

# Oberflächenphotospannung an Grenzflächen mit organisch-anorganischen und organisch-organischen Nanokompositen

Dissertation  
zur Erlangung des akademischen Grades  
Doktor der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von  
Steffen Fengler

angefertigt am  
Helmholtz-Zentrum Berlin

eingereicht im Fachbereich Physik der  
Freien Universität Berlin

November 2015

Disputationstermin: 9.3.2016

1. Gutachter: PD Dr. Thomas Dittrich
2. Gutachter: Prof. Dr. Paul Fumagalli

## **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit erkläre ich, Steffen Fengler, die vorliegende Arbeit „Oberflächenphotospannung an Grenzflächen mit organisch-anorganischen und organisch-organischen Nanokompositen“ selbstständig und ausschließlich unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel erstellt zu haben.

Diese Arbeit ist nicht schon einmal in einem früheren Promotionsverfahren angenommen oder als ungenügend bewertet worden.

Berlin,



## Kurzzusammenfassung

Nanokomposite sind Verbundmaterialien deren Komponenten auf der Nanometerskala miteinander durchmischt sind. Im Fall von Solarzellen handelt es sich bei den Komponenten um anorganische Halbleiter und organische Moleküle, zwischen denen sich eine Volumengrenzfläche ausbildet. Sind beide Komponenten organische Moleküle, so bildet sich eine organisch-organische Grenzfläche aus, wie sie z.B. in organischen Solarzellen vorkommt. Eine anorganisch-organische Volumengrenzfläche bildet sich in Nanokompositen aus anorganischen Halbleitern und organischen Molekülen aus wie z.B. in Schichten aus kolloidalen Quantenpunkten. Für anorganische Halbleiter sind die ungesättigten Bindungen für die elektronische Struktur der Grenzfläche bestimmend. Sie können lokalisierte Zustände ausbilden, in welche freie Ladungsträger aus den Bändern eingefangen werden oder rekombinieren können. In organischen Molekülen sind die Bindungen abgesättigt, wodurch sich an einer reinen organischen Grenzfläche keine lokalisierten Zustände ausbilden. Die Beeinflussung der Molekülzustände einer organischen Grenzfläche durch Zustände eines angrenzenden Materials können zur Ausbildung von Ladungsaustauschzuständen (CT-Zuständen) führen. Ladungsträger sind innerhalb eines konjugierten Moleküls über das gesamte Molekül delokalisiert. Es wurde mittels transientser und modulierter Messungen der Oberflächenphotospannung (SPV) die Ladungstrennung an anorganisch-organischen Grenzflächen am Beispiel von CdSe-Quantenpunkten abgeschieden auf ITO und Schichten von Subphthalocyanin (SubPc), Zinkphthalocyanin (ZnPc), Magnesiumphthalocyanin (MgPc) und dem Fulleren  $C_{60}$ , abgeschieden auf ITO und Gold, untersucht. Am Beispiel von Akzeptor-Donator-Mischschichten aus SubPc und  $C_{60}$  bzw. MgPc und  $C_{60}$  wurde die Ladungstrennung an organisch-organischen Grenzflächen untersucht. Die Auswertung der SPV-Messungen erfolgte sowohl qualitativ als auch quantitativ durch Anpassung der Messdaten mit simulierten Transienten und Spektren. Hierzu wurden für die untersuchten Materialsysteme vereinfachte Modelle entwickelt und in Zufallsbewegungssimulationen integriert. Die Modelle berücksichtigen räumliche und energetische Verteilungen von lokalisierten und delokalisierten Zuständen sowie Rekombinationsniveaus. Die Verwendung vereinfachter Modelle erlaubte, aufgrund der stark reduzierten Simulationszeit, die Anpassung der SPV-Messungen realer Systeme mit den aus den Simulationen berechneten Daten, wodurch erstmalig SPV-Transienten über sieben Größenordnungen in der Zeit und modulierte SPV Spektren angepasst werden konnten. Die Anpassung der physikalischen Größen erfolgte durch wiederholte nacheinander folgende Optimierung der einzelnen Größen. Um die Verwechslung von lokalen mit globalen Minima im Fehlerquadrat der Abweichung der simulierten von der realen Messung zu vermeiden, wurden vor jedem Anpassungsversuch den zu optimierenden Größen zufällige Rangnummer zugeordnet, die die Reihenfolge, in der die Größen optimiert werden, festlegt. Des Weiteren wurden an Akzeptor-Donator-Mischschichten mittels modulierter SPV-Messungen HOMO- und LUMO-Fehlanpassungen bestimmt. Die durchgeführten Untersuchungen ermöglichten die Bestimmung der Verteilung transportlimitierender Defekte in Bezug zu delokalisierten Zuständen und Rekombinationsniveaus.

## Abstract

Nanocomposites are composites of materials interpenetrating each other on the nanometer scale. In the case of solar cells, these components are inorganic semiconductors and organic molecules between which a bulk interface is formed. If both components are organic molecules, an organic-organic interface will occur, like, for example, in organic solar cells. If the nanocomposite consists of inorganic semiconductors and organic molecules, an inorganic-organic bulk interface is formed, as it is the case, for example, for colloidal quantum dots embedded in molecules. Organic and inorganic materials, caused by their different surface electronic structures, form different interfaces. For inorganic semiconductors, unsaturated bonds determine the electronic structure of the interface. They can form localized states, which lead to trapping and recombination of free charge carriers from the bands of the inorganic semiconductor. Bonds of organic molecules are saturated; therefore pure organic interfaces have no localized states. Molecular states of an organic interface can be influenced by states of adjacent material which can lead to the formation of charge transfer states (CT-states). In a conjugated molecule, charge carriers are delocalized over the entire molecule. In this work, charge separation at inorganic-organic interfaces using the example of CdSe quantum dots deposited on ITO and layers of subphthalocyanine (SubPc), zinc phthalocyanine (ZnPc), magnesium phthalocyanine (MgPc) and the fullerene C<sub>60</sub>, deposited on ITO and gold, is examined by transient and modulated surface photovoltage (SPV) measurements. Using the example of an acceptor-donor blend, charge separation at organic-organic interfaces was examined. For this purpose, nanocomposites of SubPc and C<sub>60</sub> as well as of MgPc and C<sub>60</sub> were investigated. The analyses of the SPV measurements carried out qualitatively as well as quantitatively by fitting measured data with simulated transients and spectra. For this purpose, simplified models of the investigated material systems were developed and integrated into random walk simulations. The models take into account spatial and energetic distributions of localized and delocalized states as well as recombination levels. The use of simplified models allowed, due to the strong reduction in simulation time, fitting SPV transients of real systems with those calculated from simulations, which made it possible to fit SPV transients over seven orders of magnitude in time and modulated SPV spectra for the first time. The adjustment of physical variables was carried out by repeated successive optimization of individual variables. In order to avoid the confusion of local with global minima of the squares of the deviation of simulated and real measurements, a random rank number deciding the order of optimization of variables has been assigned to each variable to be optimized before each adjustment attempt. It was demonstrated for acceptor-donor blend layers, how HOMO and LUMO offsets can be determined by means of modulated SPV measurements. Carried out investigations allowed the determination of the distribution of transport limiting defects in relation to the delocalized states and recombination levels.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
<b>1. Organisch/anorganische Grenzflächen für Solarzellen</b> .....	<b>4</b>
1.1. Klassifizierung von Solarzellen mit organisch/organischen und organisch/ anorganischen Grenzflächen .....	4
1.2. Quantenpunkte .....	6
1.2.1. Quantenbeschränkung .....	6
1.2.2. Transport von Exzitonen und freien Ladungsträgern in Quantenpunktschichten .....	8
1.3. Schichten aus konjugierten organische Moleküle .....	12
1.3.1. Konjugierte organische Moleküle .....	12
1.3.2. Donator- und Akzeptormoleküle und Ladungsträgertransport .....	14
1.4. Die Formierung der hybriden Grenzfläche: Das Integer Charge Transfer – Modell .....	16
1.5. Unordnung in Molekülschichten .....	18
<b>2. Methoden</b> .....	<b>20</b>
2.1. Probenpräparation .....	20
2.1.1. Herstellung von Metalloxidsubstraten .....	20
2.1.2. Herstellung ultradünner Schichten aus kolloidalen CdSe – Quantenpunktösungen durch Ziehen aus Suspensionen und Ligandenaustausch .....	20
2.1.3. Gasphasenabscheidung von Schichten aus konjugierten organischen Molekülen .....	23
2.2. Untersuchung von Ladungstrennung mit Methoden der Oberflächenphotospannung .....	25
2.2.1. Prinzip der Oberflächenphotospannung .....	25
2.2.2. Modulierte Oberflächenphotospannung .....	28
2.2.3. Transiente Oberflächenphotospannung .....	33
2.3. Kelvinsondenkraftmikroskopie .....	33
2.3.1. Prinzip .....	34
2.3.2. Probencharakterisierung .....	37
<b>3. Gestreckte Exponenten und Verteilungsfunktionen</b> .....	<b>42</b>
3.1. Phänomenologie gestreckter Exponenten .....	42
3.2. Einfluss verschobener oder abgeschnittener Gaußverteilungen .....	48
3.3. Korrelation zwischen Streckungsparameter, Zeitkonstanten und Verteilungsbreite für gaußartige Verteilungsfunktionen .....	50
3.4. Zeitabhängige Wichtung der Anzahl der Ladungsträger über den Ort .....	57

<b>4. Simulation von transientser und modulierter Oberflächenphotospannung für ungeordnete und nanostrukturierte Systeme .....</b>	<b>58</b>
4.1. Zufallsbewegung eines photogenerierten Ladungsträgers .....	59
4.2. Näherung für isolierte Nanopartikel im Falle einer Ladungstrennung.....	65
4.3. Multiparameteranpassung mittels zufälliger Rangnummer .....	68
4.4. Erweiterung auf modulierte spektralabhängige Oberflächenphotospannung .....	72
4.5. Erweiterung auf Zufallsbewegung mehrerer Ladungsträger .....	76
<b>5. Relaxation getrennter Ladungsträger in kolloidalen CdSe-Quantenpunktschichten.....</b>	<b>77</b>
5.1. Temperaturabhängige transiente SPV-Messungen an Monolagen aus Quantenpunkten .....	77
5.1.1. Messregime .....	77
5.1.2. Temperaturabhängige Relaxation von SPV Signalen von mit Dithiol nachbehandelten Monolagen aus Quantenpunkten auf ITO.....	78
5.1.3. Temperaturabhängige Relaxation von SPV Signalen von mit Pyridin nachbehandelten Monolagen aus Quantenpunkten auf ITO.....	83
5.1.4. Temperaturabhängige Relaxation von SPV Signalen von mit NaOH nachbehandelten Monolagen aus Quantenpunkten auf ITO.....	90
5.1.5. Vergleich des Einflusses der Oberflächenbehandlung auf Parameter in der Näherung des isolierten Quantenpunktes.....	93
5.2. Einfluss des Substrates auf die Relaxation getrennter Ladungsträger .....	97
5.3. Mehrfachschichten von Quantenpunkten auf ITO.....	100
5.4. Diskussion und Schlussfolgerungen.....	108
<b>6. Untersuchung hybrider Grenzflächen mittels Methoden der Oberflächenphotospannung .....</b>	<b>111</b>
6.1. Transiente SPV-Messungen an hybriden Systemen .....	111
6.1.1. SubPc/MoO <sub>3</sub> -Grenzfläche.....	111
6.1.2. C <sub>60</sub> /MoO <sub>3</sub> -Grenzfläche.....	116
6.2. Spektrale SPV-Messungen an hybriden Systemen.....	119
6.2.1. SubPc/MoO <sub>3</sub> -Grenzfläche.....	119
6.2.2. C <sub>60</sub> /MoO <sub>3</sub> -Grenzfläche.....	126
6.2.3. C <sub>60</sub> /AZO- und C <sub>60</sub> /ITO-Grenzfläche .....	129
6.3. Zusammenfassung und Vergleich hybrider Grenzflächen.....	133
6.4. HOMO- und LUMO-Fehlanpassung am Akzeptor-Donator-Heteroübergang .....	137
<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>144</b>

<b>Abkürzungsverzeichnis .....</b>	<b>147</b>
<b>Symbolverzeichnis .....</b>	<b>148</b>
<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>151</b>
<b>Publikationsliste des Autors .....</b>	<b>162</b>
<b>Danksagung.....</b>	<b>164</b>



## Einleitung

Solarzellen tragen in zunehmendem Maße zur unabhängigen Stromversorgung bei. Mit zunehmender Marktintegration von gedruckten Schaltungen von organischer Elektronik [Brütting2012] [Cicoira2013] [Koch2013], stellt sich auch ein zunehmender Bedarf nach preisgünstiger Stromversorgung ein. Hierbei ist die hauptsächliche Anforderung nicht mehr die Langlebigkeit, sondern die preisgünstige Herstellung. So werden in naher Zukunft beispielsweise für die Paketverfolgung Schaltungen verwendet werden, die direkt auf die Verpackung gedruckt werden. Die hierbei erforderliche Lebensdauer der Solarzellen reduziert sich dabei auf Tage bis Monate. Jedoch hindert der, im Vergleich zu klassischen anorganischen Solarzellen, geringe Wirkungsgrad bislang die kommerzielle Verbreitung. Druckbare aktive halbleitende Schichten können zum Beispiel auf Grundlage von sogenannten Quantenpunktschichten [Kim2011] oder Schichten aus organischen konjugierten Polymeren realisiert werden [Cicoira2013].

In Hybridsolarzellen [Arici2004] [Günes2008] sollen die Vorteile von organischen und anorganischen Materialien miteinander kombiniert werden. Dabei ergibt sich die Herausforderung der Anpassung von Grenzflächen an Anforderungen hinsichtlich Ladungstrennung und Ladungstransport. Eine wichtige praktische Frage ist, ob die Kombination beider Materialklassen längerfristig zu höheren Wirkungsgraden bei akzeptabler Stabilität führen kann. Hierfür ist ein besseres Verständnis der elektronischen Zustände an Grenzflächen und grenzflächennahen Bereichen von elementarer Bedeutung, da diese sowohl die Ladungstrennung, als auch den Ladungstransport entscheidend limitieren können.

Sowohl mit anorganischen Quantenpunkten [Brus1984], als auch mit konjugierten organischen Molekülen [Günes2007a] kann man die Absorptionseigenschaften gezielt variieren. Zum Erhalt der elektronischen Eigenschaften von Quantenpunktschichten werden anorganische Quantenpunkte untereinander mittels organischer Moleküle voneinander isoliert. Dadurch entstehen organisch-/ anorganische Nanokomposite. Zum Anderen werden Donator- und Akzeptormoleküle in Domänen mit Durchmessern im Nanometerbereich zur lokalen Ladungstrennung miteinander kombiniert, da die Diffusionslängen der Exzitonen im reinen Donator- oder Akzeptormaterial viel kleiner sind als die Absorptionslängen. Dadurch entstehen organisch-/ organische Nanokomposite.

Ein Nanokomposit besteht generell aus zwei oder mehreren Phasen, die einander auf einer Nanometerskala durchdringen. Aufgrund dieser Tatsache spielen innere Grenzflächen für elektronische und Transporteigenschaften von Nanokompositen eine entscheidende Rolle. Die einander durchdringenden Materialien geben dem neuen effektiven Material qualitativ neue Eigenschaften im Vergleich zu den einzelnen Materialien. Zum Beispiel werden Bereiche mit Akzeptor- bzw. Donatormolekülen zu lokalen Elektronen- bzw. Lochleitern, die gemeinsam einen effektiven Absorber mit unterschiedlichen Bandlücken für die Absorption und den Ladungstransport bilden. In organischen Solarzellen werden solche Nanokomposite auch als Bulk-Hetero-Junction bezeichnet [Sariciftci1992]. An dieser Stelle sei bemerkt, dass C<sub>60</sub>-Moleküle als Akzeptoren in organischen Solarzellen eine entscheidende Rolle spielen [Kroto1985].

Besteht das Nanokomposit aus organischen und anorganischen Materialien, kommt es zum Zusammenspiel verschiedener Arten von lokalisierten und delokalisierten Zuständen. So existieren im Volumen des anorganischen Halbleiters delokalisierte Zustände in Form von Bändern und lokalisierte Zustände an den Grenzflächen in Form von ungesättigten Bindungen [Kittel2006]. Im Volumen des organischen Halbleiters treten die delokalisierten Zustände als HOMO und LUMO – Zustände [Brütting2012] auf, die sich im Gegensatz zum anorganischen Halbleiter, allerdings nur über ein einzelnes Molekül erstrecken. HOMO und LUMO – Zustände können ihrerseits Bänder ausbilden, die allgemein allerdings deutlich schwächere Bandcharakteristik aufweisen als klassische Bänder. Kommen nun verschiedene organische oder organische und anorganische Materialien an der Grenzfläche in Kontakt, führt die gegenseitige Beeinflussung der Zustände beider Materialien zur Ausbildung einer weiteren Klasse von lokalisierten Zuständen, den Ladungstransferzuständen (CT - Zustände). Wie auch in der anorganischen Solarzelle führen lokalisierte Zustände einerseits zu Unordnung und andererseits zu einer Hinderung des Ladungstransportes. Je nach Tiefe in Bezug auf delokalisierte Zustände und Abstand von Defektzuständen kommt es zum defektlimitierten Transport oder zu Hüpftransport (hopping transport bzw. charge transfer [Marcus1959] [Miller1960]). Die Dichte und Verteilung von Defektzuständen ist außerordentlich wichtig für die Beschreibung von organisch-/ anorganischen und organisch-/organischen Nanokompositen.

Transiente [Johnson1957] und spektrale [Duzhko2001] Methoden der Oberflächenphotospannung (SPV) haben den Vorteil, dass sie Aussagen zur Ladungstrennung, Ladungstransport und elektronischen Zuständen in grenzflächennahen Bereichen zulassen und als photoelektrische Methoden sehr empfindlich sind [Kronik1999]. Methoden der Oberflächenphotospannung wurden in dieser Arbeit für die Untersuchung von Modellsystemen mit CdSe-Quantenpunkt- sowie C<sub>60</sub>-, Phthalocyanin- und C<sub>60</sub>:Phthalocyanin-Schichten angewendet. Als Substrate wurden verschiedene Metalloxide und Gold eingesetzt.

Im ersten Kapitel wird zuerst auf die Eigenschaften von Quantenpunkten, wie zum Beispiel die Quantenbeschränkung, das Kern-Hülle-Modell und den Einfluss der Oberflächendefekte, sowie die resultierenden Konsequenzen für den Ladungstransport in Quantenpunktschichten, eingegangen. Anschließend werden konjugierte organische Moleküle betrachtet, wobei auf Akzeptor- und Donatormolekülen eingegangen wird und in das Integer Charge Transfer-Modell zur Beschreibung der hybriden Grenzfläche kurz eingeführt wird. Das Kapitell schließt mit einer Betrachtung der Aspekte von Unordnung in Molekülschichten.

Im zweiten Kapitel werden zuerst die angewandten Präparationsmethoden beschrieben, wobei näher auf die Darstellung der in dieser Arbeit verwendeten organischen Schichten mittels Gasphasenascheidung eingegangen wird. Anschließend wird die in die Hauptuntersuchungsmethode, die Oberflächenphotospannungsmessung (SPV-Messung), beschrieben, wobei auf die modulierte spektrale, sowie die transiente SPV-Messung eingegangen wird. Abschließend wird das Prinzip der Kelvinsondenkraftmikroskopie beschrieben und es findet mit der Bestimmung der Austrittsarbeiten eine erste Charakterisierung der untersuchten Proben statt.

Im dritten Kapitel werden gestreckte Exponentialfunktionen [Kohlrausch1854] eingeführt und es wird deren Relevanz zur Beschreibung der Messung an physikalischen Systemen untersucht. Dazu wird unter anderem der Einfluss von Verteilungen und Verteilungsparametern von Systemgrößen auf die Parameter der gestreckten Exponentialfunktion veranschaulicht.

Das vierte Kapitel beschäftigt sich mit der Simulation von Zufallsbewegungen (Random Walk [Lemke1996]) in physikalischen Systemen. Hierbei wird mit der Einführung der Zufallsbewegung eines einzelnen photogenerierten Ladungsträgers begonnen. Anschließend findet eine beispielhafte Beschreibung des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Modells des isolierten Quantenpunktes statt. Im Anschluss wird erstmals die Anpassung der transienten SPV-Messungen anhand des zuvor beschriebenen Modells unter Einführung zufälliger Rangnummern von Parametern veranschaulicht. Es findet erstmals eine Erweiterung des Simulationsmodells auf modulierte spektralabhängige SPV-Messungen statt. Das Kapitel endet mit einer Beschreibung der Realisierung einer Simulation, welche die Zufallsbewegung mehrerer Ladungsträger berücksichtigt.

Im fünften Kapitel wird die Relaxation getrennter Ladungsträger in Quantenpunktschichten untersucht. Hierzu wird zuerst die Herangehensweise bei der temperaturabhängigen transienten SPV-Messung beschrieben. Anschließend findet für verschiedene Systeme von Monolagen von Quantenpunkten abgeschieden auf Substraten eine Analyse der gewonnenen Messdaten durch Anpassung mittels Simulation statt. Im Ergebnis werden aus den Anpassungen Parameter wie die Zustandsverteilungen und Defektdichte ermittelt und für verschiedene Systeme miteinander verglichen. Anschließend werden unter Nutzung der aus der Anpassung der Messungen an Monolagen gewonnenen Daten Messungen von Proben mit mehrlagigen Quantenpunktschichten simuliert, mit realen Messungen verglichen und qualitative Schlussfolgerungen getroffen in Hinblick auf energetische Verteilungen Unterschiede zwischen Quantenpunktschichten im Volumen und an der Grenzfläche betrachtet. Abschließend findet eine Diskussion der Ergebnisse statt.

Im sechsten Kapitel werden hybride Grenzflächen am Beispiel von organischen Molekülen und Nanokompositen (Phthalocyanine und  $C_{60}$ ), abgeschieden auf Metalloxidsubstraten, untersucht. Dabei werden zuerst transiente SPV-Messungen an verschiedenen Molekülsorten abgeschieden auf  $MoO_3$  mittels Simulation analysiert. Anschließend werden modulierte spektrale SPV-Messungen an verschiedenen Molekülsorten ausgewertet, wobei näher auf den Einfluss des Substrates, sowie die durch Zusammenwirkung von Molekülschicht und Substrat erzeugten CT-Zustände eingegangen wird. Im Folgenden findet eine qualitative Auswertung weiterer Messungen an hybriden Grenzflächen statt. Am Ende des Kapitels wird mit der präzisen Bestimmung von HOMO- und LUMO-Fehlanpassungen eine weitere Anwendung der SPV-Messung präsentiert.

# 1. Organisch/anorganische Grenzflächen für Solarzellen

## 1.1. Klassifizierung von Solarzellen mit organisch/organischen und organisch/anorganischen Grenzflächen

Als Absorber für organische Solarzellen [Chamberlain1983] [Hoppe2004b] stehen eine Vielzahl organischer Moleküle zur Verfügung, wodurch eine weite Variation des Absorptionsbereiches möglich ist. Grundsätzlich unterscheidet man zwischen kleinen Molekülen, wie beispielsweise den Phthalocyaninen, und Polymeren [Coropceanu2007]. Im Gegensatz zu anorganischen Halbleitern absorbieren organische Halbleiter nicht alles Licht oberhalb eines Schwellwertes der Photonenenergie, sondern absorbieren aufgrund der endlichen Breite der HOMO (highest occupied molecule orbital) und LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) Niveaus nur Photonen innerhalb eines Frequenzbandes [Patil1988] [Tran-Thi1997]. Somit ist es nicht nur möglich Absorber zu entwickeln, die ideal auf das Sonnenspektrum abgestimmt sind, sondern auch Absorber für organische Tandemsolarzellen [Hadipour2008] zu entwickeln, um das Sonnenlicht noch effizienter nutzen zu können. Bei organischen Tandemsolarzellen werden zwei Ansätze verfolgt. Einerseits können, wie bei allen klassischen Tandemsolarzellen, Absorber mit verschiedenen Absorptionsbanden kombiniert werden, um in den einzelnen Absorbern der Solarzelle Photonen verschiedener Energie zu absorbieren [Dennler2006]. Ein anderer Ansatz ist, in einer Tandemsolarzelle Absorber gleicher Zusammensetzung zu nutzen, um die Transportwege der Ladungsträger kurz zu halten [Drechsel2005]. Da die Absorptionslänge von organischen Absorbern [Günes2007a] die Diffusionslänge der freien Ladungsträger (1.3.2.) überschreitet, kann keine organische Solarzelle mit optisch dichtem Absorber, also einem Absorber, den nahezu kein Photon durchquert, ohne absorbiert zu werden, gebaut werden. Werden nun mehrere Zellen übereinander angeordnet, die für sich genommen eine zu geringe Absorberdicke haben, um den Großteil des Lichtes einzufangen, aber aufgrund der kürzeren Wege der Ladungsträger zu den Kontakten eine höhere Quanteneffizienz besitzen, können Solarzellen gebaut werden, die eine höhere Effizienz besitzen als eine Zelle mit nur einem Übergang [Drechsel2005].

