconductor devices*. John Wiley & Sons, 2006.

58 LI, Gang, et al. Manipulating regioregular poly (3-hexylthiophene):[6, 6]-phenyl-C 61-butyric acid methyl ester blends—route towards high efficiency polymer solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, 2007, 17. Jg., Nr. 30, S. 3126-3140.

59 LUTHER, Joseph M., et al. Schottky solar cells based on colloidal nanocrystal films. *Nano letters*, 2008, 8. Jg., Nr. 10, S. 3488-3492.

60 GUO, Xugang, et al. Polymer solar cells with enhanced fill factors. *Nature Photonics*, 2013, 7. Jg., Nr. 10, S. 825-833.

61 JIMISON, Leslie H., et al. Vertical confinement and interface effects on the microstructure and charge transport of P3ht thin films. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2013, 51. Jg., Nr. 7, S. 611-620.

62 BELAY, Amare Benor, et al. Effect of UV-ozone exposure on PCBM. *Photovoltaics, IEEE Journal of*, 2012, 2. Jg., Nr. 2, S. 148-153.

63 MEIJER, E. J., et al. Frequency behavior and the Mott–Schottky analysis in poly (3-hexyl thiophene) metal–insulator–semiconductor diodes. *Applied Physics Letters*, 2001, 78. Jg., Nr. 24, S. 3902-3904.

64 SCHAFFERHANS, Julia, et al. Oxygen doping of P3HT: PCBM blends: Influence on trap states, charge carrier mobility and solar cell performance. *Organic Electronics*, 2010, 11. Jg., Nr. 10, S. 1693-1700.

65 KUMAR, Pankaj, et al. A model for the JV characteristics of P3HT: PCBM solar cells. *Journal of Applied Physics*, 2009, 105. Jg., Nr. 10, S. 104507-1.

66 SHOCKLEY, W. E.; READ JR, W. T. Statistics of the recombinations of holes and electrons. *Physical review*, 1952, 87. Jg., Nr. 5, S. 835.

67 JUŠKA, G., et al. Non-Langevin bimolecular recombination in low-mobility materials. *Journal of non-crystalline solids*, 2006, 352. Jg., Nr. 9, S. 1167-1171.

68 ARKHIPOV, V. I.; PEROVA, I. A. Non-Langevin recombination in disordered dielectrics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 1993, 26. Jg., Nr. 8, S. 1301.

69 SHUTTLE, Christopher G., et al. Bimolecular recombination losses in polythiophene: Fullerene solar cells. *Physical Review B*, 2008, 78. Jg., Nr. 11, S. 113201.

70 STREET, R. A., et al. Interface state recombination in organic solar cells. *Physical Review B*, 2010, 81. Jg., Nr. 20, S. 205307.

71 MORANA, Mauro, et al. Organic field-effect devices as tool to characterize the bipolar transport in polymer-fullerene blends: The case of P3HT-PCBM. *Advanced Functional Materials*, 2007, 17. Jg., Nr. 16, S. 3274-3283.

72 BOONE, John M.; SEIBERT, J. Anthony. An accurate method for computer-generating tungsten anode x-ray spectra from 30 to 140 kV. *Medical physics*, 1997, 24. Jg., Nr. 11, S. 1661-1670.

-
- 73 BOONE, John M.; FEWELL, Thomas R.; JENNINGS, Robert J. Molybdenum, rhodium, and tungsten anode spectral models using interpolating polynomials with application to mammography. *Medical Physics*, 1997, 24. Jg., Nr. 12, S. 1863-1874.
- 74 BOONE, John M. Spectral modeling and compilation of quantum fluence in radiography and mammography. In: *Medical Imaging'98*. International Society for Optics and Photonics, 1998. S. 592-601.
- 75 ROCHA, J. G., et al. CMOS X-rays detector array based on scintillating light guides. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2004, 110. Jg., Nr. 1, S. 119-123.
- 76 KASAP, S. O. X-ray sensitivity of photoconductors: application to stabilized a-Se. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2000, 33. Jg., Nr. 21, S. 2853.
- 77 OSSENI, Sèmiyou A., et al. Gadolinium oxysulfide nanoparticles as multimodal imaging agents for T₂-weighted MR, X-ray tomography and photoluminescence. *Nanoscale*, 2014, 6. Jg., Nr. 1, S. 555-564.
- 78 BUNDESÄRZTEKAMMER, BÄK92. Leitlinie der Bundesärztekammer zur Qualitätssicherung in der Computertomographie. 2008.
- 79 KASAP, Safa, et al. Amorphous and polycrystalline photoconductors for direct conversion flat panel x-ray image sensors. *Sensors*, 2011, 11. Jg., Nr. 5, S. 5112-5157.
- 80 CHEN, Hsiang-Yu, et al. Nanoparticle-assisted high photoconductive gain in composites of polymer and fullerene. *Nature nanotechnology*, 2008, 3. Jg., Nr. 9, S. 543-547.
- 81 HEEGER, Alan J.; PARKER, I. D.; YANG, Y. Carrier injection into semiconducting polymers: Fowler-Nordheim field-emission tunneling. *Synthetic Metals*, 1994, 67. Jg., Nr. 1, S. 23-29.
- 82 LI, Gang, et al. Investigation of annealing effects and film thickness dependence of polymer solar cells based on poly (3-hexylthiophene). *Journal of Applied Physics*, 2005, 98. Jg., Nr. 4, S. 043704.
- 83 NG, Tse Nga, et al. Flexible image sensor array with bulk heterojunction organic photodiode. *Applied Physics Letters*, 2008, 92. Jg., Nr. 21, S. 213303.
- 84 VALOUCH, Sebastian. *Organische Fotodioden und deren Ankopplung an mikrooptische Systeme*. Doktorarbeit. Karlsruhe, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Diss., 2012.
- 85 BRABEC, Christoph J., et al. Polymer–fullerene bulk-heterojunction solar cells. *Advanced Materials*, 2010, 22. Jg., Nr. 34, S. 3839-3856.
- 86 OEHZELT, Martin; KOCH, Norbert; HEIMEL, Georg. Organic semiconductor density of states controls the energy level alignment at electrode interfaces. *Nature communications*, 2014, 5. Jg.