Bei der anorganisch/organischen Solarzelle (Hybridsolarzelle) werden im Absorber organische mit anorganischen Materialien mit dem Ziel der Nutzung der Vorteile beider Materialklassen kombiniert [Arici2004]. Hauptsächlich soll der Verbund aus der höheren Beweglichkeit der freien Ladungsträger in anorganischen Materialien mit den hohen Absorptionskoeffizienten der organischen Materialien, gegenüber rein organischen Solarzellen, eine höhere Effizienz bei gleichzeitig, gegenüber den anorganischen Solarzellen, geringeren Kosten erbringen. [Günes2008]

In einer Solarzelle mit organischem Absorber müssen die Exzitonen an einer internen Grenzfläche des Absorbers aufgespalten werden [Rand2007]. Bei einer Solarzelle handelt es sich dann um eine hybride Solarzelle, wenn die Aufspaltung der Exzitonen hauptsächlich an der hybriden, also organisch/anorganischen, Grenzfläche passiert [Saunders2008]. Im Gegensatz zu der rein organischen Akzeptor/Donator-Solarzelle [Hoppe2004b] wird Akzeptor oder Donator gegen ein anorganisches Material ausgetauscht [Arici2004]. Um die für die Exzitonendissoziation [Inal2010] notwendige große Grenzfläche zur Verfügung zu stellen, muss das anorganische Material nanostrukturiert sein [Radychev2011]. Die nanostrukturierte Grenzfläche kann durch Nanostäbchen [Huynh2002] [Riedel2014],

Nanokristallite [Han2006] [Zabel2009] oder nanoporöse Oberflächen [Jeong2012] realisiert werden. Nanostäbchen werden hierbei hauptsächlich aus Zinkoxid [Hames2010] präpariert. Zwecks Bandanpassung und Verbesserung der Leitfähigkeit ist es bei verschiedenen Präparationsmethoden auch möglich, die ZnO-Nanostäbchen beispielsweise mit Magnesium zu dotieren [Fang2010]. Nanokristallite, zum Beispiel aus Cadmiumselenid (CdSe) [Greenham1996] [Zhou2010], Bleisulfid (PbS) [Günes2007b] [Plass2002] oder Metalloxiden [Bouclé2010] [Adikaari2010], können direkt in die organische Komponente eingebettet werden. Metalloxide mit großer Bandlücke  $E_g$ , wie Zinkoxid (ZnO) ( $E_g = 3,3 \text{ eV}$  [Srikant1998]), Titanoxid (TiO<sub>2</sub>) (Anatas  $E_g = 3,21 \text{ eV}$ , Rutil  $E_g = 3,00 \text{ eV}$  [Reyes-Coronado2008]) oder Molybdänoxid (MoO<sub>3</sub>) ( $E_g = 2,98 \text{ eV}$  [Kröger2009]), tragen nur einen zu vernachlässigenden Teil zur Absorption im Ultraviolettbereich bei. Allgemein besitzen Nanopartikel, im Vergleich zu einem Volumenabsorber aus gleichem Material, signifikant erhöhten Absorptionskoeffizienten [Yu2003], so dass Nanopartikel aus CdSe oder PbS ihrerseits ebenfalls zur Absorption beitragen können. Nanoporöse Oberflächen können beispielsweise aus Nanopartikeln, die vor der Abscheidung der organischen Komponente abgeschieden wurden, oder durch (elektro-)chemisches Ätzen, erzeugt werden (z.B. Herstellung von porösen Silizium durch Ätzen in Fluorwasserstofflösungen [Canham1990]).

Abbildung 1.1 fasst nochmal die Klassen von Solarzellen zusammen, in die Solarzellen mit (teilweise) organischen Absorbern untergliedert werden können. Im Fall der Akzeptor/Donator Solarzelle folgen schichtweise Kathode/Akzeptor/Donator/Anode aufeinander. Um die Quanteneffizienz zu erhöhen, kann die effektive Grenzfläche auf verschiedene Weise vergrößert werden. Bei der organischen Tandemsolarzelle [Hadipour2008] wird die Absorberstruktur der Akzeptor/Donator Solarzelle mehrmals wiederholt, was zu einer Reihenschaltung und Summierung der Spannungen der Einzelzellen führt. Die Verbindung der Einzelzellen erfolgt durch Rekombinationsschichten. Im einfachsten Fall wird die Vergrößerung der effektiven Grenzfläche durch Mehrfachausführung der planaren Akzeptor/Donator-Grenzfläche realisiert. Die Absorber der organischen Tandemsolarzelle können auch als Akzeptor/Donator-Mischabsorber ausgeführt werden, was zu Nanokompositen mit Volumenheteroübergängen (bulk heterojunction) führt. Mit dem Volumenheteroübergang kann die Vergrößerung der Grenzfläche auch ohne wiederholende Präparation des Akzeptor/Donator-Absorbers erreicht werden indem Akzeptor und Donator gleichzeitig präpariert werden.

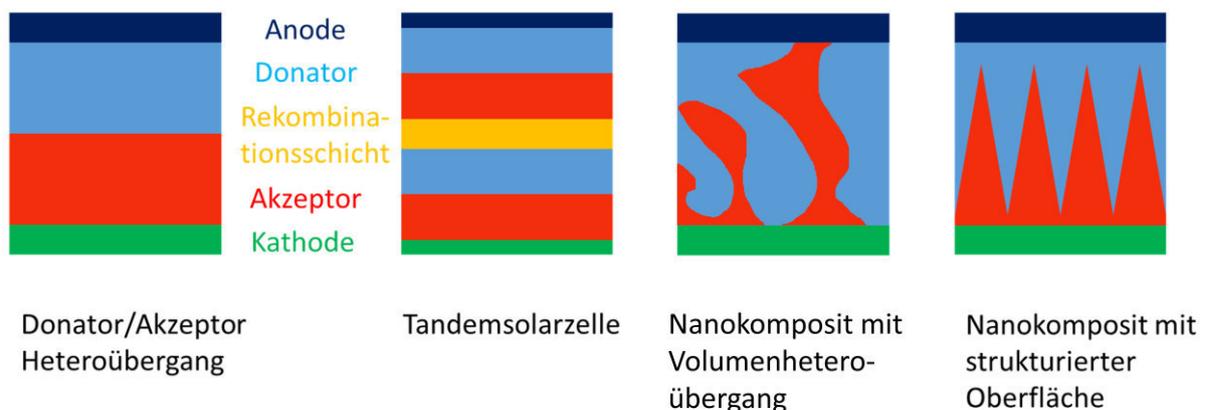


Abbildung 1.1: Klassifizierung von Solarzellen mit teilweise oder komplett organischen Absorbern.

Eine Durchmischung von Akzeptor und Donator kann ebenfalls durch nacheinander folgende Präparation von Akzeptor und Donator erreicht werden, indem das zuerst präparierte Material infolge Selbstorganisation während der Präparation [Yip2008] oder durch Nachbehandlung eine strukturierte Oberfläche erhält. [Saunders2008]

## 1.2. Quantenpunkte

### 1.2.1. Quantenbeschränkung

Als Quantenpunkte (eng. "Quantendot") werden Nanokristalle bezeichnet, deren Durchmesser kleiner als der materialspezifische Exzitonradius ist [Weller1993]. Die Grundidee zum Exziton geht auf Frenkel zurück, der das zugrundeliegende Phänomen als Anregungswelle (excitation wave) beschrieb [Frenkel1931]. Ein Exziton ist der gebundene Zustand zwischen einem angeregten Elektron und der von diesem zurückgelassenen Elektronenfehlstelle, dem Loch [Liang1970]. Die Bindung zwischen beiden Ladungen geschieht über die, aufgrund der entgegengesetzten Ladungen von Elektron und Loch, anziehend wirkenden Coulombkraft [Sumi1977]. Damit kann das Exziton mit dem Wasserstoffatom verglichen werden, wobei der Exzitonradius  $a_{Ex}$  die Entsprechung zum Bohrradius  $a_0$  darstellt und der Abstand ist, in dem das Elektron gedacht das Loch umkreist. Beide Radien hängen über das Verhältnis der relativen Permittivitäten und das Verhältnis der Massen von Exziton und Wasserstoffatom voneinander ab. Im Wasserstoffatom wird das Proton aufgrund seiner gegenüber dem Elektron 1835 mal größeren Masse [Dyck1981] als ruhend angenommen. Die gesamte kreisende Masse ist daher praktisch die Masse des Elektrons  $m_e$ . Im Exziton sind Masse von Elektron und Loch von der gleichen Größenordnung, sodass keine von beiden vernachlässigt werden kann. Anschaulich kreisen also beide Ladungen wie Hammer und Hammerwerfer um einen gemeinsamen Schwerpunkt. Die kreisende Masse ist damit die effektive Masse  $\mu_{eff}$  bestehend aus der Masse des Elektrons und der Masse des Loches  $m_l$ :

$$\frac{1}{\mu_{eff}} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_l}. \quad (1.1)$$

Da im Wasserstoffatom der Raum zwischen Elektron und Proton leer ist, ist die Permittivität vollständig durch die Permittivität des Vakuums  $\epsilon_0$  beschrieben. Die relative Permittivität  $\epsilon_r$  ist also 1 und muss damit im Verhältnis der Permittivitäten von Wasserstoffatom und Exziton nicht extra aufgeschrieben werden. Damit kann der Exzitonradius nach

$$a_{Ex} = \epsilon_r^{Ex} \cdot \frac{m_e}{\mu_{eff}} \cdot a_0 \quad (1.2)$$

berechnet werden, wobei  $\epsilon_r^{Ex}$  die relative Permittivität des Materials ist, in dem sich das Exziton befindet. Wie im Wasserstoffatom, bewirkt auch im Exziton die gegenseitige Anziehung eine Bindungsenergie, die aufgebracht werden muss um freie Ladungsträger zu erzeugen. Im Wasserstoffatom ist das die Ionisierungsenergie  $E_I$ . Aus der Ionisierungsenergie kann die Exzitonbindungsenergie  $E_{Ex}$  abgeschätzt werden:

$$E_{Ex} = \frac{E_I}{(\epsilon_r^{Ex})^2} \frac{\mu_{eff}}{m_e}. \quad (1.3)$$

Quantenpunkte bestehen, bei Exzitonenradien von wenigen bis zu wenigen zehn Nanometern, typischerweise aus einigen tausend Atomen. Aus einem Durchmesser unterhalb des Exzitonenradius ergeben sich für die optischen und elektronischen Eigenschaften Unterschiede zu Kristallen gleichen Materials aber größeren Durchmessers. Die Ursache ist die zunehmende Diskretisierung der elektronischen Zustände durch die sogenannte Quantenbeschränkung (eng. „quantum confinement“) [Alivisatos1996] [Brus1983]. So sind die Zustände in einem einzelnen Quantenpunkt nicht Bestandteil von Bändern, sondern existieren als separate, sogenannte exzitonsche Zustände. Der energetische Abstand der Zustände zueinander vergrößert sich für ein Material je mehr desto kleiner der Kristall ist.

Die experimentelle Beobachtung des Quantenbeschränkungseffektes [Bawendi1992] [Takagahara1992] [Wise2000] lässt sich bereits leicht an dem vereinfachten Beispiel eines Potentialtopfes nachvollziehen [Alivisatos1996] [Weller1993]. Sei  $\Psi$  die Wellenfunktion des betrachteten Ladungsträgers und

$$V(r) = \begin{cases} 0, & r < r_{QD} \\ \infty, & r \geq r_{QD} \end{cases} \quad (1.4)$$

das Potential das durch den Quantenpunkt mit Radius  $r_{QD}$  gegeben ist und auf den Ladungsträger wirkt, ist die Schrödingergleichung des Systems:

$$\left[ \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + V(r) \right] \Psi = E_n \Psi. \quad (1.5)$$

Hierbei ist  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ , wobei  $h$  das plancksche Wirkungsquantum ist.

Die Schrödingergleichung lässt sich innerhalb des Potentialtopfes mit dem Lösungsansatz

$$\Psi = e^{-ikr} \quad (1.6)$$

lösen, wobei die Wellenzahl  $k = n \frac{\pi}{r_{QD}}$  gelten muss, wobei  $n = 1, 2, 3 \dots$  gilt, damit  $\Psi$  eine stehende Welle beschreibt (die Wellenfunktion muss am Rand des Potentialtopf null sein). Damit ergeben sich durch die Quantenbeschränkung als Eigenwerte die diskreten Energien

$$E_n = \frac{1}{2m_e} \left( \frac{n\pi\hbar}{r_{QD}} \right)^2. \quad (1.7)$$

Die Energie eines Zustandes  $E_s$  ist also die Summe aus Energie der Bandkante des Materials im Volumen  $E_b$  und dem Beitrag durch die Quantenbeschränkung  $E_n$ . Je kleiner der Radius  $r_{QD}$  des Quantenpunktes, desto größer der Einfluss der Quantenbeschränkung auf die Energie des Zustandes.

Abbildung 1.2 fasst den Effekt der Quantenbeschränkung zusammen. Ist die Strukturgröße eines Halbleiters im Bereich des Exzitonenradius (a), führt die Eingrenzung der Wellenfunktion des Exzitons (b) zu einer Aufspaltung der Energieniveaus (c). Dadurch verschiebt sich die Absorptionskante mit zunehmender Verringerung der Strukturgröße zu höheren Energien [Brus1984].

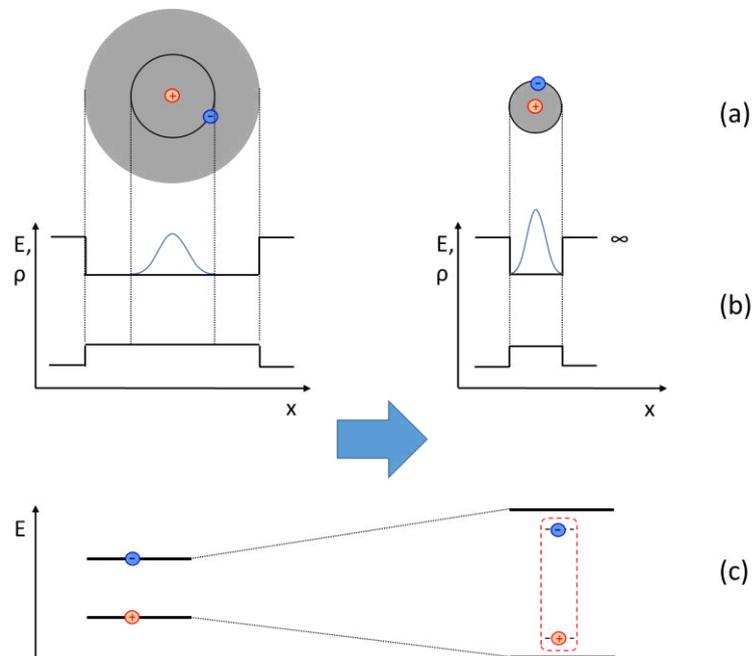


Abbildung 1.2: Vergleich der Eigenschaften von Halbleitern mit Strukturgrößen  $\gg$  dem Exzitonenradius mit jenen  $<$  dem Exzitonenradius: (a) Unterschreitet der Durchmesser des Nanokristalls den Exzitonenradius, wird im Modell des unendlich hohen Potentialtopfes die Ausdehnung der Wellenfunktion auf die Ausdehnung des Quantentopfes begrenzt (b), was mit abnehmenden Abmessungen des Quantentopfes zu einer zunehmenden Aufspaltung der Zustände führt (c).

### 1.2.2. Transport von Exzitonen und freien Ladungsträgern in Quantenpunktschichten

Aufgrund der separierten Zustände existieren in einem Quantenpunkt keine Band-Band-Übergänge, sondern exzitoniche Übergänge. Das Bild des Energiebandes kann nur einer größeren Gruppe von Quantenpunkten zugeordnet werden; immer dann, wenn die Summe aus Radius der Quantenpunkte und dem Abstand zwischen ihnen klein gegen den Exzitonenradius ist; also der Abstand zwischen den Mittelpunkten der Quantenpunkte klein gegen den Exzitonenradius ist. Erstreckt sich der Exzitonenradius über mehrere Quantenpunkte, ist das gleichbedeutend damit, dass die Wellenfunktion der Ladungsträger sich über mehrere Quantenpunkte erstreckt. Die aus der Wellenfunktion abgeleitete Wahrscheinlichkeitsdichte besagt dann, dass die Ladungsträger also über mehrere Quantenpunkte delokalisiert sind, womit ein Band erzeugt ist. Dennoch kommt es auch in

diesem Fall in der Regel zu keiner bandartigen Leitung, da Defektzustände an der Quantenpunktoberfläche Ladungsträger einfangen und somit den Transport behindern [Guyot-Sionnest2012].

Die Delokalisierung des exzitonischen Zustandes über den gesamten Quantenpunkt bedeutet, dass die Position eines in einem separierten Quantenpunkt befindlichen Ladungsträgers nur auf das Volumen des Quantenpunktes eingegrenzt werden kann. Der Begriff der Leitfähigkeit kann also auf das Volumen des einzelnen Quantenpunktes nicht angewendet werden. Lediglich an der Quantenpunktoberfläche kann es zu Leitung über Defekte, beziehungsweise in einer organischen Hülle des Quantenpunktes, zu Leitung über Molekülzustände, kommen. Die Leitfähigkeit zwischen Quantenpunkten ist durch den Quantenpunktstandort und durch das Material zwischen den Quantenpunkten bestimmt.

Eine Besonderheit von Quantenpunkten ist das Verhältnis zwischen Atomen an der Oberfläche und Atomen im Volumen. Während beispielsweise in einem Absorber aus monokristallinem Silizium etwa jedes millionste Atom ein Oberflächenatom ist, kann bei kleinen Quantenpunkten etwa jedes zweite Atom Teil der Grenzfläche sein. Die nicht abgesättigten Bindungen der Oberflächenatome wirken als Defekte und damit potentiell als Rekombinationszentren [Katari1994] [Leung1999] [Pokrant1999], wodurch die Oberflächenrekombinationsrate bei Quantenpunkten um Größenordnungen höher als bei Volumenabsorbern ist. Talapin et al. zeigte zum Beispiel für Quantenpunkte in Lösung, dass der Photolumineszenzwirkungsgrad bei 10 % liegt, also nur jedes zehnte Exziton strahlend rekombiniert [Talapin2001]. Im Umkehrschluss bedeutet das, dass neun von zehn Exzitonen an rekombinationswirksamen Defekten, also Defekten mit Energieniveaus zwischen Grundzustand und erstem exzitonischen Zustand, rekombiniert sind. Nach Passivierung der Quantenpunkte erhöhte sich der Photolumineszenzwirkungsgrad auf 70% [Talapin2001]. Die Passivierung der Oberfläche der Quantenpunkte erhöht also signifikant die Exzitonenlebensdauer und spielt daher eine entscheidende Rolle für die Vergrößerung der Diffusionslänge der Exzitonen in Schichten aus Quantenpunkten.

Im Zusammenhang mit der Stabilisierung von Quantenpunkten wird zwischen dem Kern des Quantenpunktes und dessen stabilisierender Hülle unterschieden (eng. „core shell“), wobei der Kern entsprechend ausschließlich aus dem eigentlichen Quantenpunkt und die Hülle aus einer passivierenden Schicht bestehen. Dies ist in Abbildung 1.3 (a) dargestellt. Soll die Oberfläche nur gegen elektronische Einflüsse passiviert werden, kann ein Material mit, im Vergleich zum Quantenpunkt, größerer Bandlücke auf die Oberfläche aufgebracht werden. Dieses Konzept wird beispielsweise auch zur Passivierung von Siliziumabsorbern verwendet, in welchen der Absorber durch eine chemisch stabile und mit einer durch eine Bandlücke von 9 eV optisch transparenten Fensterschicht aus  $\text{SiO}_2$  passiviert wird. CdSe Quantenpunkte können mit Cadmiumsulfid (CdS) passiviert werden, da CdS ebenfalls chemisch stabil ist und mit einer Bandlücke von 2,6 eV die Bandlücke von CdSe von 1,7 eV überschreitet, und die Grenzfläche zwischen CdS und CdSe einen Typ 1 - Heteroübergang ausbildet, bei welchem die Leitungsbandkante von CdS über der von CdSe und die Valenzbandkante von CdS unterhalb der von CdSe liegen [Liu2000] [Talapin2001]. Eine weitere Möglichkeit der Passivierung, die zusätzlich die Quantenpunkte auch gegen Agglomeration in Lösung schützt, ist die Passivierung mit organischen Molekülen. Hierbei wird die Oberfläche der Quantenpunkte mit vorzugsweise einer Lage kleiner Moleküle stabilisiert.

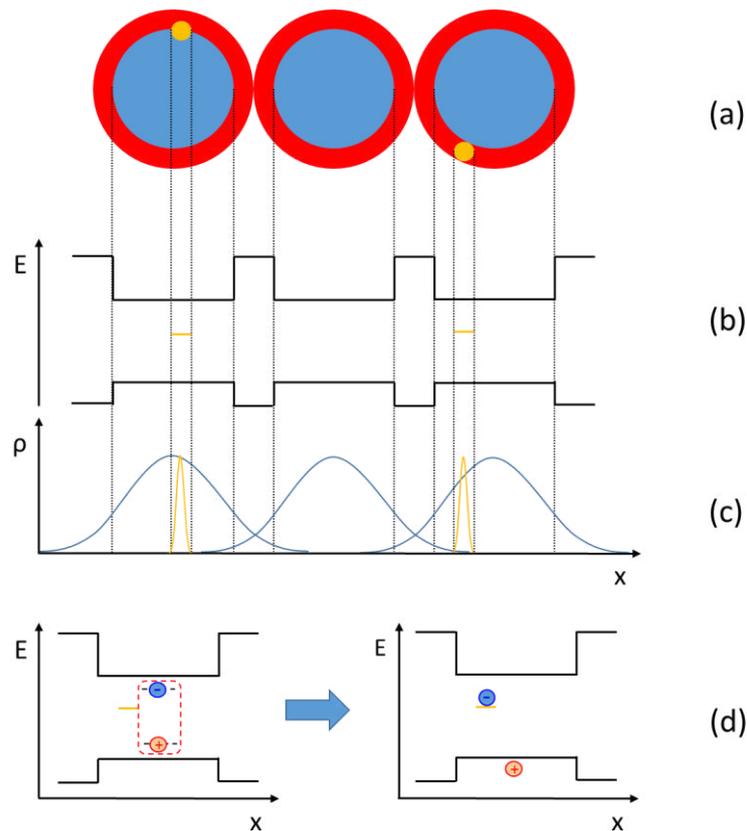


Abbildung 1.3: (a) Die Hülle (rot) der Quantenpunkte führt zu räumlicher Trennung der Quantenpunktkerne (blau). Die Defekte (orange) können auf ungesättigte Bindungen an der Oberfläche des Quantenpunktkerns, oder auf Zustände in der Hülle zurück zu führen sein. (b) Unter der Annahme von Molekülzuständen außerhalb der Bandlücke des Quantenpunktes bilden die Molekülzustände Barrieren. (c) Die Barrieren führen zum bevorzugten Aufenthalt der Ladungen innerhalb der Quantenpunkte. Die delokalisierten Zustände besitzen eine über den Quantenpunkt hinaus ausgedehnte Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte  $\rho$ , was zur Ausbildung von Minibändern führt [Vanmaekelbergh2005]. Defekte führen zu lokalisierten Zuständen an denen es zu Dissoziation von Exzitonen kommen kann (d).

In Abhängigkeit der funktionellen Gruppen der Moleküle kann die Anlagerung entweder aufgrund von van der Waals Kräften oder durch chemische Bindungen zwischen Oberflächenmolekülen und Molekülen erfolgen. Aufgrund ihrer Anbindung an den Quantenpunkt werden die angelagerten Moleküle als Liganden bezeichnet.

Die Passivierung stellt für Quantenpunktschichten sozusagen ein notwendiges Übel dar. So ist die Separierung der Quantenpunkte nötig, da bei einem direkten Kontakt der Kerne der Quantenpunkte zwar die rekombinationsaktiven Oberflächen größtenteils erhalten blieben, aber alle weiteren Charakteristika des Quantenpunktes aufgehoben würden. Bei direktem Kontakt der Quantenpunkte würden die Potentialwälle der Quantenpunkte aufgehoben werden und eine poröse Struktur entstehen, welche effektiv keine Quantenbeschränkung mehr aufweisen würde, da in Bereichen stärkerer Agglomeration bereits eine Quasivolumenstruktur entstünde. Die Quantenpunkthülle ist also unabdingbar, stellt

allerdings aufgrund ihrer endlichen Dicke sowohl im Falle einer organischen als auch einer anorganischen Hülle ein Hindernis für den Ladungstransport dar. Die Zustände der Hülle müssen im Allgemeinen immer außerhalb der Bandlücke des Kerns liegen (Typ 1 - Heteroübergang), damit sich an der Grenzfläche zwischen Kern und Hülle keine effektive Bandlücke ausbildet (Abbildung 1.3 (b)). Die effektive Bandlücke wäre zwangsweise kleiner als der Abstand zwischen Grundzustand und ersten exzitonischen Zustand des Kerns, wodurch die maximal mögliche Aufspaltung der Quasiferminiveaus in einer Quantenpunktsolarzelle reduziert würde. Aufgrund der Äquivalenz der Leerlaufspannung  $V_{OC}$  und der Aufspaltung der Fermienergie der Elektronen  $E_F^e$  und Löcher  $E_F^h$

$$V_{OC} = \frac{E_F^e - E_F^h}{e} \quad (1.8)$$

kommt eine Reduzierung der Differenz zwischen Grundzustand und dem ersten exzitonischen Zustand auf eine effektive Bandlücke einer Reduzierung der Leerlaufspannung gleich. Das Material der Hülle wird also im Allgemeinen immer so gewählt werden, dass Kern und Hülle eines Quantenpunktes einen Typ 1 - Heteroübergang ausbilden. Dafür ist die erwähnte Passivierung des CdSe Quantenpunktes mit CdS ein Beispiel.

Die Leitungsband- bzw. Valenzbandfehlpassung hält die Elektronen bzw. Löcher im Kern des Quantenpunktes. Für eine Hülle aus Liganden gilt dies äquivalent mit den niedrigsten unbesetzten Molekülorbitalen (LUMO) bzw. höchsten besetzten Molekülorbitalen (HOMO) der organischen Liganden anstelle der Leitungsbandunterkante bzw. Valenzbandoberkante einer anorganischen Hülle. Der Typ 1 - Übergang zwischen Kern und Hülle des Quantenpunktes stellt für das Exziton eine Barriere dar, die die Ladungsträger des Exzitons überwinden müssen, damit das Exziton einen anderen Quantenpunkt erreichen kann (Abbildung 1.3 (c)). Der Quantenpunkt stellt daher für das Exziton einen Fallenzustand dar. Die Diffusionslänge des Exzitons hängt vom Exzitonradius ab. Die Wahrscheinlichkeit, dass ein Exziton über eine Reihe von Quantenpunkten zu einer externen Grenzfläche gelangt und dort dissoziiert, sinkt mit zunehmender Entfernung des Exzitons zur betreffenden Grenzfläche.

Eine andere Möglichkeit ist, dass das Exziton direkt an dem Quantenpunkt dissoziiert (Abbildung 1.3 (d)), in welchem es durch Photogeneration zuvor erzeugt wurde. Aufgrund der Defekte an der Oberfläche eines Quantenpunktes ist dies erheblich wahrscheinlicher, als dass ein Exziton über mehrere Quantenpunkte wandert. Liganden stellen ihrerseits Zustände zur Verfügung welche, wenn ihre energetischen Lagen dies zulassen, für Ladungsträgertransport zwischen einzelnen Quantenpunkten zur Verfügung stehen. Liganden können ebenfalls an der Oberfläche von Quantenpunkten Zustände anbieten, die genauso wie Defektstellen an der Quantenpunktoberfläche zum Transport von Ladungsträgern über die Quantenpunktoberfläche genutzt werden können [Cho2008] [Guyot-Sionnest1999]. Der Transport zwischen diesen räumlich und energetisch voneinander getrennten Zuständen lässt sich am besten durch Hüpfen der Ladungsträger zwischen den Zuständen beschreiben (eng. „hopping transport“) [Marcus1959] [Mead1962] [Miller1960]. Ein Exziton kann durch das Einfangen eines Ladungsträgers in einem Defektzustand oder einen Ligandenzustand an der Oberfläche des Quantenpunktes aufgespalten werden, sobald die dabei frei werdende Energie mindestens der Exzitonbindungsenergie entspricht. Wurde der Ladungsträger von einem Oberflächendefekt eingefangen, ist die

Wahrscheinlichkeit mit zunehmender Tiefe des Zustandes größer, dass der Ladungsträger dennoch mit dem im Quantenpunkt verbliebenen Ladungsträger rekombiniert, der Oberflächenzustand also als Rekombinationszentrum fungiert. Wird der Ladungsträger von einem Ligandenzustand eingefangen, kann dieser im Idealfall durch die Ligandenschicht abgeführt werden, indem er sich durch Hüpfen über Zustände der Liganden bewegt. Insofern bieten die organischen Liganden gegenüber den anorganischen Hüllen einen Vorteil, da die Lokalisation in den organischen Molekülen höher sein kann als in anorganischen Hüllen. Organische Liganden bilden damit ein weitestgehend vom Quantenpunkt über den Abstand von mehreren Bindungslängen losgelöstes System, während die direkt aufliegende anorganische Schicht mit einer Bindungslänge Abstand keine rekombinationshemmende Wirkung hat. Der Nachteil der geringeren Leitfähigkeit der organischen Hülle gegenüber der anorganischen Schicht spielt aufgrund der allgemein gegenüber eines Volumenabsorbers geringen Leitfähigkeit einer Quantenpunktschicht sicherlich keine entscheidende Rolle.

Eine Solarzelle, bei der die Exzitonen bis zur Grenzfläche des Quantenpunktabsorbers laufen müssen um in freie Ladungsträger aufgespalten zu werden, ist also immer schwieriger zu realisieren als eine Solarzelle, in der die Exzitonen lokal am Quantenpunkt getrennt werden. Insofern fungieren Defekte auf einem Quantenpunkt nicht zwangsweise als Rekombinationszentrum, sondern können, zusammen mit dem Quantenpunkt, auch als eine zur lokalen Ladungstrennung führende Grenzfläche aufgefasst werden.

### **1.3. Schichten aus konjugierten organische Moleküle**

#### **1.3.1. Konjugierte organische Moleküle**

Neben den klassisch für Solarzellen verwendeten anorganischen Halbleitern, können auch organische Halbleiter (Moleküle) als Absorber für Dünnschichtsolarzellen verwendet werden. Moleküle verhalten sich ähnlich wie Quantenpunkte. Elektronisch sind sie durch das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) und das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) charakterisiert, wobei das HOMO der bindende Grundzustand und das LUMO der antibindende, erste angeregte Zustand sind (Abbildung 1.4). Der Grundzustand und der angeregte Zustand sind die aus der Überlappung von 2  $p_z$ -Orbitalen zweier aneinander bindender Atome im Molekül entstehenden  $\pi$ -Orbitale, die zu einer zu der  $\sigma$ -Bindung zusätzlichen  $\pi$ -Bindung zwischen zwei Atomen im Molekül führen. Hierbei wird das energetisch günstigere Orbital, in dem sich im Grundzustand beide zur  $\pi$ -Bindung beitragenden Elektronen befinden, als bindendes  $\pi$ -Orbital bezeichnet, während das energetisch höher liegende antibindende Orbital als  $\pi^*$ -Orbital bezeichnet wird. Der Ladungstransport im Molekül ist auf die Delokalisierung der Elektronen im Molekül zurückzuführen. Die Delokalisierung eines Elektrons wird durch das Orbital, welchem es zugehörig ist, beschrieben. In Kohlenstoffatomen kommt es zu einer Angleichung der Energieniveaus des s-Orbitales und der p-Orbitale [Eggert1968]. Diese sogenannte Hybridisierung sorgt dafür, dass sich die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen aus einem der an der Hybridisierung beteiligten Orbitale sich über alle beteiligten Orbitale auszudehnen. In einer Kette von Kohlenstoffatomen führt der Überlapp der Hybridorbitale dann zur Ausbildung der  $\sigma$ -Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen. Außerdem führt der Überlapp der Hybridorbitale einzelner Atome dazu, dass die Elektronen nun nicht nur über

alle am Hybridorbital eines Atoms beteiligten Orbitale delokalisiert sind, sondern über alle miteinander verbundenen Hybridorbitale einer Kohlenstoffatomkette, woraus sich die Leitfähigkeit innerhalb eines Moleküls erklärt [Heeger1988].

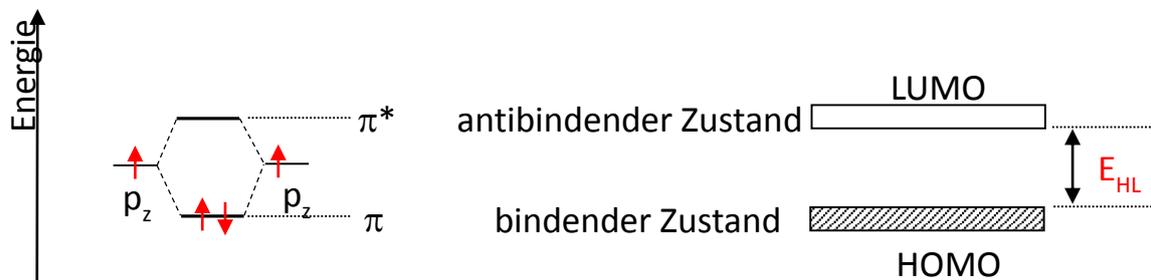


Abbildung 1.4: Aus den  $p_z$ -Orbitalen zweier Atome bildet sich durch Überlapp das gemeinsame, bindende  $\pi$ -Orbital und das gemeinsame, antibindende  $\pi^*$ -Orbital. Im Grundzustand befinden sich beide Elektronen im bindenden  $\pi$ -Orbital, was dem HOMO entspricht. Das antibindende  $\pi^*$ -Orbital entspricht dem LUMO und wird im Fall eines angeregten Moleküls durch ein Elektron besetzt.

Moleküle besitzen separate exzitonische Zustände. Im Vergleich zu anorganischen Quantenpunkten weisen sie jedoch eine geringere Permittivität von typischerweise 2 ... 4 auf, was aufgrund der Coulombenergie zu einer höheren Exzitonenbindungsenergie von typischerweise 100 - 400 meV führt [Steim2010]. Im Gegensatz zu anorganischen Halbleitern, deren Exzitonen eine geringere Bindungsenergie aufweisen und den Mott-Wannier-Exzitonen zugeordnet werden, handelt es sich bei organischen Halbleitern um Frenkel-Exzitonen. Ihr Exzitonradius begrenzt das Exziton auf ein einzelnes Molekül, was zu Diffusionslängen der Exzitonen im einstelligen Nanometerbereich [Blom2007] und typischen Lebenszeiten im Nanosekundenbereich führt [Markov2005] [Haugeneder1999]. Die Absorptionslänge in organischen Materialien ist in der Regel (o.B.d.A.) deutlich größer als die Exzitonendiffusionslänge. Daher genügt es bei einer organischen Solarzelle nicht eine Zelle aus einer Folge planarer Schichten zu entwerfen bei der in einem optisch dichten, organischen Absorber Exzitonen erzeugt werden, die erst bei Erreichen einer Grenzfläche dissoziieren können. Die Exzitonendissoziation muss im Absorber passieren. Da aufgrund der hohen Exzitonenbindungsenergie die Aufspaltung des Exzitons allerdings nicht wie bei klassischen Halbleitern durch thermische Anregung möglich ist, ist das Exziton auf eine Grenzfläche angewiesen. Zwischen den aneinander grenzenden Materialien muss mindestens eine Differenz der energetischen Lagen der HOMO- oder LUMO-Niveaus bereitstehen die ausreicht um die Exzitonenbindungsenergie aufzubringen. Dies kann an einer organisch/organischen oder einer organisch/anorganischen Grenzfläche [Mora-Seró2010] passieren.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Grenzflächen mit den kleinen organischen Molekülen Borsubphthalocyaninchlorid (SubPc), Zinkphthalocyanin (ZnPc), Magnesiumphthalocyanin (MgPc) und Buckminsterfulleren ( $C_{60}$ ) untersucht. Bei  $C_{60}$  handelt es sich um ein nahezu kugelförmiges Molekül, welches aus 60 Kohlenstoffmolekülen besteht. Es wurde durch Kroto et al. 1985 zufällig während Experimenten präpariert und entdeckt, die zum Verständnis der

Formierung von langkettigen Kohlenstoffmolekülen führen sollten. Die einzelnen Atome in diesem Molekül spannen 20 sechseckige und 12 fünfeckige Flächen auf, wodurch die Molekülstruktur der Form eines Fußballs gleicht [Kroto1985]. C<sub>60</sub>-Moleküle wirken auf Elektronen als Akzeptor [Haddon1986]. Durch Dotierung können C<sub>60</sub>-Molekülkristalle superleitend werden. So zeigten Hebard et al., dass mit Kalium dotiertes C<sub>60</sub> bei Temperaturen unterhalb 18 K supraleitend wird [Hebard1991]. Für die Dotierung mit den Alkalimetallen Natrium, Cäsium und Rubidium konnte ebenfalls Supraleitfähigkeit bei geringfügig niedrigeren Temperaturen von etwa 14 K gezeigt werden [Rosseinsky1992]. Wird zum Dotieren das Interhalogenid Iodchlorid verwendet, kann sogar bei Temperaturen oberhalb 60 K Supraleitung erreicht werden [Song1993].

Die Phthalocyanine wurden 1907 von Braun et al. entdeckt [Braun1907]. Ihre molekulare Struktur wurde 1934 durch Linstead et al. aufgeklärt [Linstead1933] [Linstead1934]. Sie werden nicht nur in Solarzellen als Absorber eingesetzt [Pope1992] [Tang1986], sondern finden als Farbstoffe auch in Druckern und Kopieren Anwendung [Kasap1991]. Phthalocyanine können mit mehr als 40 verschiedenen Metallatomen dotiert werden [Moser1964], wodurch ihre optischen Eigenschaften über einen weiten Bereich variiert werden können. Weiterhin von Vorteil ist ihre einfache Herstellung, sowie ihre hohe Temperaturstabilität (Kupferphthalocyanin ist z.B. thermisch stabil bis 550 °C) [Moser1964].

### **1.3.2. Donator- und Akzeptormoleküle und Ladungsträgertransport**

Die Besetzung des HOMO/LUMO eines Moleküls hängt von der Lage der Fermienergie ab. Ein organisches Material mit einer Fermienergie nahe der HOMOs/LUMOs führt zu einer unvollständigen Besetzung der HOMOs/LUMOs und in Folge zu einer Leitfähigkeit von Löchern/Elektronen. Befinden sich zwei organische Material miteinander im Kontakt und ist bei einem das HOMO und bei dem anderen das LUMO näher an der Fermienergie, so werden bei ähnlicher HOMO-LUMO-Lücke die Elektronen/Löcher mehrheitlich zum Material bei dem die LUMOs/HOMOs näher der Fermienergie sind abfließen, da sie dabei ihre Energie reduzieren können. Da Moleküle mit einem HOMO/LUMO nahe der Fermienergie bevorzugt Elektronen abgeben/aufnehmen werden sie auch als (Elektronen-) Donatoren / (Elektronen-) Akzeptoren bezeichnet. Aufgrund der durch die bereits erwähnte teilbesetzungsbedingt besseren Leitfähigkeit, nehmen Akzeptoren/Donatoren nicht nur bevorzugt Elektronen/Löcher auf, sondern leiten diese auch besser als die jeweils andere Ladungsträgersorte. An der Akzeptor-Donator-Grenzfläche können also Exzitonen in Elektronen und Löcher aufgespalten werden, und im Anschluss die Elektronen über den Akzeptor und die Löcher über den Donator über separate Pfade zu den jeweiligen Elektroden der Solarzelle geleitet werden (s. Abbildung 1.5) [Oosterhout2009].

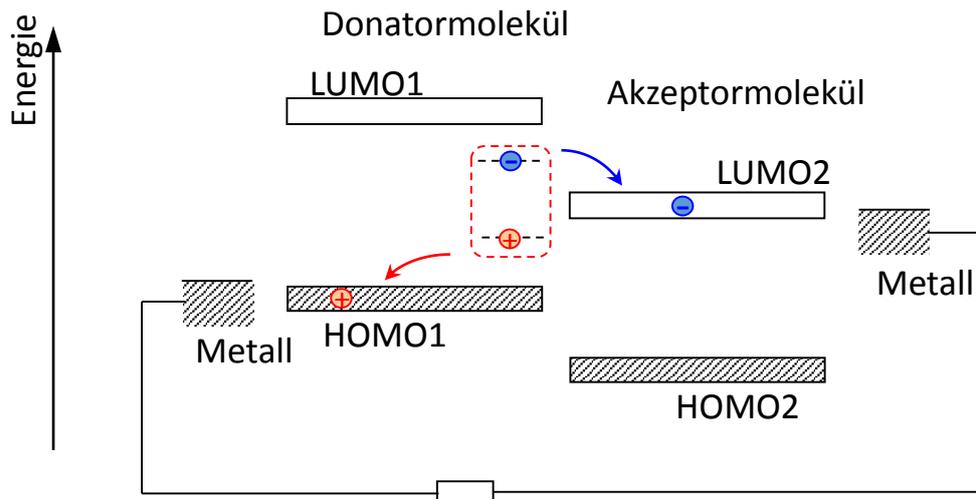


Abbildung 1.5: Ladungstrennung an der Akzeptor-Donator-Grenzfläche.

Da eine effektive Exzitonendissoziation nur gewährleistet werden kann, wenn die Exzitonen innerhalb der Exzitonendiffusionslänge eine Akzeptor-Donator-Grenzfläche erreichen, bestehen die effizientesten organischen Solarzellen aus Akzeptor-Donator-Mischabsorbem (eng. „blends“) die auf molekularem Maßstab miteinander vermischt sind. Eine Möglichkeit der Präparation derartiger Schichten ist die Codeposition des Akzeptors und des Donators welche in Kapitel 2.1.3. beschrieben wird. Aus Abbildung 1.5 lässt sich außerdem ableiten, dass organische Mischabsorber verschiedene Bandlücken für den Transport und die Absorption haben. Während die Absorptionsbandlücke durch die Differenz zwischen HOMO-Oberkante und LUMO-Unterkante des Moleküls mit der geringeren Lücke zwischen HOMO und LUMO gegeben ist, ist die Transportbandlücke die Differenz zwischen Unterkante des LUMOs des Akzeptors und Oberkante des HOMOs der Donators.

Die Mobilität  $\mu$  in den in dieser Arbeit verwendeten organischen Halbleitern liegt im Bereich von  $0,01 \dots 1 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ . So liegt die Elektronenmobilität für Schichten von  $\text{C}_{60}$  beispielsweise zwischen  $0,05 \dots 1 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  [Köenckamp1999] [Rand2005], während für die Löchermobilität von Zinkphthalocyanin Werte von beispielsweise  $0,03 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  gemessen wurden [Rajesh2014]. Damit ist die Beweglichkeit in organischen Halbleiter etwa einen Faktor 10.000 kleiner im Vergleich zu konventionellen Absorbermaterialien, wie beispielsweise kristallinem Silizium, mit einer Beweglichkeit von etwa  $1000 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  [Coropceanu2007]. Der Diffusionskoeffizient kann nach der Einstein – Smoluchowski – Gleichung [Einstein1905]

$$D = \frac{\mu k_B T}{e}, \quad (1.9)$$

berechnet werden, wobei  $k_B$  die Boltzmannkonstante,  $T$  die Temperatur und  $e$  die Elementarladung ist. Für kristallines Silizium erhält man somit bei Raumtemperatur einen Diffusionskoeffizienten von  $26 \text{ cm}^2/\text{s}$ , während (1.9) für organische Materialien entsprechend der um einen Faktor 10.000 kleineren Beweglichkeit einen Wert von ca.  $0,003 \text{ cm}^2/\text{s}$  liefert. Die Diffusionslänge kann nach

$$L = \sqrt{D \cdot \tau_L} \quad (1.10)$$

abgeschätzt werden, wobei  $\tau_L$  die Lebensdauer der Ladungsträger ist. Kommerziell für monokristalline Solarzellen genutztes Silizium besitzt eine Lebensdauer von etwa 2 ms [Yablonovitch1986], womit eine Diffusionslänge von etwa 2 mm erreicht wird, was etwa dem zehnfachen der typischen Absorberdicke von Solarzellen aus kristallinem Silizium entspricht und bedeutet, dass effektiv jeder Ladungsträger die Kontakte der Solarzelle erreicht. Tatsächlich können sogar Siliziumwafer mit Lebensdauern von 35 ms hergestellt werden [Yablonovitch1986], was zu einer Vervielfachung der Diffusionslänge auf beinahe einen Zentimeter führt. Für separierte Ladungsträger in organische Materialien mit Lebensdauern im Bereich von wenigen Nanosekunden [Lee1993] erhält man Diffusionslängen von ca. 10 ... 100 nm, was die Begrenzung für die maximal sinnvolle Absorberdicke darstellt. Unter Ausnutzung der in anorganischen Halbleitern höheren Diffusionslänge können somit hybride Solarzellen mit einer optimalen Absorberdicke von etwa 100 nm hergestellt werden [Beek2005] [Choi2006] [Palaniappan2009]. Die maximalen Durchmesser der Domänen von Akzeptor- bzw. Donatormaterial sind durch die Exzitonendiffusionslängen bestimmt, welche typischer Weise für organische Materialien Werte von 1 ... 40 nm besitzen [Halls1996] [Markov2005] [Peumans2003].

#### 1.4. Die Formierung der hybriden Grenzfläche: Das Integer Charge Transfer-Modell

Die energetische Anpassung [Mora-Seró2010] und die elektronische Struktur der hybriden Grenzflächen für organische und hybride Solarzellen sind in den vergangenen Jahren Gegenstand umfangreicher Forschung gewesen, da die Optimierung der Abführung der in der aktiven organischen Schicht erzeugten Ladungsträger ein eingehendes Verständnis von selbiger Grenzfläche voraussetzt [Ishii1999] [Crispin2002] [Bokdam2011] [Gruenewald2015]. Hierbei zeigte sich, dass das Integer Charge Transfer (ICT)-Modell für die meisten Grenzflächen innerhalb organischer und hybrider Solarzellen geeignet ist [Crispin2006] [Braun2007] [Braun2009]. Das Modell sagt aus, dass Fermilevelpinning [Tengstedt2006] auftritt, wenn spontaner Ladungsaustausch zwischen einer leitfähigen Schicht und einem organischen Halbleiter möglich ist, sowie dass es zu keinem Fermilevelpinning kommt, wenn kein Ladungsaustausch zwischen Substrat und organischem Halbleiter passiert. [Steim2010]

Abbildung 1.6 fasst die drei qualitativ verschiedenen, im ICT-Modell berücksichtigten, Möglichkeiten der relativen Lagen von Fermienergie an der Substratoberfläche und ICT-Zuständen zusammen. Hierbei werden im Rahmen des ICT-Modells die ICT-Zustände nahe der LUMO-Zustände als positive ICT-Zustände bezeichnet (ICT<sup>+</sup>), während die ICT-Zustände nahe der HOMO-Zustände als negative ICT-Zustände bezeichnet (ICT<sup>-</sup>) werden.