-
- 87 VÁZQUEZ, H., et al. Barrier formation at metal–organic interfaces: dipole formation and the charge neutrality level. *Applied surface science*, 2004, 234. Jg., Nr. 1, S. 107-112.
- 88 ARCA, Francesco, et al. Interface trap states in organic photodiodes. *Scientific reports*, 2013, 3. Jg.
- 89 HUANG, Jing, et al. Gd₂O₂S:Eu³⁺ and Gd₂O₂S:Eu³⁺/ Gd₂O₂S hollow microspheres: Solvothermal preparation and luminescence properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 532. Jg., S. 34-40.
- 90 ONODA, Mitsuko, et al. Crystal Structure of Cu₂Gd_{2/3}S₂: Interlayer Short-Range Order of Gd Vacancies. *Journal of Solid State Chemistry*, 2000, 152. Jg., Nr. 2, S. 332-339.
- 91 EICK, H. A. The preparation, lattice parameters and some chemical properties of the rare earth mono-thio oxides. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80. Jg., Nr. 1, S. 43-44.
- 92 VERPLOEGEN, Eric, et al. Effects of thermal annealing upon the morphology of polymer–fullerene blends. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20. Jg., Nr. 20, S. 3519-3529.
- 93 GARCIA-BELMONTE, Germà, et al. Charge carrier mobility and lifetime of organic bulk heterojunctions analyzed by impedance spectroscopy. *Organic Electronics*, 2008, 9. Jg., Nr. 5, S. 847-851.
- 94 NIKL, Martin. Scintillation detectors for x-rays. *Measurement Science and Technology*, 2006, 17. Jg., Nr. 4, S. R37.
- 95 LAU, Ngai Ting; FANG, Ming. On the formation of carbonyl sulfide in the reduction of sulfur dioxide by carbon monoxide on lanthanum oxysulfide catalyst; A study by XPS and TPR/MS. *Journal of catalysis*, 1998, 179. Jg., Nr. 2, S. 343-349.
- 96 KABIR, M. Z., et al. Effect of repeated x-ray exposure on the resolution of amorphous selenium based x-ray imagers. *Medical physics*, 2010, 37. Jg., Nr. 3, S. 1339-1349.
- 97 STREET, R. A.; NORTHRUP, J. E.; KRUSOR, B. S. Radiation induced recombination centers in organic solar cells. *Physical Review B*, 2012, 85. Jg., Nr. 20, S. 205211.
- 98 GELINCK, Gerwin H., et al. X-Ray Detector-on-Plastic With High Sensitivity Using Low Cost, Solution-Processed Organic Photodiodes. *IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES*, 2016.

Danksagung

Im wahrscheinlich am häufigsten gelesenen Abschnitt meiner Dissertation möchte ich allen Danken die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- Meinem Doktorvater Prof. Dr. Uli Lemmer danke ich für die Übernahme der Betreuung der Dissertation. Er hatte stets ein offenes Ohr für meine fachlichen Anliegen, behielt den Überblick und trug mit seinen Ideen, geschöpft aus seinem reichen Erfahrungsschatz, zum Erfolg dieser Arbeit bei.
- Meinen Betreuern Dr. Sandro Francesco Tedde und insbesondere Dr. Oliver Schmidt danke ich, dass sie mich als geeigneten Kandidaten für dieses spannende Projekt gesehen haben. Durch die gewährten Freiheiten, den gelenkten Tatendrang, die fordernde Motivation und wertgeschätzte Kreativität gebührt Euch ein großer Teil des Geschaffenen.
- Ich danke Sabine Szyszkowski nicht nur, dass Sie mich in der Kunst des Sprühens unterwiesen hat und für die ununterbrochene Unterstützung, sondern hauptsächlich für unvergessliche Reinraumtage mit ihrem Lieblingsdoktorand.
- Meinen Leidensgenossen und Freunden René Fischer, Markus Biele und Moses Richter danke ich für die Zusammenarbeit und lebensbereichernde Momente innerhalb und außerhalb meiner Promotion.
- Der gesamten Siemens Arbeitsgruppe, insbesondere Dr. David Hartmann, Judith Hürdler, Barbara Wegler, Cindy Montenegro, Elena Rubiu, Dr. Wilhelm Metzger und allen Nichterwähnten gilt mein besonderer Dank.
- Für die tatkräftige Zusammenarbeit mit den Kollegen des Projektverbunds, darunter die CAN GmbH mit Dr. Christoph Gimmler und Dr. Katharina Poulsen, das iMEET mit Moses Richter und Dr. Gebhard Matt und das INM mit Dr. Tobias Kraus und Dr. Genesis Ngwa Ankah, bedanke ich mich zutiefst.
- Meiner Frau Silke danke ich grenzenlos für ihre nicht endende Unterstützung bei Tiefschlägen und das Feiern von Erfolgen. Zusammen haben wir diesen Lebensabschnitt erfolgreich gemeistert.
- Ich danke meiner Familie und ganz besonders meinen Eltern. Euer selbstloser Beitrag ist nicht in Worte zu fassen.