Abbildung 1.6 (a) zeigt den Fall in dem, im separierten Zustand, die Energie der ICT<sup>-</sup>-Zustände über der Fermienergie des Substrates liegt. Das Modell postuliert nun, dass das HOMO-Band des organischen Halbleiters sich nach der Fermienergie des Substrates ausrichtet, sobald ein Kontakt zwischen Substrat und organischen Halbleiter zustande kommt. Infolge der nun oberhalb der Fermienergie liegenden ICT<sup>-</sup>-Zustände fließen solange Elektronen aus den ICT<sup>-</sup>-

Zuständen zum Substrat, bis sich ICT<sup>-</sup>-Zustände und Fermienergie des Substrates angeglichen haben.

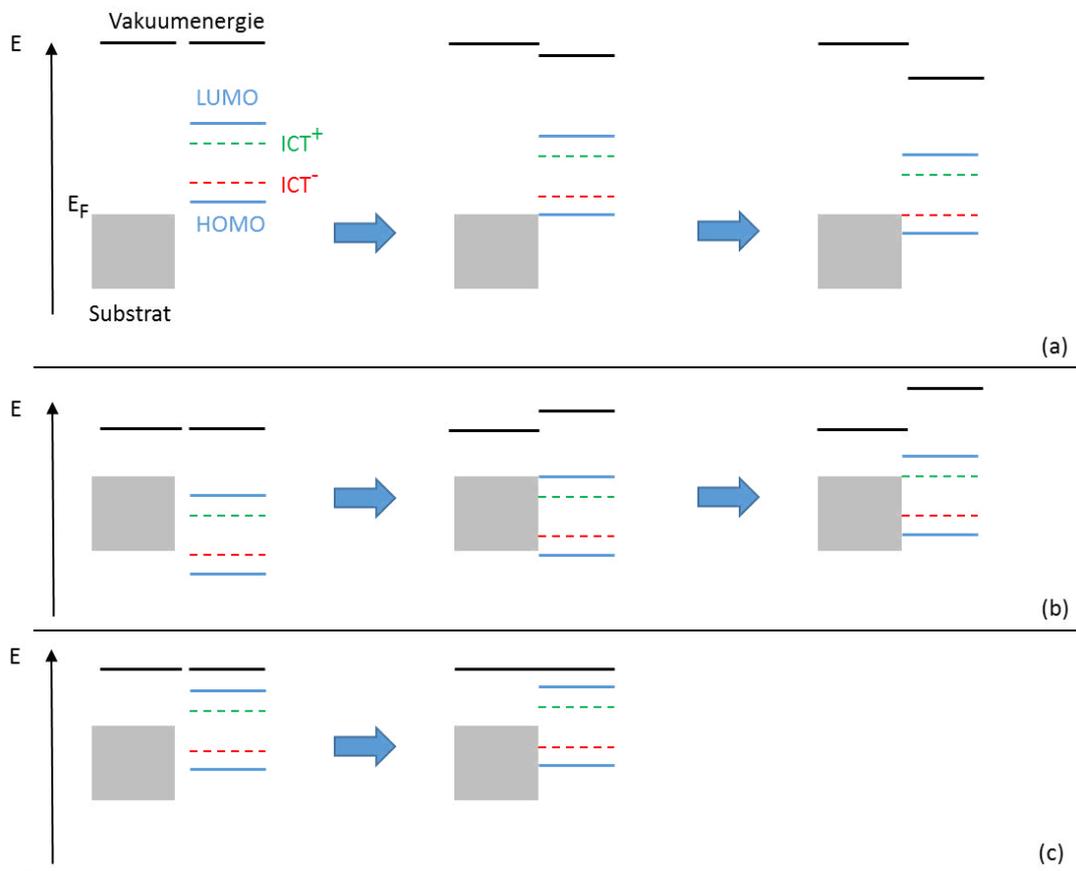


Abbildung 1.6: Fallunterscheidung im ICT-Modell: (a) Die Austrittsarbeit des Substrates ist größer als die Energie positiven Integer Charge Transfer Zustände (ICT<sup>+</sup>). (b) Die Austrittsarbeit des Substrates ist kleiner als die Energie positiven Integer Charge Transfer Zustände (ICT<sup>+</sup>). (c) Die Austrittsarbeit des Substrates liegt zwischen den Energien von ICT<sup>+</sup> und ICT<sup>-</sup>. (Abbildung in Anlehnung an Braun et al. [Braun2009]).

Abbildung 1.6 (b) veranschaulicht den Fall in dem die Energie der ICT<sup>+</sup>-Zustände unterhalb der Fermienergie des Substrates liegt. In diesem Fall kommt es beim Kontakt zu einer Anpassung der Fermienergie des Substrates und der LUMO-Zustände. Der Ladungsausgleich zwischen ICT<sup>+</sup>-Zuständen und Fermienergie führt zu einer Anhebung der Molekülzustände, bis die Fermienergie und die ICT<sup>+</sup>-Zustände auf dem gleichen Energieniveau liegen. In dieser Weise passiert in beiden Fällen Fermilevelpinning durch Ausrichtung der ICT-Zustände an der Fermienergie des Substrates. In Abbildung 1.6 (c) wird angenommen, dass die Fermienergie des Substrates zwischen positiven und negativen ICT-Zuständen liegt. Es kommt zu keinem Nettoladungsaustausch zwischen Substrat und organischem Halbleiter und infolge dessen zu keinem Fermilevelpinning. [Steim2010]

Die für diese Arbeit wichtige Folgerung aus dem ICT-Modell ist, dass Charge-Transfer (CT)-Zustände zu Fermilevelpinning führen können, was zu einer Bandverbiegung der Molekülzustände in Abhängigkeit der Austrittsarbeit des Substrates führt. Außerdem legt das Modell nahe, dass im Falle von Fermilevelpinning die sich an der Fermienergie des Substrates ausrichtenden ICT-Zustände teilbesetzt sind.

## 1.5. Unordnung in Molekülschichten

In einem geordneten Molekülkristall bilden die HOMO- und LUMO-Zustände der einzelnen Moleküle Bänder aus. Im ersten Teil von Abbildung 1.7 ist veranschaulicht, dass in einer geordneten Struktur die Zustände der einzelnen Moleküle alle gleichen Einflüssen unterliegen und somit das gleiche Energieniveau annehmen.

Im Gegensatz zu den meisten anorganischen Halbleitern ist die Struktur von Molekülschichten meist hoch amorph, wobei ein zunehmendes Maß an Unordnung zu einer zunehmenden Lokalisierung der Zustände führt. Im Grenzfall hoher Unordnung liegen ausschließlich lokalisierte Zustände vor und der zwischenmolekulare Ladungstransport passiert durch Hüpfen. [Coropceanu2007]

Dies ist im zweiten Teil von Abbildung 1.7 gezeigt. Eine Unordnung in der Struktur führt zu einer unterschiedlich starken Beeinflussung der Moleküle untereinander. In Folge dessen besitzen Zustände verschiedener Moleküle unterschiedliche Energieniveaus, wobei die tief/hoch im LUMO- /HOMO-Band liegenden Zustände lokalisierte Zustände bilden, während die hoch/tief im LUMO- /HOMO-Band befindliche Zustände nicht zum Transport beitragen. Mit der Verringerung der Dichte der zum Transport zur Verfügung stehenden Zustände reduziert sich die Beweglichkeit der Ladungsträger. So können innerhalb einzelner Polymermoleküle Beweglichkeiten erreicht werden, die mit bis zu  $600 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  [Prins2006], die gleiche Größenordnung wie Beweglichkeiten in anorganischen Halbleitern besitzen (z.B. c-Si mit einer Beweglichkeit von  $1000 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  [Coropceanu2007]). Für ungeordnete Polymerschichten, bei denen als limitierender Schritt der Intramolekültransport auftritt [Prins2006], wurden hingegen geringere Beweglichkeiten, von  $1 - 3 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$  [Klauk2002], gemessen. Innerhalb eines Moleküls kann durch Defekte und Verdrehung der Molekülachse die Beweglichkeit durch eine Verringerung der Länge des Moleküls, über die Konjugation besteht, verringert sein [Prins2006].

Speziell für kleine Moleküle, bei denen eine Abweichung der Orientierung einzelnen Moleküle zu keiner starken Störung der Gitterstruktur führt, nimmt die Unordnung zu Grenzflächen mit anderem Material zu, da für kleine Moleküle der stärkste Störeinfluss angrenzende Flächen mit einer Strukturierung in der Größenordnung des Durchmessers der Moleküle sind. Durch Ausheizen der Molekülschicht kann die Rauigkeit an den Grenzflächen von Molekülschichten reduziert werden, was zu einem besseren Ladungstransport über die Grenzfläche führt.

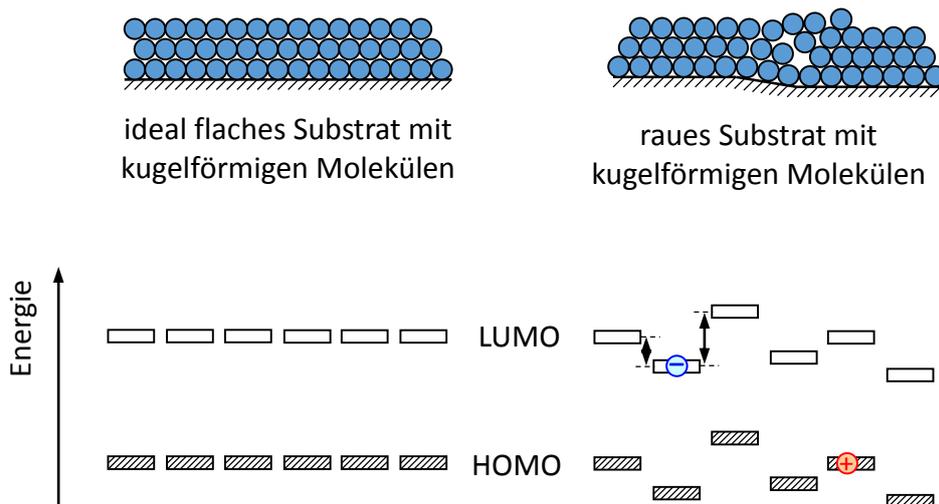


Abbildung 1.7: Einfluss von Unordnung im Molekülgitter auf die Bänder der HOMO – und LUMO – Zustände.

Ungeordnete Halbleiter zeigen ein von geordneten Halbleitern abweichendes Absorptionsverhalten, da die unordnungsbedingte Verschiebung der Energieniveaus zu einer Verbreiterung der Absorptionsbanden führt, die sich in der Absorption als exponentielle Ausläufer zeigen [Cody1981].

Eine hohe Dichte lokalisierter Molekülzustände nahe den Grenzflächen kann in Kombination mit ladungsträgerselektierenden Grenzflächen auch zu einer Erhöhung der Quantenausbeute führen, wenn die energetischen Abstände zwischen Zuständen benachbarter Moleküle ausreichen, um die Exzitonenbindungsenergie aufzubringen. Ein Vorteil der Grenzfläche eines Molekülkristalls besteht in der Abwesenheit ungesättigter Bindungen. Die Kristalloberfläche reiner anorganischer Halbleitern ist grundsätzlich mit einer Dichte von ungesättigten Bindungen in der Größenordnung der Dichte exponierten Gitteratome überzogen. Da diese Zustände energetisch aus dem Niveau des Bandes geschoben sind, wirken sie als Rekombinationszentren. Um einen defektfreien Übergang zu gewährleisten müssen also die aufeinander treffenden Materialien das gleiche Gitter mit der gleichen Gitterkonstante besitzen. Da Moleküle in sich gesättigt sind, bilden sie diese Störstellen nicht aus. Dies hat den Vorteil, dass auch große effektive ungeordnete Grenzflächen, wie sie bei internen Grenzflächen zwischen Akzeptor- und Donatormolekülen vorkommen, praktikabel sind, während vergleichbare Strukturen aus anorganischen Halbleitern eine Grenzfläche ausbilden würden, die aufgrund ihrer Defektdichte aufgrund von Rekombinationsverlusten keine funktionstüchtige Solarzelle ermöglichen könnten.

## 2. Methoden

### 2.1. Probenpräparation

#### 2.1.1. Herstellung von Metalloxidsubstraten

Als intrinsische Metalloxide wurden  $\text{TiO}_2$  und  $\text{MoO}_3$  verwendet, während indiumdotiertes Zinnoxid (ITO) und aluminiumdotiertes Zinkoxid (AZO) als dotierte Metalloxide verwendet wurden. Dabei ist  $\text{TiO}_2$  ein n-Typ Halbleiter [Steim2008] [Waldauf2006], während  $\text{MoO}_3$  p-leitend ist [Kyaw2008] [Shrotriya2006].

$\text{TiO}_2$ -Substrate wurden durch Beschichtung von Substraten aus fluordotiertem Zinnoxid (FTO) mit  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln präpariert. Hierzu wurden die FTO-Substrate in einer wässrigen Lösung aus  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln getaucht und anschließend für 30 min bei 450 °C an Luft ausgeheizt mit dem Ziel die  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel zu versintern. Abbildung 2.1 zeigt einen SEM-Querschnitt der nanoporösen  $\text{TiO}_2$ -Schicht (dunkle, fein strukturierte Flächen) auf der FTO-Schicht (helle, kristalline Struktur). Die  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel mit einem Durchmesser von wenigen zehn Nanometern bedecken die FTO-Schicht vollständig. Die nanoporöse Struktur führt zu einer Vergrößerung der effektiven Oberfläche, und damit zu einer Vergrößerung der Grenzfläche zu den später abgeschiedenen organischen Schichten.

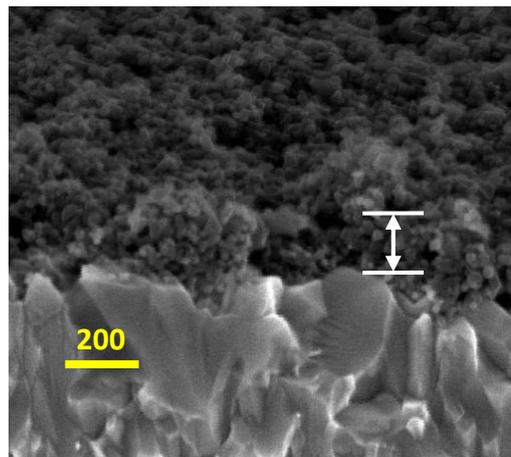


Abbildung 2.1: SEM-Querschnittsaufnahme einer bedeckenden nanoporösen  $\text{TiO}_2$ -Schicht aus  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln mit wenigen zehn Nanometern Durchmesser abgeschieden auf FTO. Der weiße Doppelpfeil markiert die Dicke der  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikelschicht. Die Perspektive ist 60 ° zur Senkrechten der Probenoberfläche gekippt.

#### 2.1.2. Herstellung ultradünner Schichten aus kolloidalen CdSe-Quantenpunktlösungen durch Ziehen aus Suspensionen und Ligandenaustausch

Untersucht wurden Quantenpunkte aus CdSe, die als Lösung vorlagen. Zur Verhinderung der Verklumpung der Quantenpunkte in Lösung waren diese mit Pyridin als Ligand stabilisiert;

als Lösungsmittel wurde ebenfalls Pyridin verwendet. Die von Bayer Technology Service (BTS) synthetisierten Nanopartikel hatten einen Durchmesser von  $(4,5 \pm 0,5)$  nm.

Zwecks Untersuchung der Ladungstrennung an der Substrat/Quantenpunktgrenzfläche wurden Schichten von Quantenpunkten durch Tauchbeschichtung auf verschiedene Substrate aufgebracht (s. Abbildung 2.3). Hierbei werden Substrate mit Hilfe eines Tauchroboters in Lösungen getaucht und nach einer bestimmten Wartezeit mit definierter Ziehgeschwindigkeit wieder aus der Lösung gezogen. Beim Ziehen des Substrates führt das Verhältnis zwischen am Substrat abfließenden und abdampfenden Lösungsmittel zu einer der Ziehgeschwindigkeit proportionalen Dicke der in der Lösung gelösten, nicht verdampfenden Komponente [Zillner2011]. Der Vorteil dieser Methode besteht neben der einfachen und schnellen Präparation in der gut kontrollierbaren Abscheidung. So kann die Dicke der abgeschiedenen Quantenpunktschicht durch die Quantenpunktdichte der Lösung, sowie die Ziehgeschwindigkeit, eingestellt werden, wobei es sogar möglich ist, eine einzelne Monolage Quantenpunkte zu präparieren [Zillner2011]. Die Homogenität der Schichten sei an Abbildung 2.2 veranschaulicht. Die Abbildung zeigt 20 mm<sup>2</sup> große Ausschnitte von Proben nach dem Ziehen aus in Pyridin gelösten Cadmiumselenidquantenpunkten. Der obere Teil des Ausschnittes zeigt dabei einen Teil des nicht beschichteten Substrates; der untere Teil die Quantenpunktschicht. Die Farbe der Schichten kommt durch Licht, das zwischen der Quantenpunkt-Luft und der Quantenpunkt-Substrat Grenzfläche interferiert, zustande. Unterschiedliche Schichtdicken führen daher zu verschiedenen Farben. Da die Farbe der Schichten in Abbildung 2.2 (a) bis (c), abgesehen von Bereichen mit Verunreinigung (dunkle Flächen) über die gesamte Quantenpunktschicht gleich ist, kann geschlussfolgert werden, dass für diese Schichten die Schichtdicke über diesen Bereich homogen ist. Im Falle der in (d) gezeigten Schicht resultiert aus dem Schichtdickengradienten entlang der Längsseite der Aufnahme ein Farbverlauf. Alle gezeigten Schichten wurden nach einer Verweilzeit in der Quantenpunktlösung von 30 s mit einer Ziehgeschwindigkeit von 3 mm/s aus der Lösung gezogen. Für die in (a), (b), (c) und (d) gezeigten Schichten wurden Quantenpunktkonzentrationen von 5 mg, 12,5 mg, 25 mg und 50 mg pro g Lösungsmittel verwendet.

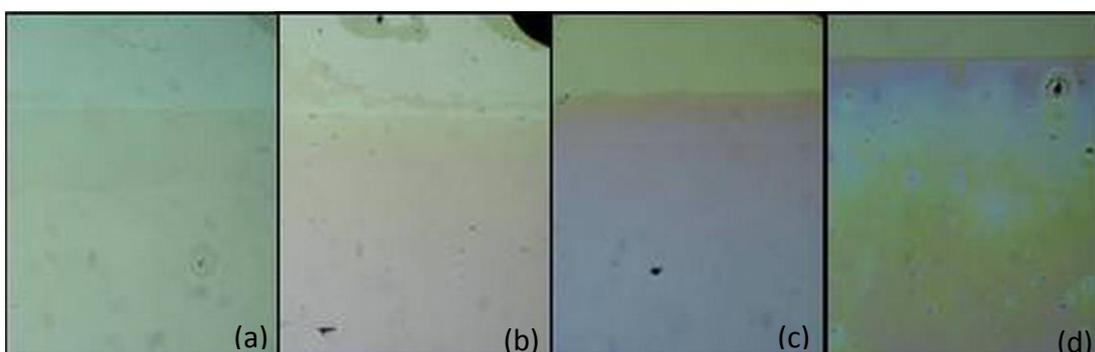


Abbildung 2.2: Homogenität verschiedener Proben von CdSe-Quantenpunkten auf ITO-Substraten: Die Proben wurden durch Tauchen in Quantenpunktösungen verschiedener Konzentration mit einer Ziehgeschwindigkeit von 3 mm/s präpariert. Für die Proben (a), (b), (c) und (d) wurden Quantenpunktkonzentrationen von 5 mg, 12,5 mg, 25 mg und 50 mg Quantenpunkte pro g Lösungsmittel verwendet. Für höhere Konzentrationen nimmt die Homogenität der Schichtdicke ab.

Nach der Präparation der Quantenpunktschichten durch Tauchen wurden für mehrere Probenreihen die Pyridinliganden ausgetauscht (s. Abbildung 2.3) [Dayal2010] [Zhou2006]. Da Pyridin lediglich Van-der-Waals-Bindungen mit dem Quantenpunkten und dem Substrat eingehen kann, können Pyridinmoleküle bereits durch Tauchen in Lösungen mit anderen Liganden ausgetauscht werden. Ziel des Ligandenaustausches [Radychev2011] [Zillner2012] war es, den Einfluss verschiedener Liganden auf die Defektverteilung auf der Oberfläche der Quantenpunkte und auf den Ladungstransport zwischen Quantenpunkten und der Quantenpunkt/Substrat-Grenzfläche zu untersuchen. Um den Einfluss auf die Defektstruktur untersuchen zu können, wurden Liganden gewählt, die, im Gegensatz zu den Pyridinliganden, eine chemische Bindung mit der Oberfläche der Quantenpunkte eingehen und damit zu einer Absättigung der ungesättigten Bindungen der Quantenpunktoberfläche führen können [Pandey2008]. Allgemein können Liganden dazu führen, dass tiefe Fallenzustände an der Quantenpunktoberfläche in flache Zustände umgewandelt, oder ganz aus der Bandlücke entfernt werden [Knowles2010]. Pyridinliganden wirken als Fallenzustände für Löcher [Guyot-Sionnest1999] [Klimov2000]. Als Liganden wurden 1,3-Benzoldithiol (Dithiol) und Hydroxid-Ionen (OH-Ionen) verwendet. Für den Austausch der Pyridinliganden gegen Dithiolliganden wurden die auf Substraten präparierten Quantenpunktschichten, in Abhängigkeit der Schichtdicke der Quantenpunktschicht, für 10 min (Quantenpunktkonzentration von 5 mg/g) bis 40 min (Quantenpunktkonzentration von 25 mg/g) in einer 3,5 mM Acetonitrillösung aus Benzoldithiol getaucht und anschließend in Acetonitril gewaschen. Dithiolliganden wirken, wie Pyridinliganden, als Fallenzustände für Löcher [Cho2008]. Der Austausch der Pyridinliganden gegen OH-Liganden erfolgte in 0,1 M NaOH gelöst in Methanol. Die Tauchzeiten waren entsprechend jenen bei der Dithiolbehandlung. Nach dem Tauchen wurden die Schichten in Methanol gewaschen.

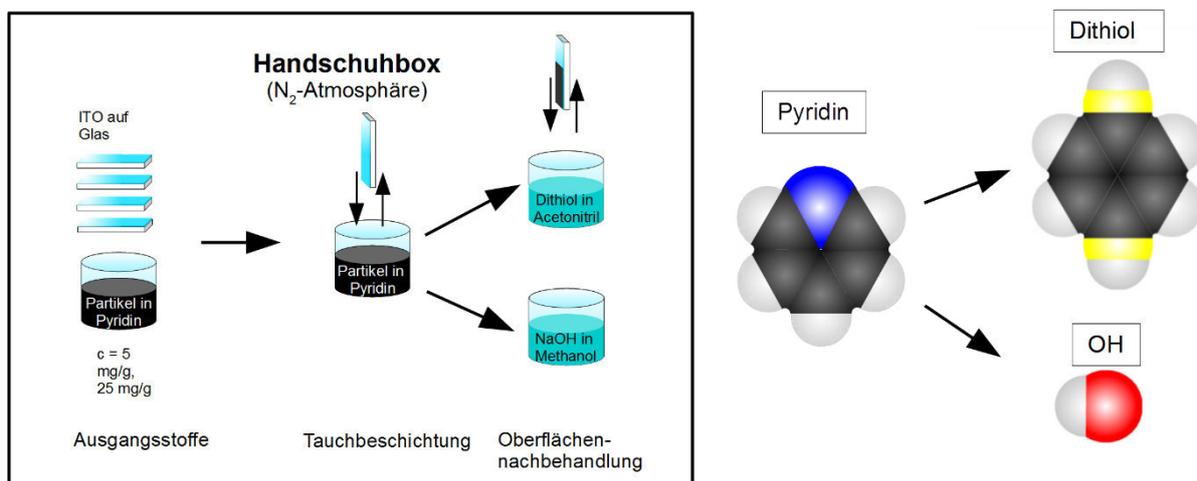


Abbildung 2.3: Schema der Probenpräparation, sowie Liganden im Kalottenmodell.

### 2.1.3. Gasphasenabscheidung von Schichten aus konjugierten organischen Molekülen

Des Weiteren wurde die Ladungstrennung an der hybriden Grenzfläche zwischen verschiedenen kleinen organischen Molekülen und verschiedenen Substraten untersucht. Hierzu wurden sowohl reine Schichten einer Molekülsorte, sowie Mischschichten (blends), bestehend aus einem Donator und einem Akzeptor, auf Substraten aus dotierten und intrinsischen Metalloxiden aufgebracht.

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Schichten kleiner organischer Moleküle wurden mittels organischer Gasphasenabscheidung (OVPD) unter Verwendung einer Aixtron-Anlage präpariert [Rusu2008a] [Rusu2008b]. Bei diesem, in Abbildung 2.4 schematisch dargestellten Verfahren, werden Quellen mit dem abzuscheidenden Material stetig oberhalb ihrer Verdampfungstemperatur gehalten. Für die C<sub>60</sub>, SubPc und MgPc Quelle wurden Temperaturen von 436, 330 und 424 °C eingestellt. In der verwendeten Anlage sind die Quellen in 3 Gruppen zu jeweils zwei Quellen angeordnet, wobei die zwei Quellen einer Gruppe jeweils nur mit einer ähnlichen Temperatur betrieben werden können. Insgesamt können somit 6 verschiedene Materialien im Ofen geladen und für die Deposition gleichzeitig genutzt werden. Der modulare Aufbau erlaubt eine, theoretisch beliebige, Erweiterung der Anzahl der Quellen, womit das Prinzip die Präparation beliebig komplizierter organischer Schichtsysteme erlaubt, ohne mit dem Problem der Platzbegrenzung in der Präparationskammer konfrontiert zu sein, was bei anderen Methoden die Anzahl einsetzbarer Quellen limitiert.

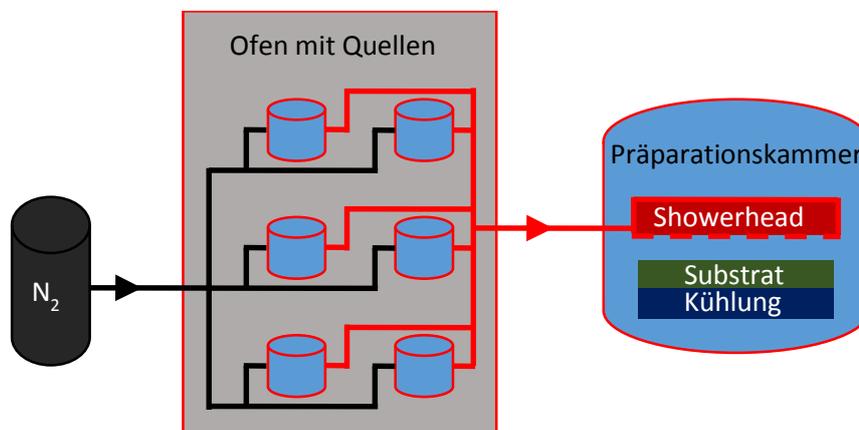


Abbildung 2.4: Die für die Deposition vorgesehenen Materialien werden in einem Ofen in Quellen nahe ihrer Verdampfungstemperatur gehalten. Bis zu 6 verschiedene Materialien können gleichzeitig geladen und während eines Depositionsvorganges genutzt werden. Zur Deposition wird das verdampfende Quellenmaterial mit Stickstoff aus den Quellen durch beheizte Rohre durch den Showerhead in die Depositionskammer gespült, wo es am gekühlten Substrat kondensiert.

Das zu beschichtende Substrat befindet sich während der Deposition bei Unterdruck in einer Stickstoffatmosphäre. Während der Deposition werden die Quellen geöffnet und ein als inertes Trägergas fungierender Stickstoffstrom spült das Quellenmaterial mit einer Flussrate

von 1150 sccm durch beheizte Zuführungsrohre über einen Duschkopf (Showerhead) in die Depositionskammer und auf die Probe. Die Beheizung der Zuführungsrohre ist notwendig, da das zur Abscheidung vorgesehene Material sonst vor Erreichen der Depositionskammer bereits an den Rohrwänden kondensieren würde. Das durch den Showerhead in die Depositionskammer eintretende Quellenmaterial kondensiert anschließend am gekühlten Substrat. Die Depositionsrate ist abhängig von der eingestellten Quelltemperatur und der Flussrate des Trägergases. Mit den genannten Werten fand die Deposition mit einer Rate von 0.05 nm/s statt. Neben der Darstellung von Proben mit homogener Schichtdicke über eine Fläche von 30 x 30 cm<sup>2</sup> ist durch Coverdampfen mehrerer Materialien auch die Präparation von Mischschichten verschiedener organischer Materialien mit einer Durchmischung auf molekularer Ebene möglich. Die Größe der sich dabei ausbildenden Domänen einzelner Materialien hängt von der Depositionsrate und der Substrattemperatur ab. Die Substrattemperatur kann indirekt über den Druck, und damit den Wärmeaustausch zwischen Kühlung und Substrat, eingestellt werden und betrug für die in dieser Arbeit untersuchten Schichten 150 °C. Rusu et al. konnten zeigen, dass die Substrattemperatur während der Deposition die Kristallinität organischer Schichten beeinflusst und sogar zu der Ausbildung von regelmäßigen Nanostrukturen, wie beispielsweise organischer Nanostäbchen, führen kann [Rusu2008b]. Als Akzeptor wurde C<sub>60</sub> verwendet, während als Donatoren Zinkphthalocyanin (ZnPc), Magnesiumphthalocyanin (MgPc) und Subphthalocyanin (SubPc) verwendet wurden. Abbildung 2.5 stellt diese Moleküle in der Lewis-Formel dar, wobei MgPc und ZnPc in (a) zusammengefasst dargestellt sind, da sich ihre Strukturformeln nur in Hinblick auf das zentrale Metallatom (M) unterscheiden, welches für MgPc Mg und für ZnPc Zn ist. Die organischen Schichten wurden durch organische Gasphasenabscheidung (OVPD) präpariert.

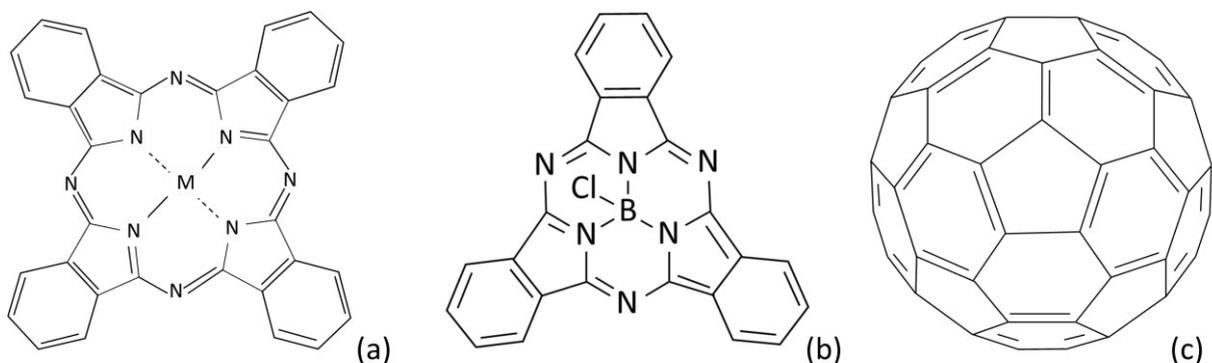


Abbildung 2.5: Lewis-Formeln der präparierten Moleküle: (a) zeigt die allgemeine Strukturformel für Phthalocyaninmoleküle, wobei M für das zentrale Metallatom steht, (b) Subphthalocyanin (c) Fulleren C<sub>60</sub>.

## 2.2. Untersuchung von Ladungstrennung mit Methoden der Oberflächenphotospannung

Mit der Methode der Oberflächenphotospannung (SPV) [Kronik1999] kann die Trennung photogenerierter Ladungsträger in ein- und mehrlagigen Systemen untersucht werden. Die Messung gibt sowohl Aufschluss über die Richtung in der die Ladungsträger voneinander getrennt werden, als auch über das Produkt aus Ladungsträgerdichte und Ladungsträgerseparationslänge. Die großen Vorteile der Oberflächenphotospannungsmessung gegenüber anderen Messmethoden zur Bestimmung des Verhaltens der Ladungsträger in einer Probe bestehen in der Möglichkeit der kontaktlosen Messung und der hohen Empfindlichkeit. So muss die Probe für die SPV-Messung keinen Frontkontakt besitzen, was in vielen Fällen eine erhebliche Verringerung des Präparationsaufwandes darstellt und somit die Methode für Materialscreening interessant macht. Beispielsweise wurden für die SPV-Messung Schichten aus CdSe-QDs in einem einzelnen Prozessschritt durch das Tauchen eines Substrates in einer Quantenpunktlösung dargestellt. Die ersten Messungen SPV-Messungen an CdSe-QDs wurden durch Kronik et al. durchgeführt [Kronik1998].

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben wurden nach der Präparation in Stickstoffatmosphäre gelagert und lediglich für die Messung aus selbiger entnommen. Zur Vorbereitung der Messung befanden sich die Proben für etwa ein bis zwei Minuten an Luft. Während der Messung befanden sich die Proben im Vakuum bei einem Druck von  $3 \cdot 10^{-5}$  mbar.

Die Empfindlichkeit der Methode erlaubt es, Verschiebungen der Ladungsschwerpunkte über Entfernungen von etwa einem Ångström immer noch messen zu können. Dadurch ist es nicht nur möglich, beispielsweise Ladungstransport durch einen Absorber zu untersuchen, sondern auch Umladungseffekte innerhalb eines Moleküls nachzuweisen.

### 2.2.1. Prinzip der Oberflächenphotospannung

Bei der Oberflächenphotospannungsmessung werden in der zu untersuchenden Probe Elektronen-Loch-Paare (Exzitonen) durch Photogeneration erzeugt. Im Falle einer gerichteten Ladungstrennung der Elektronen-Loch-Paare mit einer von null verschiedenen Komponente senkrecht zum Substrat wird ein der Anzahl der Ladungsträger und dem Abstand der sich ausgebildeten Ladungsschwerpunkte proportionales Signal gemessen. Hierzu wird die Probe als eine Elektrode in einen Messkondensator integriert und von der zweiten Elektrode, der Messelektrode, durch ein dünnes Glimmerplättchen (Dicke ca. 30 ... 50  $\mu\text{m}$ ) separiert. Dies ist schematisch in Abbildung 2.6 gezeigt. Glimmer ist ein Schichtsilikat, welches aufgrund seiner hohen Transparenz und extrem geringen elektrischen Leitfähigkeit praktisch ideal als Dielektrikum für den zur SPV-Messung benötigten Messkondensator geeignet ist. Die Messelektrode muss transparent sein, um das zur Anregung der Probe benötigte Licht auf die Probe fallen zu lassen. Im verwendeten Aufbau wurde daher eine mit fluordotierten Zinnoxid (FTO) teilbeschichtete zylindrische Quarzelektrode verwendet, um eine über den gesamten sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums transparente Elektrode zu haben, die leitfähig ist. Ein weiterer Vorteil von Glimmer ist seine

gute Spaltbarkeit entlang seiner Kristallebenen, die es ermöglicht Glimmerplättchen von wenigen zehn  $\mu\text{m}$  Dicke von Glimmerkristallen abzuspalten.

Die RC-Zeitkonstante des Messkondensators ist das Produkt aus Messwiderstand ( $R$ ) und im Wesentlichen der Glimmerkapazität ( $C$ ). Sie beschreibt im Fall des Messkondensators dessen Entladungskurve in der Zeit. Eine Entladung des Messkondensators führt zu einer Abschwächung und damit Verfälschung des Messsignals. Der aussagekräftige Teil der Messung ist damit auf Zeiten begrenzt, die kleiner als die RC-Zeitkonstante sind. Praktisch wird daher die Messzeit auf Messperioden/Messzeiten begrenzt, die kürzer als die RC-Zeitkonstante sind, um eine über die gesamte Messzeit aussagekräftige Messung zu erhalten. Die geringe Dicke des Glimmers ermöglicht eine hohe RC-Zeitkonstante des Messkondensators und vergrößert somit die maximale Messzeit und damit die Zahl der mit der modulierten und transienten [Lagowski1971] SPV-Messung noch auflösbaren Prozesse.

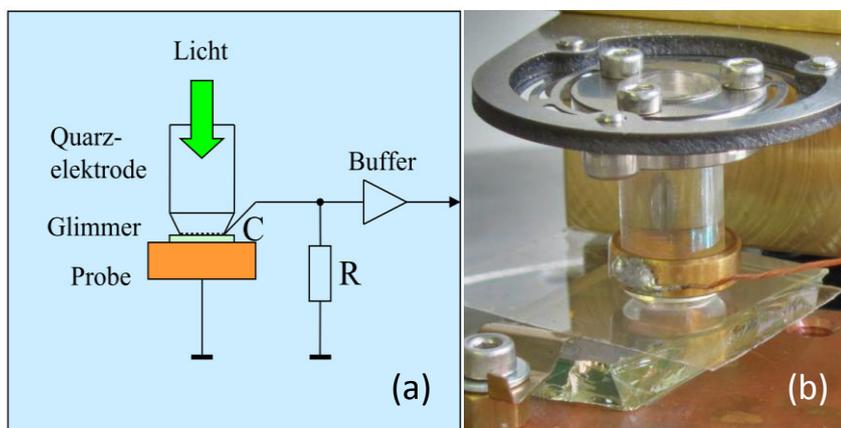


Abbildung 2.6: (a) Schematische Darstellung des Messaufbaus zur Messung der modulierten und transienten Oberflächenphotospannung: Die Elektroden des Messkondensators sind die Quarzelektrode (Messelektrode) und die Probe. Zur Isolierung der Elektroden wird der dielektrische Kristall Glimmer eingesetzt. Die Anregung der Ladungsträger erfolgt durch Beleuchtung der Probe durch die Quarzelektrode. (b) Messkondensator: Der Messring greift das Potential der FTO beschichteten Quarzelektrode ab. Die Probe ist durch eine seitliche Klammer geerdet.

Die elektrische Anbindung des Messkondensators an die eingesetzten Messgeräte erfolgt mit den mit blauen Flächen unterlegten Baugruppen, welche im Ersatzschaltbild in Abbildung 2.6 dargestellt sind. Das Signal des Messkondensators wird zuerst zwecks Impedanzanpassung an einen Buffer geleitet, wo unter Verwendung eines Feldeffekttransistors das hochohmige Messsignal des Messkondensators vom Eingang des Buffers an dessen niederohmigen Ausgang übertragen wird. Dabei wird das Messsignal nicht verstärkt. Vom niederohmigen Ausgang des Buffers gelangt das Signal an den niederohmigen Anschluss eines Oszilloskops oder Lock In - Verstärkers mit Eingangsimpedanzen von typischerweise  $50 \Omega$  bzw.  $1 \text{ M}\Omega$ . Das Ersatzschaltbild veranschaulicht darüber hinaus auch andere Kapazitäten und Widerstände des Messsystems, die zur RC-Zeitkonstante des gesamten Aufbaues beitragen können.

Der Messkondensator ist durch seine Kapazität charakterisiert. Da es sich um einen Plattenkondensator handelt, ist seine Kapazität proportional der Elektrodenfläche  $A_E$  und der Permittivität  $\epsilon$ , sowie umgekehrt proportional dem Elektrodenabstand  $d$ . Die Elektrodenfläche ist durch die Fläche der Messelektrode bestimmt, während der Elektrodenabstand durch die Dicke des Glimmers gegeben ist und die Permittivität durch Glimmer und Probe bestimmt ist. Die Dicke der zu untersuchenden Schichten war um etwa drei Größenordnungen geringer als die Dicke des Glimmerplättchens. Die Kapazität des Messkondensators ist damit typischerweise 100 pF. Die Kabel zur Verbindung des Messkondensators mit dem Buffer stellen im Ersatzschaltbild einen Reihenwiderstand und eine Kapazität dar. Der Reihenwiderstand trägt zum Messwiderstand bei. Die Kapazität erhöht durch Parallelschaltung zum Messkondensators die Gesamtkapazität. Um den Einfluss von Kabelreflexionen gering zu halten, werden die Kabel allerdings so kurz wie möglich gehalten, wodurch die zusätzliche Kapazität der Kabel in guter Näherung vernachlässigt werden kann. Das letzte die RC-Zeitkonstante beeinflussende Glied ist der Feldeffekttransistor (FET) des Buffers. Er sollte mit einem Widerstand von  $> 10^{12} \Omega$  sehr viel größer als der Messwiderstand sein und erhöht außerdem die Gesamtkapazität um 2 pF. Die Größe des Messwiderstandes liegt üblicherweise im 1 ... 50 G $\Omega$  Bereich.

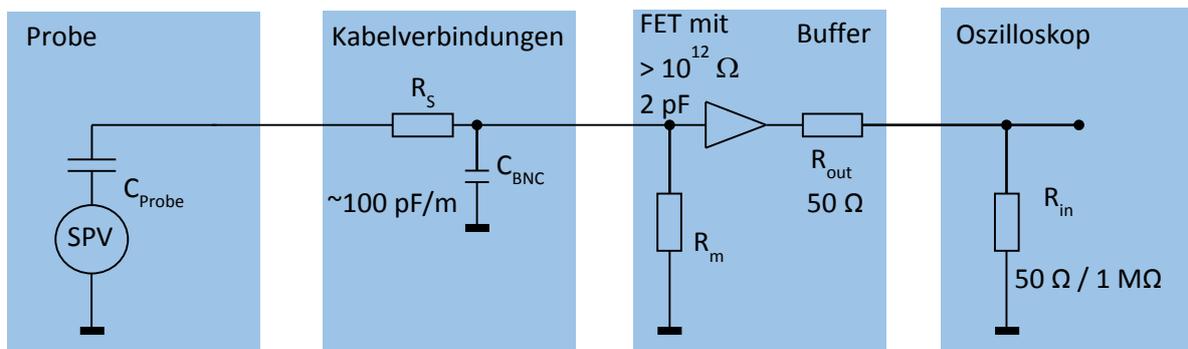


Abbildung 2.7: Ersatzschaltbild des Messaufbaus zur Messung der modulierten und transienten Oberflächenphotospannung: Der Messkondensator kann als Reihenschaltung eines Generators (SPV) und eines Kondensators angesehen werden, wobei die Kapazität des Kondensators hauptsächlich durch die Fläche der Messelektrode und die Dicke des Glimmers bestimmt ist. Die Kabelverbindungen stellen einen RC-Schwingkreis dar. Durch den Feldeffekttransistor (FET) des Buffers wird der Messwiderstand bestimmt und damit die Messzeit begrenzt. Der Buffer führt die Impedanzanpassung des hochohmigen Messsignals auf den niederohmigen Eingang des Messgerätes durch.

Werden photogenerierte Ladungsträger gerichtet voneinander separiert, entspricht dies einer Verschiebung der Ladungsschwerpunkte. Dies kann durch eine Ladungsverteilung  $dq(x)$  beschrieben werden und führt mit der Kapazität  $C$  des Messkondensators auf eine Potentialdifferenz der Kondensatorelektroden von

$$dU = \frac{dq(x)}{C}. \quad (2.1)$$

Die Kapazität eines Plattenkondensators ist

$$C = \varepsilon \varepsilon_0 \frac{A_E}{d}, \quad (2.2)$$

wobei  $d$  der Abstand der Kondensatorelektroden ist.  $\varepsilon$  ist die relative Permittivität und  $\varepsilon_0$  die Permittivität im Vakuum. Die Potentialdifferenz der Kondensatorelektroden entspricht der Oberflächenphotospannung und ist mit (2.1) und (2.2)

$$SPV = \frac{d}{\varepsilon \varepsilon_0 A_E} dq(x). \quad (2.3)$$

Die Ladungsverteilung  $dq(x)$  kann als Ladungsträgerflächendichte

$$n(x, t) = \frac{d}{e A_E} \frac{dq}{dx} \quad (2.4)$$

aufgefasst und in (2.3) eingesetzt werden:

$$SPV = \frac{e}{\varepsilon \varepsilon_0} n(t) (\langle x_n(t) \rangle - \langle x_p(t) \rangle), \quad (2.5)$$

wobei  $\langle x_n(t) \rangle$  und  $\langle x_p(t) \rangle$  die Ladungsschwerpunkte der Elektronen und Löcher sind [Mora-Seró2006].

## 2.2.2. Modulierte Oberflächenphotospannung

Der gesamte Aufbau der Messapparatur ist in Abbildung 2.8 skizziert und wurde in recht ähnlicher Weise bereits von Duzhko beschrieben [Duzhko2001]. Während der Messung der modulierten spektralabhängigen SPV-Messung [Brillson1977] wurden die Proben mit moduliertem, monochromatisiertem Licht einer Halogenlampe beleuchtet. Die Modulation des Lichtes erfolgte mit einem Lichtzerhacker (Chopper) und erlaubte Modulationsfrequenzen von 4 bis 2000 Hz. Durch eine in den Probenhalter integrierte Heizung konnte die Temperatur der Probe, in Abhängigkeit des Probensubstrates, zwischen Raumtemperatur und 300 °C eingestellt werden. Die Messung der Temperatur erfolgte direkt auf der Probe und auf dem Probenhalter mit Temperatursensoren (PT100). Das Signal des Messkondensators wurde nach Impedanzanpassung durch den Buffer an einen Lock In - Verstärker (EG & G Instruments 7260 DSP) weitergeleitet und anhand des Referenzsignals der Choppersteuerung (Scitec Instruments) ausgewertet. Der Phasenversatz zwischen Referenzsignal der Choppersteuerung und dem durch den Chopper gelangenden Licht wurde mit Hilfe einer Siliziumphotodiode ermittelt und mit der Autophasenfunktion des Lock In - Verstärkers an selbigen übertragen. Die modulierten SPV-Messungen wurden bei etwa 8 Hz durchgeführt. Da die Reaktions- und Abklingzeiten der Siliziumphotodiode um über 4 Größenordnungen kürzer waren als die Modulationsperiode, wurde die Phase 0 ° direkt mit der Siliziumphotodiode kalibriert. Die aus der Auswertung hervorgegangenen Signale, das in Phase befindliche (X), das um  $\pi/2$  phasenverschobene (Y), sowie das Gesamtsignal (R) und

die Signalphase ( $\phi$ ) wurden als digitale Signale an den Messcomputer übertragen. Gesamtsignal und Phasensignal sind gemäß

$$R = \sqrt{X^2 + Y^2} \quad (2.6)$$

$$\phi = \arctan(X/Y) \quad (2.7)$$

vom in Phase befindlichen und dem phasenverschobenen Signal abhängig.

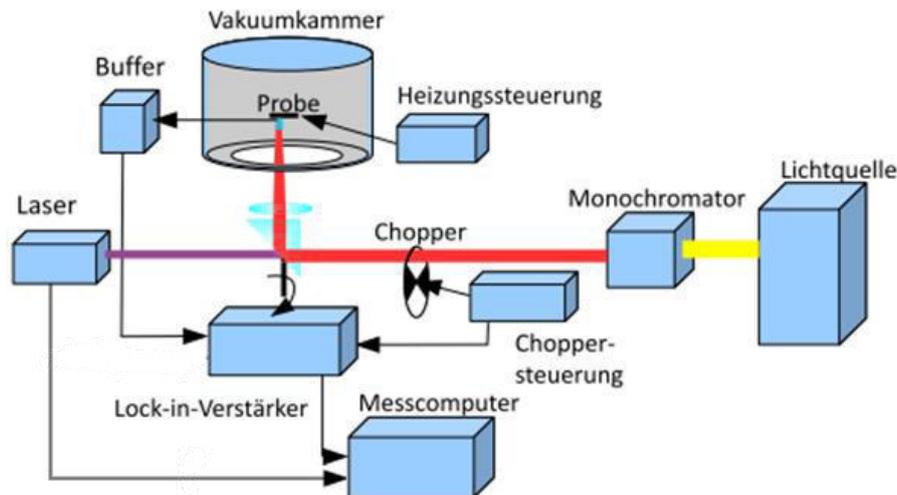


Abbildung 2.8: Vereinfachter Aufbau für die Messung der modulierten und transienten SPV: Für die modulierte SPV-Messung wird als Lichtquelle eine Halogen- oder Xenonlampe genutzt. Das Licht der Lichtquelle wird in einen Monochromator eingekoppelt, wodurch eine spektralaufgelöste Messung der SPV ermöglicht wird. Bevor das monochromatische Licht auf die Probe trifft, wird es mit einem Chopperrad moduliert, so dass die Probe mit der Frequenz des Chopperrades (Messfrequenz) abwechselnd beleuchtet bzw. abgedunkelt wird. Die Temperatur der Probe kann durch die Kombination eines Heizers und eines Kryostaten zwischen  $-180\text{ °C}$  und  $300\text{ °C}$  eingestellt werden. Das Messsignal wird von der Messelektrode des Messkondensators zum Buffer geleitet, wo es auf die Impedanz des Lock-In-Verstärkers angepasst wird. Der Lock In - Verstärker wertet das Messsignal anhand des Referenzsignals der Choppersteuerung aus und sendet das sich in Phase befindliche und das um  $90\text{ °}$  phasenverschobene Signal, sowie das Gesamt- und das Phasensignal an den Messcomputer. Bei der transienten SPV-Messung wird die Probe mit einem Puls laser bestrahlt. Der Transient wird mit einem im Messcomputer befindlichen Oszilloskop aufgenommen. Der Laser ist mit dem Oszilloskop gekoppelt und triggert die Messung.

Der Signalaufbau im Falle eines einzelnen zur Ladungstrennung führenden Prozesses ist in Abbildung 2.9 schematisch dargestellt. Die Probe wird moduliert beleuchtet. In der Beleuchtungsphase kommt es zu Generation und Rekombination von Ladungsträgern. Die Separation durch einen beliebigen ladungstrennenden Prozess führt zu einer Trennung der Ladungsträger über einen mittleren Abstand. Die fortlaufende Photogeneration von Ladungsträgern führt zu einem stetigen Signalanstieg während der Beleuchtung bis die Rekombinationsrate auf den Wert der Generationsrate angestiegen, oder das Ende der Beleuchtungsphase erreicht ist. Fällt im Anschluss während der Dunkelphase kein Licht mehr auf die Probe, rekombinieren die in der Probe verbliebenen angeregten Ladungsträger

(mögliche Anregung durch strahlende Rekombination sei vernachlässigt); das Signal fällt wieder ab. Dieser Auf- und Entladevorgang des Messkondensators ist in Abbildung 2.9 (a) dargestellt. Der Lock In - Verstärker gewichtet dieses Messsignal nun mit einer Rechteckfunktion, die für die Beleuchtungsphase den Wert 1 und für die Dunkelphase den -1 besitzt und mittelt über das resultierende Signal. Den gemittelten Wert gibt der Lock In - Verstärker als X-Signal aus. Für das Y-Signal verfährt der Lock In - Verstärker ebenso, wobei die Gewichtung des Messsignals allerdings mit einer  $90^\circ$  phasenverschobenen Rechteckfunktion vorgenommen wird.

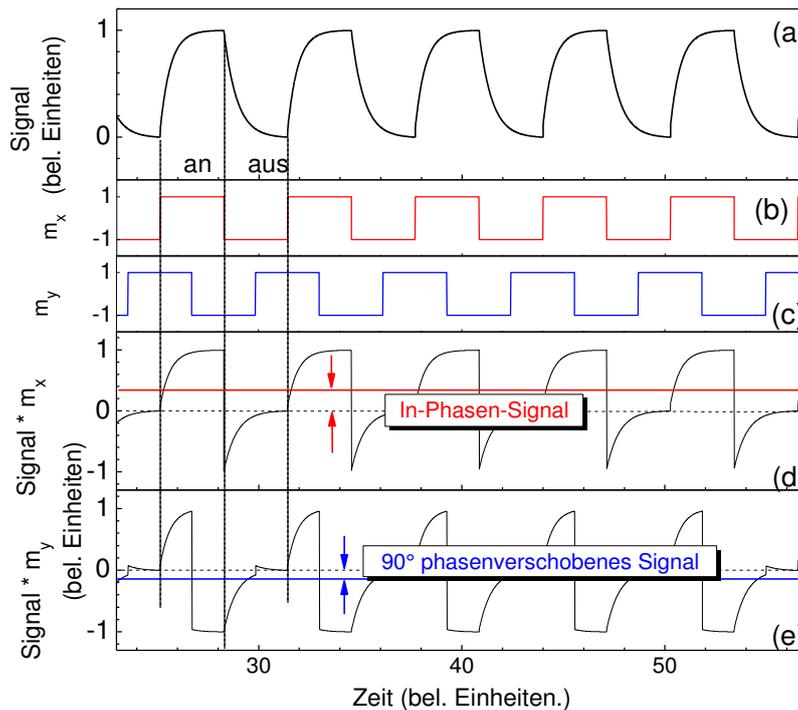


Abbildung 2.9: (a) Unverändertes Messsignal des Messkondensators im Falle eines zur Ladungstrennung führenden Prozesses. Das Messsignal beginnt zu steigen sobald Licht auf die Probe fällt und durch Photogeneration Ladungsträger in der Probe erzeugt und diese voneinander getrennt werden. Das Messsignal erreicht sein Maximum sobald die Rekombinationsrate der Generationsrate entspricht, oder das Licht wieder ausgeschaltet wird. Um das in (d) dargestellte in Phase befindliche Signal zu erhalten, wichtet der Lock In - Verstärker das Messsignal mit einer in Phase befindlichen Rechteckfunktion (b). Durch Mittelung des sich in Phase befindenden Signals erhält der Lock In - Verstärker das als rote Linie in (d) dargestellte X-Signal. Das Y-Signal (blaue Linie in (e)) bestimmt der Lock In - Verstärker unter Verwendung der in (c) dargestellten um  $90^\circ$  aus der Phase verschobenen Rechteckfunktion. Das in (e) gezeigte resultierende um  $90^\circ$  phasenverschobene Signal wird gemittelt; das resultierende Y-Signal ist als blaue Linie dargestellt. (in Anlehnung an [Prajongtat2015])

Die Wichtungsfunktionen für die X- und Y-Signale sind in Abbildung 2.9 (b) und (c) dargestellt, während das resultierende sich in Phase befindende Signal in (d) und das um  $90^\circ$  phasenverschobene Signal in (e) dargestellt sind. Die rote Linie in (d) ist das aus der Mittelung hervorgegangene X-Signal und die blaue Linie in (e) das Y-Signal. Anhand des Vorzeichens des X-Signals kann eine Aussage darüber getroffen werden, welche Ladungsträgersorte sich schwerpunktmäßig näher an der Probenoberfläche bzw. näher am

Substrat befindet. Sind die Elektronen/Löcher näher an der Oberfläche als die Löcher/Elektronen, ist das X-Signal negativ/positiv.

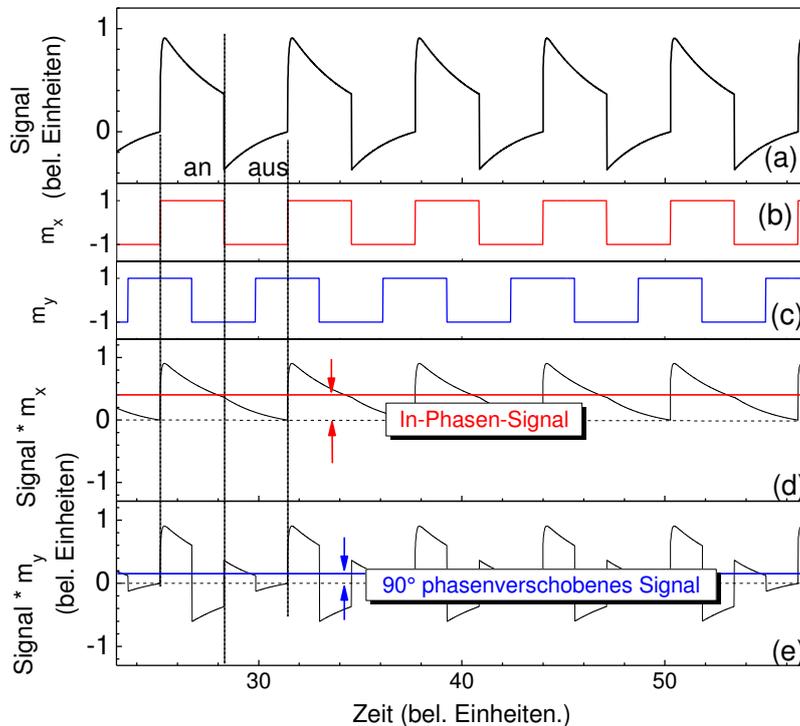


Abbildung 2.10: In (a) ist ein Messsignal, welches durch zwei entgegengesetzt wirkende Prozesse bestimmt ist, gezeigt. Der zu einem positiven Signal führende Prozess ist der schnellere der beiden Prozesse. In Folge dieses Prozesses erfolgt die Separation von Elektronen und Löchern in der Weise das die Löcher nach der Trennung näher an der Probenoberfläche als die Elektronen sind. Der zweite Prozess führt zu einem negativen Signalanteil, was bedeutet das nach der Trennung der Schwerpunkt der Elektronen näher an der Probenoberfläche als jener der Löcher ist. (b) und (c) zeigen die Wichtungsfunktionen für das in Phase und das 90 ° phasenverschobene Signal. In (d) und (e) sind das in Phase befindliche, sowie das 90 ° phasenverschobene Signal, sowie das X- und Y-Signal (rote und blaue Linie) dargestellt. (in Anlehnung an [Prajongtat2015])

Führen in einer Probe alle ladungstrennenden Prozesse zu einer Ladungstrennung in die gleiche Richtung, besitzen X- und Y-Signal entgegengesetzte Vorzeichen. Führen Prozesse zu entgegengesetzt gerichteter Ladungstrennung, besitzen X- und Y-Signal das gleiche Vorzeichen. Das Vorzeichen beider Signale zeigt dann die Richtung der Ladungstrennung des dominanten Prozesses an und entspricht somit der Richtung der effektiven Gesamtladungsbewegung. Dies ist in an einem Beispiel mit zwei einander entgegenwirkenden Prozessen in Abbildung 2.10 gezeigt. Das Gesamtmesssignal besteht aus einem schnelleren, positiven und einem langsameren, negativen Signalanteil. Der zum positiven Signalanteil führende Prozess führt zu einer Ladungstrennung, bei der die Elektronen nach der Ladungstrennung dem Substrat näher sind als die Löcher. Der Prozess mit resultierendem negativen Signalanteil führt zu einer Ladungstrennung, bei der die Elektronen näher an die Probenoberfläche gelangen als die Löcher. Das X-Signal ist in

Anlehnung an den dominanten positiven Prozess ebenfalls positiv; der Schwerpunkt der Elektronen ist näher am Substrat als jener der Löcher.

Mit der Signalphase werden X- und Y-Signal in einem Signal zusammengefasst (Abbildung 2.11). Mit (2.7) erkennt man, dass bei dieser Beschreibung zwar die Information über die Vorzeichen der einzelnen Signale verloren gehen, aber das Verhältnis der Beträge und die Information darüber, ob X- und Y-Signal verschiedene oder gleiche Vorzeichen haben, erhalten bleibt.

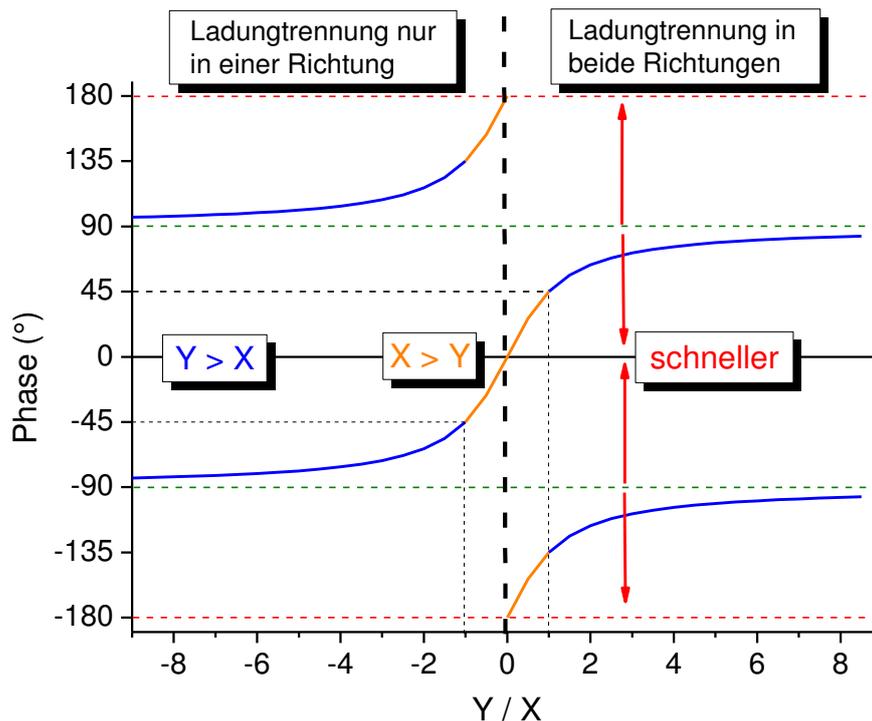


Abbildung 2.11: Die Phase fasst, abgesehen von der Richtung der Ladungstrennung des dominanten Prozesses und dem Betrag der Werte des X- und des Y-Signals, alle Informationen der Signalanteile in einem Signal zusammen. Sie trifft damit eine Aussage über die Geschwindigkeit der zur Ladungstrennung führenden Prozesse in Relation zur Periodendauer der Messung. Aus der Phase kann zudem abgeleitet werden, ob Ladungstrennung nur in einer Richtung oder in beide Richtungen geschieht.

Da das X-Signal der unverzögerte und das Y-Signal der verzögerte Anteil des Messsignals sind, beschreibt die Phase, wie schnell die zum Messsignal führenden Prozesse in Relation zur Periodendauer der Messung ablaufen. Die Geschwindigkeit eines Prozesses unter konstanten Messbedingungen ist für einen Prozess charakteristisch und kann daher zur Identifikation eines Bereiches der Messung dienen in dem derselbe Prozess dominant ist. Allgemein ist die Phase hilfreich, wenn das Verhalten von Prozessen auf Änderung einzelner Parameter, beispielsweise der Bestrahlungsintensität der Probe, untersucht werden soll. Abbildung 2.11 fasst die Informationen zusammen, die aus dem Wert der Signalphase direkt abgeleitet werden können. Hierzu ist das Verhältnis von Y- zu X-Signal gegen die Phase aufgetragen. Allgemein gilt, dass die Geschwindigkeit von Prozessen zunimmt/abnimmt, je

weiter sich der Wert der Phase von  $90^\circ$  entfernt / an  $90^\circ$  annähert, da dies gleichbedeutend mit einem zunehmenden/abnehmenden Anteil des X-Signals am Gesamtsignal ist.

Anhand von Abbildung 2.11 kann man erkennen, dass sobald die Phase Werte zwischen  $90^\circ$  und  $180^\circ$ , bzw. zwischen  $-90^\circ$  und  $0^\circ$  annimmt, Ladungstrennung nur in einer Richtung stattfindet, also der zuvor in Abbildung 2.9 dargestellte Fall beschrieben wird. Für Werte der Phase außerhalb dieser Bereiche gibt es mindestens zwei dominante Prozesse, die zur Ladungstrennung in beiden Richtungen senkrecht zur Probenoberfläche führen. Phasenwerte in diesem Bereich stellen also den in Abbildung 2.10 illustrierten Fall dar. Außerdem kann der Phase direkt entnommen werden welches Signal dem Betrag nach größer ist. So ist das X-Signal für Werte der Phase zwischen  $-45^\circ$  und  $45^\circ$ , zwischen  $135^\circ$  und  $180^\circ$  und zwischen  $-180^\circ$  und  $-135^\circ$  größer als das Y-Signal (dargestellt in gelb).

### **2.2.3. Transiente Oberflächenphotospannung**

Für die SPV-Transientenmessung [Balestra1976] [Duzhko2002] [Johnson1957] [Lagowski1971] wurde ebenfalls der in Abbildung 2.8 dargestellte Messaufbau verwendet. Im Vergleich zur modulierten Messung wurde lediglich die Lichtquelle gegen einen Laser und der Lock In - Verstärker gegen ein Oszilloskop eingetauscht.

Zur Messung transienter SPV wird die zu messende Probe mit einem Laserpuls angeregt und anschließend das Relaxationsverhalten mit einem Oszilloskop gemessen. In der vorliegenden Arbeit wurde ein vom nahen Infrarotbereich bis in den UV-Bereich durchstimmbarer Laser (EKSPLA NT342/1/UVE) zur Anregung der Probe verwendet. Der Puls des Lasers besitzt bei einer Pulsweite von 5 ns eine Energiedichte von etwa  $5 \text{ mJ/cm}^2$ . Als Oszilloskop wurde eine programmierbare Gagekarte mit einer zeitlichen Auflösung von 100 Megasample pro Sekunde verwendet (GAGE oscilloscope compuscope C8-14200). Die Transienten wurden mit einer logarithmischen Zeitskala über ein Zeitintervall von 10 ns bis 0,1 s mit 1000 Messpunkten pro Transient ausgegeben [Dittrich2008]. Für die Messung eines Transienten wurde mit einer Frequenz von einem Hertz acht Einzeltransienten gemessen und anschließend gemittelt um Rauschen zu reduzieren. Außerdem wurde vom gemessenen Transienten der Dunkeltransient abgezogen. Der Dunkeltransient wurde dazu jeweils zu Beginn und mehrfach während der Aufnahme einer Messreihe unter Messbedingungen mit abgedunkelter Probe gemessen, wodurch systematisch auftretende Störungen der Messapparatur weitgehend eliminiert werden konnten. Die Messung des SPV-Signals erfolgte durch die Gagekarte kontinuierlich. Der Beginn des auszugebenden Messintervalls wurde optisch durch den Messlaser gertriggert. Zur Messung mit verringerter Anregungsintensität wurden Graufilter im Strahlengang des Lasers platziert.

### **2.3. Kelvinsondenkraftmikroskopie**

Beim Kelvinsondenkraftmikroskop (kelvin probe force microscope - KPFM) [Nonnenmacher1991] handelt es sich um ein erweitertes Rasterkraftmikroskop. Daher kann

wie bei der Rasterkraftmikroskopie die Morphologie einer Probe bis in den Subnanometerbereich aufgelöst werden. Zusätzlich kann die Austrittsarbeit mit einer Auflösung von etwa 20 nm gemessen werden (die Auflösung der Austrittsarbeit ist geringer, da die hierfür verantwortliche Coulombkraft langreichweitiger ist als die Van-der-Waals Kräfte, die die Messung der Morphologie beeinflussen). Aufgrund der Möglichkeit, die Austrittsarbeit orts aufgelöst messen zu können, kann z. B. die Materialverteilung auf einer Probenoberfläche ermittelt werden [Glatzel2002]. Außerdem kann auch die Oberflächenphotospannung orts aufgelöst gemessen werden [Glatzel2008]. Alle KPFM-Messungen fanden im Ultrahochvakuum bei einem Druck von  $1 \cdot 10^{-10}$  mbar statt. Dies ist wichtig, da für die korrekte Messung der Austrittsarbeit eine reine Probenoberfläche nötig ist, weil bei der Messung der Austrittsarbeit die Austrittsarbeit der exponierten Oberfläche gemessen wird. Würde die Probenoberfläche beispielsweise mit einer Monolage adsorbierten Wassers verunreinigt sein, würde die Austrittsarbeit von Wasser gemessen werden. Die Monolagenformationszeit gibt an, nach welcher Zeit, in Abhängigkeit vom umgebenden Druck, sich eine Monolage auf einer Oberfläche abgeschieden hat. Hierbei werden die Annahmen gemacht, dass jedes die Oberfläche treffende Molekül einen freien Adsorptionsplatz findet und an der Oberfläche haften bleibt. Die Monolagenformationszeit gibt also die minimale Zeit für die Bedeckung einer Oberfläche an. Unter den genannten Bedingungen ist die Monolagenformationszeit  $t_{ML}$  [Umrath1998]:

$$t_{ML} = \frac{3,2}{p} \cdot 10^{-6} \text{ s} \quad (2.8)$$

Für den während der Messung herrschenden Druck von  $p = 1 \cdot 10^{-10}$  mbar bedeutet dies eine Monolagenformationszeit von ca. 9 h. Bedenkt man, dass in Abhängigkeit der Probe (des Materials), die Wahrscheinlichkeit der Oberflächenhaftung weit unter eins sein kann, ist davon auszugehen, dass die Zeit, während der sich im Mittel wirklich eine Monolage ausgebildet hat, im Bereich von Tagen liegt. Somit kann über mehrere Stunden an einer weitestgehend kontaminationsfreien Oberfläche gemessen werden.

### 2.3.1. Prinzip

Mit einem Kelvinsondenkraftmikroskop [Rosenwaks2004] wird die Oberfläche einer Probe mit einer Messspitze entlang eines Rasters abgetastet, indem die Messspitze linienweise über die Probe schwingt. Die Auflösung der Messung ist dabei durch die Spitzengeometrie begrenzt. Im Idealfall einer langgezogenen Spitze mit einem einzelnen Atom an der Spitze können sogar einzelne Atome der Probe aufgelöst werden. Damit die Austrittsarbeit gemessen werden kann, darf kein Kurzschluss zwischen Spitze und Probe bestehen, so dass KPFM-Messungen nur im kontaktlosen Messregime (engl. „non contact AFM mode“) durchgeführt werden können. Abbildung 2.12 zeigt ein Schema des Aufbaus des Mikroskops, welches sich in der Vakuumkammer befindet. Die Spitze ist am Ende des Cantilevers präpariert. Der Cantilever befindet sich auf einem Wafer, welcher mit einem Piezokristall verbunden ist. Die Bewegung der Spitze in alle drei Raumrichtungen wird durch das Anlegen einer Spannung an den Piezokristall ermöglicht. Der Abstand zwischen Probe und Spitze wird

über die Reflexion eines Laserstrahls gemessen. Dazu wird von außerhalb der Vakuumkammer ein Laserstrahl mit möglichst geringem Durchmesser in die Kammer eingekoppelt und mit Hilfe von Spiegel 1 auf die Spitze des Cantilevers reflektiert. Die Justierung des Laserstrahls unter Verwendung eines auf einem Kugelmotor montierten Spiegels ermöglicht ein genaueres Ausrichten des Lasers auf den Cantilever als es eine Drehung der zur Einkopplung des Laserstrahls genutzten Glasfaser erlauben würde. Das vom Cantilever reflektierte Laserlicht wird mit Spiegel 2 auf eine Vierzonenphotodiode reflektiert. Hebt oder senkt der Piezokristall nun den Cantilever, wandert die Laserreflexion über die Photodiode, wodurch sich die Ausleuchtung der vier Zonen der Photodiode ändert. Die Veränderung der Verteilung der Ausleuchtung führt zu einer Veränderung der Verhältnisse der Signale der vier Bereiche der Photodiode, woraus, nach Kalibrierung, die Bewegung des Cantilevers und damit die Bewegung der Messspitze berechnet wird.

Das KPFM kann zwecks Messung der Austrittsarbeit in zwei verschiedenen Modi betrieben werden; dem amplitudenmodulierten (AM) und dem frequenzmodulierten (FM) Modus.

Abbildung 2.13 stellt schematisch den für die KPFM-Messung benötigten apparativen Aufbau am Beispiel des AM-Modus dar. Da die Messspitze nicht in Kontakt mit der Probe treten darf, muss der Abstand über einen Regelkreis konstant größer null gehalten werden. Dies geschieht anhand der Resonanzfrequenzverschiebung  $dF$ . Während der Messung wird der Cantilever mit seiner Eigenfrequenz zum Schwingen angeregt. Je näher der Cantilever der Probe kommt, desto stärker wird die Wechselwirkung zwischen Cantilever und Probe. Je stärker die Wechselwirkungskräfte desto mehr verschiebt sich die Resonanzfrequenz zu kleineren Werten. Um die Spitze in einem konstanten Abstand zur Probe zu halten, muss daher der Regelkreis den Cantilever so führen, dass er immer die gleiche Verschiebung der Resonanzfrequenz als Antwortsignal erhält. Das Antwortsignal ist das Signal der Photodiode. Das Signal der Photodiode wird durch einen Tiefpassfilter gefiltert um höhere Frequenzen, wie sie zum Beispiel bei Anregung der zweiten Resonanzfrequenz erzeugt werden, zu minimieren. Das gefilterte Signal wird dann an einen Lock In - Verstärker weitergeleitet, wo anhand der Phasenverschiebung des Signals die Frequenzverschiebung, sowie anhand des Gesamtsignals (R-Signal) die Amplitude ermittelt wird. Mit Hilfe des Phasencontrollers wird dann der Abstand zur Probe so geregelt, dass die zuvor festgelegte Verschiebung der Resonanzfrequenz erreicht wird. Der Amplitudencontroller regelt die Stärke der Anregung des Cantilevers so, dass der vorgegebene Wert für die Amplitude der Schwingung des Cantilevers stabil gehalten wird.

Für die Messung der Kontaktpotentialdifferenz zur Bestimmung der Austrittsarbeit kann nicht wie bei der Kelvinmessung [Kronik1999] [Zabel2009] die Kapazität des Messkondensators genutzt werden, da diese im Fall des KPFMs auf Grund der sehr kleinen Spitzenfläche, welche hierbei die Messelektrode ist, viel zu klein ist um einen messbaren Strom zu induzieren. Stattdessen wird die Coulombkraft, die zwischen Spitze und Probe wirken, genutzt. Besitzen Probe und Spitze verschiedene Potentiale, wird die Schwingung des Cantilevers behindert. Verschiedene Potentiale von Spitze und Probe führen im Vergleich zu gleichen Potentialen zu einer Modulierung der Resonanzfrequenz, sowie bei konstanter Anregung zu einer Abschwächung der Amplitude des Cantilevers. Misst man nun im frequenzmodulierten Modus bedeutet das, dass man das der Kelvincontroller die

Frequenzmodulation der Resonanzfrequenz nutzt um die angelegte Biasspannung zu regeln. Möchte man im amplitudenmodulierten Modus messen, nutzt man entsprechend die Änderung der Amplitude. Hier kann allerdings leider nicht die Amplitude der Resonanzfrequenz genutzt werden die für die Messung der Morphologie genutzt wird, da diese durch den Amplitudencontroller konstant gehalten wird und daher nicht als Referenzsignal verwendbar ist. Eine Abschaltung des Amplitudencontrollers, um die Amplitude als Referenzsignal verfügbar zu machen, ist leider auch nicht praktikabel, da eine instabile Amplitude keine Bestimmung der Phase zulassen würde, wodurch der Abstand der Spitze zur Probe nicht mehr bestimmt und damit nicht mehr konstant gehalten werden könnte. Daher wird im AM-Modus die Spitze zusätzlich zu ihrer Anregung auf ihrer ersten Resonanzfrequenz  $f_1$  auch auf ihrer zweiten Resonanzfrequenz  $f_2$  angeregt, wodurch nun eine Amplitude zur Verfügung steht, die nicht für die Führung der Spitze benötigt wird. Da die zweite Resonanzfrequenz  $f_2 \approx 6,3 \cdot f_1$  ist, wird ihr Signal aus dem Signal der Photodiode, welches ja auch das Signal von  $f_1$  enthält, mit Hilfe eines Hochpassfilters ausgeschnitten. Das nun praktisch reine Signal der zweiten Resonanzfrequenz wird nun von einem zweiten Lock In - Verstärker analysiert. Das sich in Phase befindende X-Signal dieses Lock-In Verstärkers wird dann vom Kelvincontroller als Antwortsignal zur Anpassung der Biasspannung benutzt.

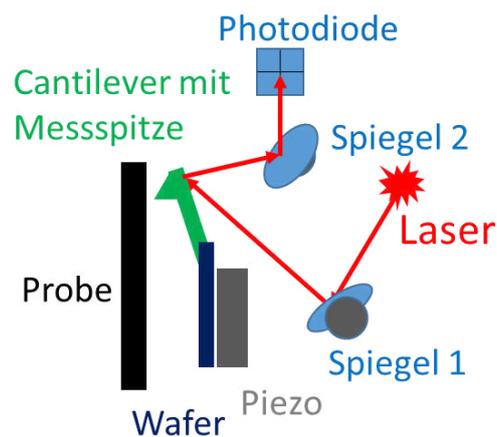


Abbildung 2.12: Die auf dem Cantilever befindliche Messspitze rastert kontaktlos, linienweise die Probe ab. Die Bewegung des Cantilever wird durch einen Piezokristall ermöglicht. Die Messung der Auslenkung des Cantilevers geschieht anhand der Reflexion des Laserstrahls der vom Cantilever über Spiegel 2 auf eine Vierzonenphotodiode reflektiert wird.

Während bei einem Rasterkraftmikroskop während der Messung eine konstante Spannung angelegt wird, wird beim Kelvinsondenkraftmikroskop, wie bei der zuvor beschriebenen Kelvinmessung, mit Hilfe eines zusätzlichen Regelkreises die zwischen Probe und Messspitze angelegte Spannung immer so gewählt, dass sie der Differenz zwischen Potential der Spitze und Potential der Probe entspricht. Die Potentiale der Spitze  $\phi_S$  und der Probe  $\phi_P$  sind ihrerseits wiederum durch die Austrittsarbeiten der Materialien bestimmt aus denen Probe und Spitze an ihren Oberflächen bestehen. Die zwischen Probe und Spitze angelegte Biasspannung  $V_B$  entspricht also der Differenz der Austrittsarbeiten von Spitze  $W_S$  und

Probe  $W_P$ . Die Biasspannung wirkt der Kontaktpotentialdifferenz  $CPD$  entgegen und ist daher dieser dem Betrag nach gleich, besitzt aber das entgegengesetzte Vorzeichen:

$$CPD = -V_B = \frac{W_P - W_S}{e} \quad (2.9)$$

Um die Austrittsarbeit einer Probe zu messen wird die Messspitze zuerst anhand einer Probe mit bekannter Austrittsarbeit kalibriert. Als Kalibrierungsstandard wurde eine Probe aus HOPG (eng.: highly ordered pyrolytic graphite) verwendet. Aus Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie-Messungen (UPS) ist für dieses Material eine Austrittsarbeit von 4,5 eV bekannt. Die Kalibrierungsprobe wurde regelmäßig bei einer Temperatur von 400 °C ausgeheizt.

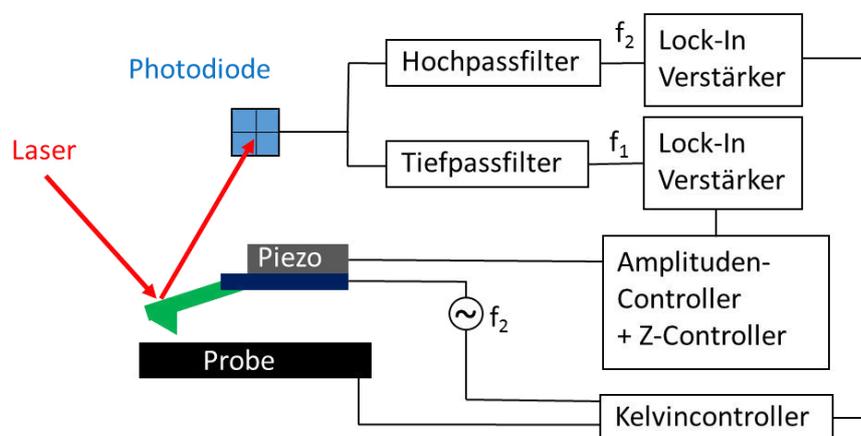


Abbildung 2.13: KPFM-Apparatur für die Messung der Kontaktpotentialdifferenz im AM-Modus: Der Messlaser wird vom Cantilever reflektiert. Die Reflektion trifft auf die Vierzonenphotodiode. Die zeitlich aufgelösten Signaldifferenzen zwischen den Zonen der Photodiode führen zur Frequenz des Messsignals. Das Messsignal ist proportional der Summe der Schwingungen des Cantilevers mit der ersten und der zweiten Resonanzfrequenz. Mit einem Tiefpassfilter und einem Hochpassfilter werden die Signalanteile der erste bzw. der zweite Resonanzfrequenz bereitgestellt. Beide Signale werden mit Lock In - Verstärkern analysiert. Für die Regelung der Schwingungsamplitude des Cantilevers und des Abstandes zwischen Spitze und Probe wird die erste Resonanzfrequenz  $f_1$  verwendet. Für die Anpassung der Biasspannung mit Hilfe des Kelvincontrollers wird die zweite Resonanzfrequenz  $f_2$  verwendet.

### 2.3.2. Probencharakterisierung

Zur Charakterisierung der Proben wurden Morphologie und Austrittsarbeit der Proben mit Hilfe des KPFM gemessen [Hoppe2004a]. Hierzu wurden die Proben nach der Präparation in Stickstoffatmosphäre zum KPFM-Aufbau transportiert und dort ohne Kontakt zur Luft über ein Schleusensystem in die Ultrahochvakuumkammer des KPFM transferiert und umgehend nach dem Schleusen gemessen.

Abbildung 2.14 zeigt für eine 45 nm dicke  $C_{60}$ -Schicht, die auf AZO abgeschieden wurde, die Morphologie (a) und die Kontaktpotentialdifferenz (b) auf einer Fläche von  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ . Beide Messbilder sind in  $256^2$  Messpunkten aufgelöst, so dass jeder Punkt des Bildes einer Fläche von  $4 \text{ nm} \times 4 \text{ nm}$  entspricht. Bei einem Moleküldurchmesser eines  $C_{60}$ -Moleküls von  $700 \text{ pm}$  und einem zwischenmolekularem Abstand von etwa  $300 \text{ pm}$  bildet ein Messpunkt der Morphologiemessung den Mittelwert einer Fläche von  $4^2$  Molekülen ab.

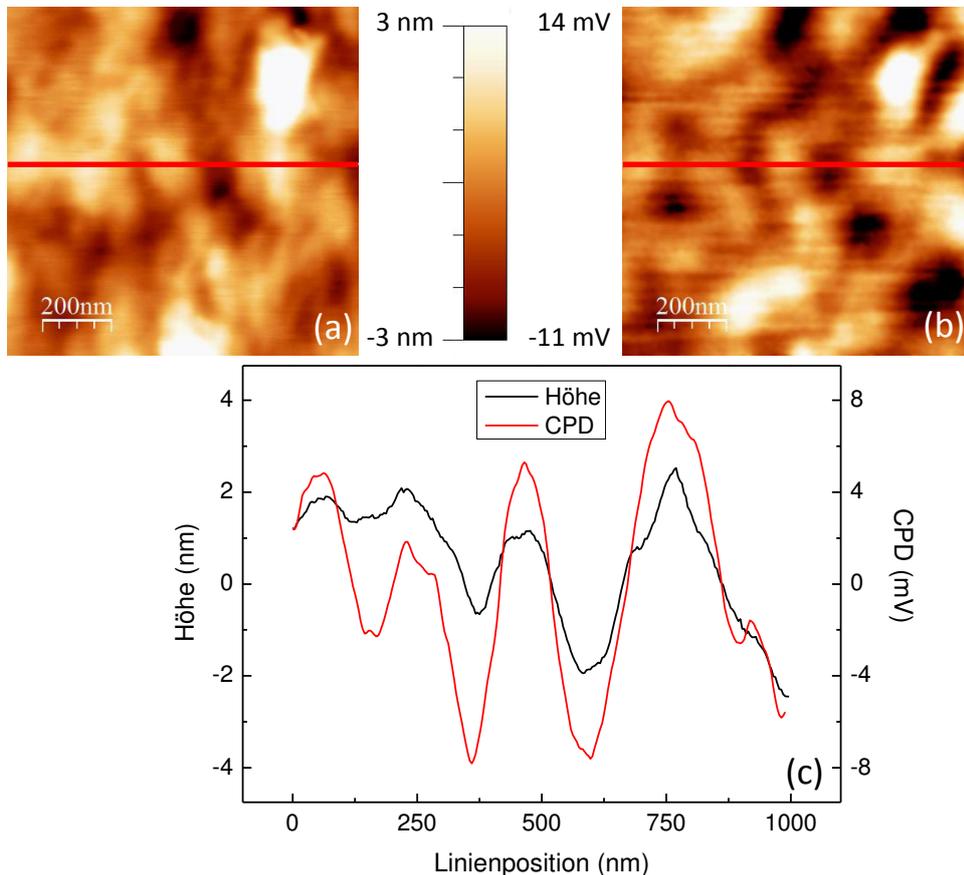


Abbildung 2.14: (a) und (b) zeigen die Messung der Morphologie und Kontaktpotentialdifferenz einer  $C_{60}$ -Schicht, die auf ITO abgeschieden wurde. Die Morphologiemessung zeigt eine Variation der Höhe von 6 nm. Die Kontaktpotentialmessung zeigt eine Variation der Kontaktpotentialdifferenz von 25 mV. In (c) sind für eine Zeile der Messung die Kontaktpotentialdifferenz (CPD) und die Morphologie (Höhe) zusammen dargestellt.

Aufgrund der längeren Reichweite der Coulombkraft wird ein Messpunkt der Kontaktpotentialmessung unabhängig von der Auflösung des Messbildes von einer Fläche von etwa  $300 \text{ nm}^2$  beeinflusst, sodass im Beispiel von  $C_{60}$  immer mindestens etwa 300 Moleküle zum gemessenen Mittelwert beitragen. Auf dem gemessenen Bereich zeigt die Morphologie Höhenunterschiede zwischen niedrigsten und höchsten Punkt von etwa 6 nm. Die gemessenen Höhenunterschiede haben ihre Ursache nicht zwangswise in einer Variation der Schichtdicke, da die verwendeten ITO Substrate eine vergleichbare Rauigkeit wie die dargestellte  $C_{60}$ -Schicht aufweisen. Für die Kontaktpotentialdifferenz zwischen Probe und Spitze wurden im gleichen Bereich Werte zwischen -11 mV und 14 mV gemessen.

Abbildung 2.14 (c) zeigt exemplarisch für dieselbe Zeile der Messung die Morphologie und die Kontaktpotentialdifferenz. Es ist zu erkennen, dass in Bereichen, in denen die Morphologie lokale Maxima/Minima besitzt, auch die Kontaktpotentialdifferenz lokale Maxima/Minima besitzt. Die Ursache ist eine inhomogene Austrittsarbeit der Messspitze. Befindet sich die Messspitze an einer Stelle, an der die Morphologie der Probe ein lokales Minimum besitzt, ist die Oberfläche der Messspitze im Mittel näher an der Probe als wenn sie an einer Stelle der Probe ist, an der die Morphologie ein lokales Maximum besitzt. Der Abstand eines Punktes der Oberfläche der Messspitze zur Probe bestimmt, wie stark die Austrittsarbeit an diesem Punkt der Messspitze Einfluss auf die Messung der Kontaktpotentialdifferenz nimmt, während die Austrittsarbeit des Punktes bestimmt ob die Werte der Kontaktpotentialdifferenz im Bereich des Punktes verkleinert oder vergrößert werden. Eine homogene Austrittsarbeit der Spitze führt daher in allen Abständen zwischen Spitze und Probe zur gleichen Potentialdifferenz, während eine inhomogene Austrittsarbeit der Oberfläche der Messspitze bei einer inhomogenen Probe zu einer Variation der gemessenen Kontaktpotentialdifferenz führt. Die Inhomogenität der Austrittsarbeit kann sowohl auf eine Kontamination, als auch auf eine Beschädigung der Messspitze zurückzuführen sein. Die Kontamination kann dabei beim Messen organischer Schichten nicht nur auf einen direkten Kontakt der Messspitze mit der Probe aufgrund eines Zusammenstoßes zurückzuführen sein, sondern kann auch durch die elektrische Wechselwirkung der Spitze mit der Probe aufgrund der angelegten Biasspannung passieren. Während der ständigen Anpassung der Biasspannung an die Austrittsarbeit der Probe wirkt das Potential der Spitze abwechselnd anziehend und abstoßend auf die Probe. Besteht die Probe an der Oberfläche aus Molekülen, die nur durch van-der-Waals-Kräfte an der Oberfläche der Probe gehalten werden, können diese durch ein anziehendes/abstoßendes Potential der Spitze von der Spitze angezogen/abgestoßen werden. Durch Vergleich der Austrittsarbeit der Spitze vor und nach der Messung anhand einer Referenzprobe kann allerdings ermittelt werden, ob die Messung durch diesen Effekt messbar verfälscht wurde. Außerdem wurde durch Kalibrierung der Messspitze anhand der Messung der Referenzprobe die Austrittsarbeit der Probe bestimmt. In der beschriebenen Weise wurden die in Tabelle 2.1 aufgelisteten Materialien exemplarisch in Hinblick auf ihre Morphologie und ihre Austrittsarbeit untersucht. Tabelle 2.1 fasst die für die Austrittsarbeit erhaltenen Werte zusammen.

Probe	$\Phi$ (eV)
ZnPC	4,42
ZnPC:C <sub>60</sub>	4,44
C <sub>60</sub>	4,33
AZO	4,06
ITO	4,41
MoO <sub>3</sub>	4,97

Tabelle 2.1: Mit dem KPFM bestimmte Austrittsarbeiten.

Abbildung 2.15 zeigt exemplarisch die Topographie und die Austrittsarbeit für 45 nm dicke Schichten von ZnPc und C<sub>60</sub>. Die Messungen erfassen eine Fläche von 1 µm x 1 µm. Beide Proben besitzen eine vergleichbare Oberflächenrauigkeit. Die Austrittsarbeit der ZnPc-Probe variiert zwischen 4,40 ... 4.44 eV, während die Austrittsarbeit der C<sub>60</sub>-Probe Werte im Bereich 4,31 ... 4,35 eV besitzt. Die Morphologie war für alle untersuchten Proben durch eine Rauigkeit im einstelligen Nanometerbereich charakterisiert.

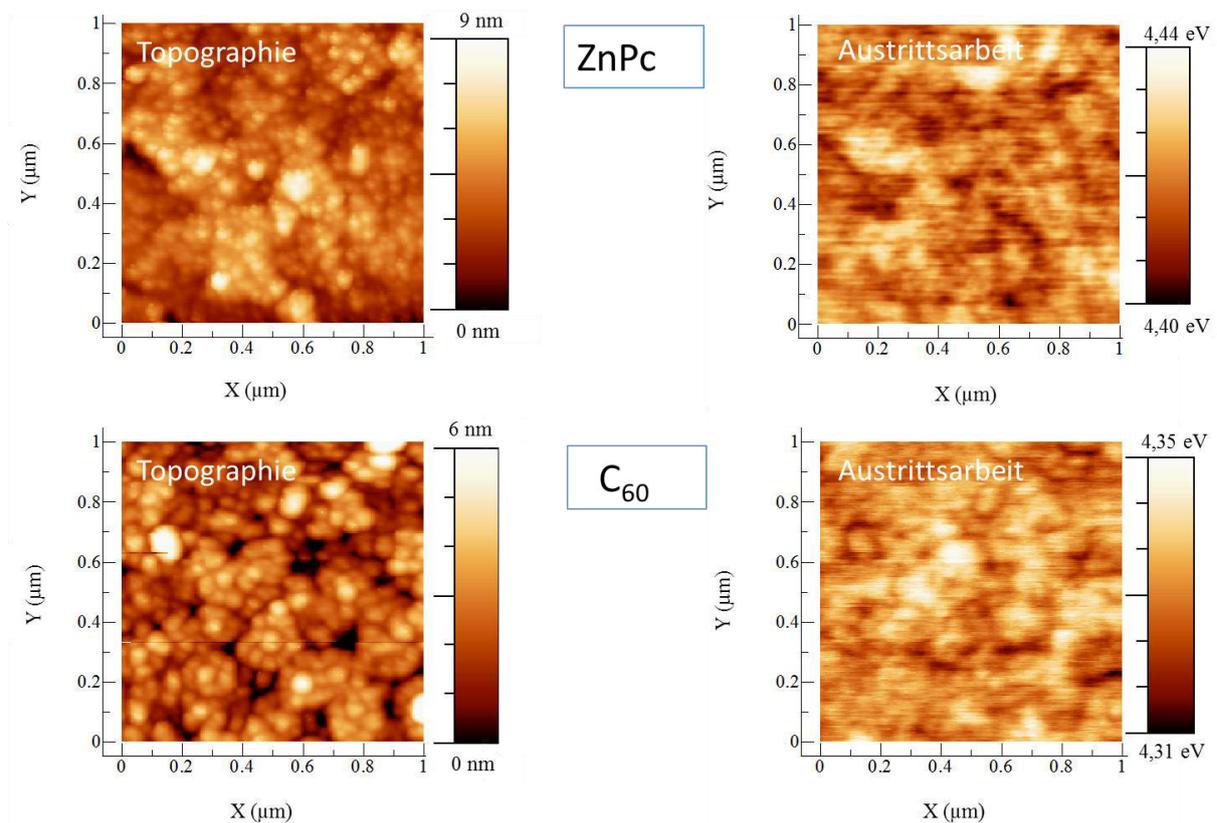


Abbildung 2.15: Topographie und Austrittsarbeit von 45 nm dicken Schichten von ZnPc und C<sub>60</sub> gemessen im AM-Modus.

AFM-Kontaktmethoden (n-AFM) erlauben gegenüber nicht Kontaktmethoden (nc-AFM) eine höhere Auflösung, erlauben allerdings nicht die Austrittsarbeit zu messen. Abbildung 2.16 zeigt eine tapping-Modus (nc-AFM) Messung an einer ZnPc:C<sub>60</sub>-Mischschicht. Bei Messungen im tapping-Modus wird die Messspitze so nah an die Probe herangeführt, dass die Amplitude der Schwingung der Messspitze gegenüber der freien Schwingung bereits deutlich reduziert wird. Dabei tritt für verschiedene Materialien eine verschieden starke Frequenzverschiebung auf, womit anhand von Referenzmessungen Rückschlüsse über die räumliche Materialverteilung an einer Oberfläche getroffen werden können. Deutlich ist im oberen Bereich der Frequenzverschiebung ein Bereich einheitlicher Frequenzverschiebung zu erkennen, der ZnPc zugeordnet werden kann, während im unteren Bereich der Messung ein ebenfalls relativ einheitlicher Bereich mit einem anderen Wert der

Frequenzverschiebung zu erkennen ist, der  $C_{60}$  zugeordnet werden kann. Im markierten Bereich fand eine Durchmischung von ZnPc und  $C_{60}$  statt. Ein Vergleich mit der Topographie zeigt, dass in Bereichen in den sich ZnPc und  $C_{60}$  gemischt haben, die Probe teilweise eine glatte, kristallin wirkende Oberfläche besitzt.

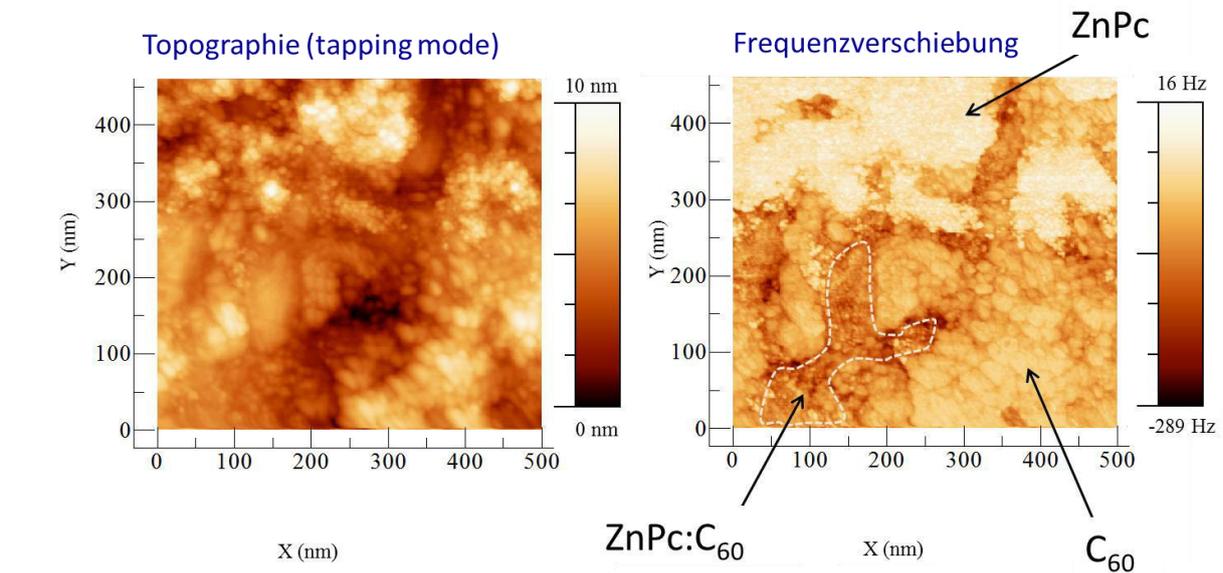


Abbildung 2.16: Topographie und Frequenzverschiebung einer tapping-Modus Messung (tapping mode) an einer 60 nm dicken ZnPc:C<sub>60</sub>-Mischschicht.

### 3. Gestreckte Exponenten und Verteilungsfunktionen

In diesem Kapitel wird analysiert, ob das Anpassen transienter SPV-Messungen mit gestreckten Exponentialfunktionen sinnvoll ist und ob für Transienten, die sich mit einer gestreckten Exponentialfunktion anpassen lassen, ein systematischer Zusammenhang zwischen den Parametern selbiger und dem zugehörigen System besteht. Hierfür werden Zufallsbewegungen aus Sprüngen über zufällig im Raum verteilte Zustände betrachtet. Im ersten Paragraphen wird hierzu zuerst die gestreckte Exponentialfunktion eingeführt und es wird untersucht, wie ausgewählte Verteilungsfunktionen der zum Messsignal führenden Größe den Verlauf eines Transienten beeinflussen. Im zweiten Paragraphen wird dann am Beispiel einer gaußverteilten Größe untersucht, wie abgeschnittene oder verschobene Verteilungen den Transientenverlauf variieren. Eine abgeschnittene Verteilung kann z. B. eine teilbesetzte Zustandsverteilung sein, während eine verschobene Verteilung dem Einfluss eines zusätzlichen, konstanten Effektes entspricht (z. B. einer Tunnelbarriere). Im dritten Paragraphen wird dann am Beispiel einer gaußverteilten Größe der Zusammenhang zwischen Verteilungsparametern und Parametern des Transienten betrachtet. Der vierte Paragraph zeigt den Einfluss, den das Einführen eines weiteren Faktors auf den Transienten hat, und stellt damit den Übergang zu einer der SPV-Messung an Quantenpunkten äquivalenten Situation dar.

#### 3.1. Phänomenologie gestreckter Exponenten

Mit gestreckten Exponentialfunktionen lassen sich eine Vielzahl von Prozessen in ungeordneten Systemen beschreiben. Die gestreckte Exponentialfunktion [Kohlrausch1854] [Kohlrausch1863] hat die Form

$$A \cdot e^{-(t/\tau)^\beta}, \quad (3.1)$$

wobei  $A$  die Amplitude,  $t$  die Zeit,  $\tau$  die Zeitkonstante und  $\beta$  der Streckungsparameter ist. Für  $\beta = 1$  erhält man die gewöhnliche Exponentialfunktion, während  $\beta = 2$  die Gaußfunktion darstellt. Für  $\beta < 1$  ist die Funktion gegenüber der gewöhnlichen Exponentialfunktion stärker gestreckt. Für  $\beta > 1$  ist sie mehr gestaucht.

Da es sich bei der gestreckten Exponentialfunktion grundlegend um eine Exponentialfunktion handelt, die schneller oder langsamer abfallen kann als eine gewöhnliche Exponentialfunktion, liegt der Verdacht nahe, dass unter bestimmten Bedingungen Prozesse, die einer exponentiellen Abhängigkeit folgen, mit gestreckten Exponenten beschrieben werden können.

Um diese Annahme zu prüfen, gehen wir von einem einfachen System aus in dem  $N$  Objekte durch eine Größe  $r$  charakterisiert sind.  $r$  soll einer Verteilung  $f(r)$  unterliegen und für eine Zeit

$$t = t_0 \cdot \exp(b \cdot r) \quad (3.2)$$

zu einem Messsignal führen. Der Betrag, mit dem die Objekte zum Signal beitragen, sei für alle Objekte gleich. Die Objekte werden als voneinander unabhängig angenommen.

Der besseren Vorstellung halber könnte man die Objekte als Elektronen annehmen (s. Abbildung 3.1), die in einem Abstand  $r$  von einem Loch eingesetzt werden und nach einer Zeit  $t$  zum Loch tunneln und rekombinieren. Die Verteilungen wären dann in der Art gelegen, dass sie sich symmetrisch um das Loch erstrecken und ihr Maximum gegebenenfalls am Ort des Loches liegt. Das Messsignal wäre dann ein Transient, der die Anzahl noch nicht rekombinierter Elektronen angibt. Die Elektronen würden zum Zeitpunkt  $t = 0$  eingesetzt werden.

Steht dem Elektron nur der Zustand zur Verfügung, in dem es zu Beginn eingesetzt wird, führt es nach seiner abstandsabhängigen Lebensdauer lediglich einen Rekombinationsschritt aus. Das System kann dadurch erweitert werden, dass die Elektronen eine Zufallsbewegung über mehrere Punkte  $r_i$  aus der Verteilung  $f(r)$  ausführen können bevor sie mit dem Loch rekombinieren. Hierbei sei berücksichtigt, dass die Wahrscheinlichkeit des Rekombinationsschrittes während der gesamten Zufallsbewegung für jeden Schritt in Konkurrenz mit der Zufallsbewegung steht; die Rekombination also zu jedem Zeitpunkt der Zufallsbewegung anstelle eines weiteren Schrittes in der Zufallsbewegung passieren kann. Die Abstände zwischen einzelnen Positionen sind variabel, wodurch die Wahrscheinlichkeit für Sprünge zu den nächsten Nachbarn verschieden ist. Während im vorherigen Fall die Zeit bis zum Rekombinationsschritt lediglich durch die Verteilung  $f(r)$  bestimmt war, führt die Zufallsbewegung der Elektronen zu einer zusätzlichen Verteilung, die ihrerseits zu einer Wichtung der Verteilung  $f(r)$  führt. Als weitere Änderung wird die Bewegung des Elektrons jetzt als eindimensional angenommen, wobei das Rekombinationsereignis (das Loch) jeweils am Ende der Kette möglicher Sprungpunkte wiederum im eventuellen Maximum der Verteilung liegt. Für die vorherige Betrachtung bedeutet die Beschränkung auf den eindimensionalen Fall auf Grund der Kugelsymmetrie keine Einschränkung (invariante Transformation).

Kann das Elektron mehrere Zustände besetzen, wird es in der Mehrzahl der Versuche eine Zufallsbewegung ausführen bevor es den Rekombinationsschritt ausführt. Beide Fälle können daher über die Anzahl der verfügbaren Elektronenzustände  $N$  voneinander unterschieden werden. Im Folgenden wird der Fall der rein abstandsabhängigen Rekombination daher durch  $N = 1$  beschrieben, während  $N > 1$  zusätzlich die Zufallsbewegung berücksichtigt.

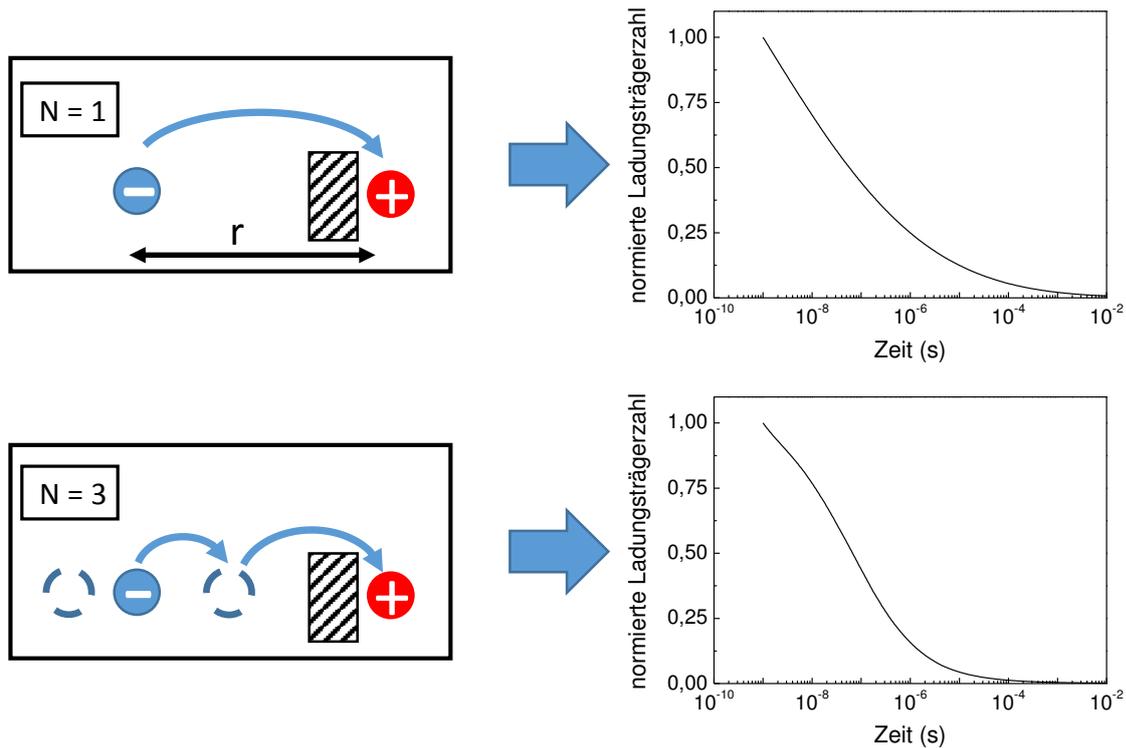


Abbildung 3.1: Voneinander unabhängige Elektronen-Loch-Paare führen zu Transienten, die die Anzahl noch nicht rekombinierter Elektronen beschreiben: Mit nur einem Zustand ( $N = 1$ ) ist nur abstandsabhängige Rekombination möglich, während mit mehreren Zuständen ( $N = 3$ ) eine zusätzliche Zufallsbewegung möglich ist. Die schematische Darstellung der Ladungsträger stellt nur eine Projektion der Abstandsabhängigkeit dar. In der Simulation werden die Elektronenzustände als dreidimensional um das Loch herum verteilt angenommen.

Für verschiedene Verteilungen  $f(r)$  wurden Messkurven simuliert und mit ein oder mit zwei gestreckten Exponentialfunktionen nach dem Prinzip der kleinsten Quadrate angepasst. Es ist sinnvoll Verteilungsfunktionen zu wählen, die auch in realen physikalischen Systemen vorkommen können. In Abbildung 3.2 wird daher der Einfluss einer konstanten Verteilung (a), einer Gaußverteilung (b), einer Lorentzverteilung (c) und einer Exponentialverteilung (d) auf den resultierenden Transienten der verbleibenden Elektronen miteinander verglichen. Es ist jeweils der Fall der rein abstandsabhängigen Rekombination ( $N = 1$ ) und der Fall mit zusätzlicher Zufallsbewegung über 5 Zustände ( $N = 5$ ), sowie die Zustandsdichte gezeigt. Für alle Verteilungsfunktionen fällt der Transient für den Fall mit zusätzlicher Zufallsbewegung zu kurzen Zeiten schneller ab als der Transient der reinen abstandsabhängigen Rekombination. Für lange Zeiten kehrt sich das Verhalten um. Alle Transienten wurden mit ein und zwei gestreckten Exponentialfunktionen angepasst und die Qualität der Anpassung anhand der Fehlerquadrate verglichen.

Für die lineare Verteilung und  $N = 1$  wurde die beste Anpassung mit einer gestreckten Exponentialfunktion mit einer Amplitude  $A = 1,27$ , einem Streckungsparameter  $\beta = 0,204$

und einer Zeitkonstanten  $\tau = 5,84 \cdot 10^{-7}$  erreicht und ein minimales Fehlerquadrat von  $1,89 \cdot 10^{-4}$  erzielt. Mit zwei gestreckten Exponentialfunktionen wurde ein minimales Fehlerquadrat von  $1,02 \cdot 10^{-5}$  erreicht. Die Parameter der ersten gestreckten Exponentialfunktion sind hierfür  $A_1 = 0,290$ ,  $\beta_1 = 0,683$  und  $\tau_1 = 3,23 \cdot 10^{-5}$  s. Die Parameter der zweiten gestreckten Exponentialfunktion sind  $A_2 = 1,17$ ,  $\beta_2 = 0,198$  und  $\tau_2 = 2,96 \cdot 10^{-8}$  s. Für lange Zeiten lässt sich der Transient nicht durch eine oder zwei gestreckte Exponentialfunktionen anpassen. Für die lineare Verteilung mit  $N = 5$  wurde mit einer gestreckten Exponentialfunktion für die Parameter  $A = 1,05$ ,  $\beta = 0,429$  und  $\tau = 4,45 \cdot 10^{-7}$  s eine Anpassung mit minimalem Fehlerquadrat von  $2,29 \cdot 10^{-5}$  erreicht. Für zwei gestreckte Exponentialfunktionen wurde mit den Parametern  $A_1 = 0,882$ ,  $\beta_1 = 0,325$ ,  $\tau_1 = 3,01 \cdot 10^{-7}$  s,  $A_2 = 0,236$ ,  $\beta_2 = 0,922$  und  $\tau_2 = 5,63 \cdot 10^{-7}$  s ein minimales Fehlerquadrat von  $1,40 \cdot 10^{-6}$  erzielt.

Die Anpassung des Transienten der Exponentialverteilung mit  $N = 1$  mit einer gestreckten Exponentialverteilung erbrachte für die Parameter  $A = 93,6$ ,  $\beta = 0,429$  und  $\tau = 1,25 \cdot 10^{-30}$  s das minimale Fehlerquadrat von  $7,06 \cdot 10^{-5}$ . Mit zwei gestreckten Exponenten konnte das Fehlerquadrat unter Verwendung von  $A_1 = 13,7$ ,  $\beta_1 = 0,0271$ ,  $\tau_1 = 1,07 \cdot 10^{-29}$  s,  $A_2 = 0,236$ ,  $\beta_2 = 0,922$  und  $\tau_2 = 5,63 \cdot 10^{-7}$  s zu  $1,21 \cdot 10^{-6}$  minimiert werden. Für die Exponentialverteilung und  $N = 5$  wurde mit einer gestreckten Exponentialfunktion mit den Parametern  $A = 1,67$ ,  $\beta = 0,429$  und  $\tau = 2,68 \cdot 10^{-8}$  s ein minimales Fehlerquadrat von  $2,21 \cdot 10^{-4}$  erzielt. Mit zwei gestreckten Exponentialfunktionen wurde mit den Parametern  $A_1 = 0,639$ ,  $\beta_1 = 0,110$ ,  $\tau_1 = 1,53 \cdot 10^{-8}$  s,  $A_2 = 0,837$ ,  $\beta_2 = 0,377$  und  $\tau_2 = 7,15 \cdot 10^{-8}$  s ein minimales Fehlerquadrat von  $1,73 \cdot 10^{-5}$  erreicht.

Die Anpassung des Transienten der Gaußverteilung mit  $N = 1$  mit einer gestreckten Exponentialfunktion erfolgte mit  $A = 4,79$ ,  $\beta = 0,0924$  und  $\tau = 8,11 \cdot 10^{-12}$  s und lieferte ein minimales Fehlerquadrat von  $2,66 \cdot 10^{-6}$ . Für zwei gestreckte Exponentialfunktionen wurde mit den Parametern  $A_1 = 1,25$ ,  $\beta_1 = 0,0996$ ,  $\tau_1 = 6,94 \cdot 10^{-10}$  s,  $A_2 = 2,03$ ,  $\beta_2 = 0,127$  und  $\tau_2 = 1,37 \cdot 10^{-10}$  s ein minimales Fehlerquadrat von  $1,92 \cdot 10^{-7}$  erreicht. Die Anpassung der Gaußverteilung mit  $N = 5$  mit einem gestreckten Exponenten erfolgte mit  $A = 1,15$ ,  $\beta = 0,409$  und  $\tau = 1,15 \cdot 10^{-7}$  s und ergab ein minimales Fehlerquadrat von  $4,41 \cdot 10^{-5}$ . Die Anpassung der Gaußverteilung mit  $N = 5$  mit zwei gestreckten Exponentialverteilung ergab mit den Parametern  $A_1 = 0,441$ ,  $\beta_1 = 0,297$ ,  $\tau_1 = 1,89 \cdot 10^{-7}$  s,  $A_2 = 0,681$ ,  $\beta_2 = 0,548$  und  $\tau_2 = 1,00 \cdot 10^{-7}$  s das minimale Fehlerquadrat  $3,03 \cdot 10^{-6}$ .

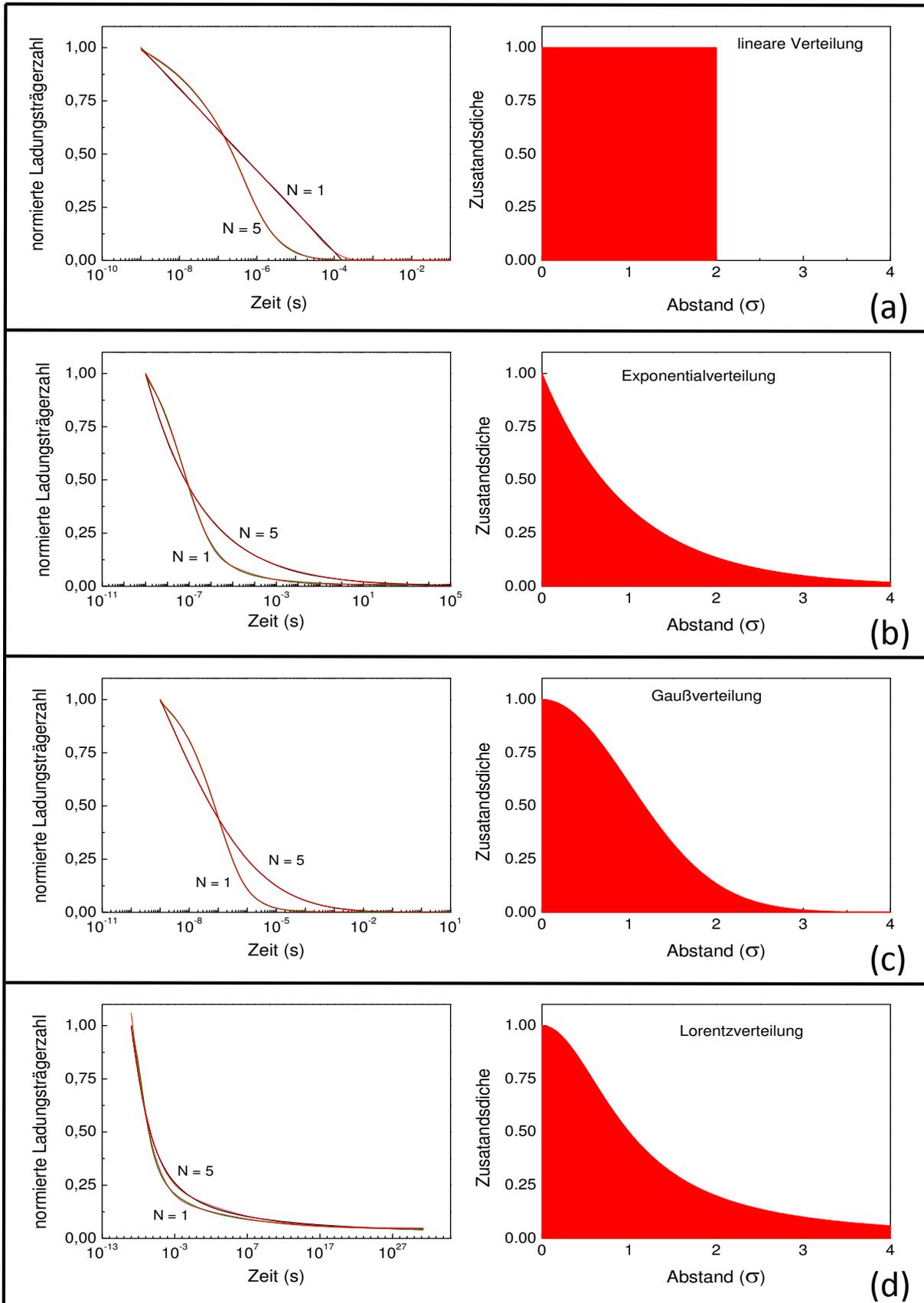


Abbildung 3.2: Unter Annahme einer konstanten (a), exponentiellen (b), gaußförmigen (c) und einer lorentzförmigen Abstandsverteilung wurden für ein ( $N = 1$ ) bzw. 5 Zustände ( $N = 5$ ) die resultierenden Transienten, die die Anzahl noch nicht rekombinierter Elektronen beschreiben, simuliert und mit einer und zwei gestreckten Exponentialfunktionen angepasst. Lediglich der Transient der gaußförmigen Abstandsverteilung und  $N = 1$  konnte mit einer gestreckten Exponentialfunktion in hinreichender Genauigkeit angepasst werden.

Mit der Lorentzverteilung und  $N = 1$  wurde mit einer gestreckten Exponentialfunktion unter Verwendung der Parameter  $A = 27,7$ ,  $\beta = 0,0253$  und  $\tau = 3,21 \cdot 10^{-31}$  s und einem zusätzlichem Summanden (Konstante zum gestreckten Exponenten)  $C = 0,0714$  ein minimales Fehlerquadrat von  $6,80 \cdot 10^{-4}$  erzielt. Die Anpassung mit zwei gestreckten Exponentialfunktionen lieferte mit den Parametern  $A_1 = 10,1$ ,  $\beta_1 = 0,0556$ ,  $\tau_1 = 1,28 \cdot 10^{-17}$  s,  $A_2 = 2,66$ ,  $\beta_2 = 0,0154$ ,  $\tau_2 = 9,86 \cdot 10^{-32}$  s und  $C = 0,0479$  ein minimales Fehlerquadrat von  $1,98 \cdot 10^{-5}$ . Für die Lorentzverteilung mit  $N = 5$  wurde für die Anpassung mit einem gestreckten Exponenten mit den Parametern  $A = 53,5$ ,  $\beta = 0,0288$  und  $\tau = 9,08 \cdot 10^{-31}$  s und  $C = 0,0693$  ein minimales Fehlerquadrat von  $6,17 \cdot 10^{-4}$  erreicht. Mit zwei gestreckten Exponenten wurde mit den Parametern  $A_1 = 12,3$ ,  $\beta_1 = 0,0576$ ,  $\tau_1 = 2,71 \cdot 10^{-17}$  s,  $A_2 = 1,81$ ,  $\beta_2 = 0,0145$ ,  $\tau_2 = 1,08 \cdot 10^{-32}$  s und  $C = 0,0455$  ein minimales Fehlerquadrat von  $5,52 \cdot 10^{-5}$  erzielt.

Es zeigt sich, dass alle betrachteten, im mathematischen Sinne glatten Verteilungsfunktionen, zu Transienten führen, die durch gestreckte Exponenten angenähert werden können. Da mit der Lorentz-, Gauß- und Exponentialfunktion Verteilungsfunktionen gewählt wurden, die in guter Näherung in vielen Fällen die Zustandsdichte beschreiben, ist einzusehen, dass Transienten von Systemen mit entsprechenden Verteilungsfunktionen durch gestreckte Exponenten zu beschreiben sind.

Die Anpassungen mit einem und zwei gestreckten Exponentialfunktionen sind für die Gaußverteilung mit dem geringsten Fehlerquadrat behaftet, wobei die Anpassung mit einer gestreckten Exponentialverteilung bereits eine Anpassung liefert, die mit der Anpassung durch zwei gestreckte Exponentialverteilungen der Transienten der anderen Verteilungen vergleichbar ist.

Verteilung	$N = 1$		$N = 5$	
	# gestreckte Exponenten		# gestreckte Exponenten	
	1	2	1	2
konstant	$1,89 \cdot 10^{-4}$	$1,02 \cdot 10^{-5}$	$2,29 \cdot 10^{-5}$	$1,40 \cdot 10^{-6}$
gaußförmig	$2,66 \cdot 10^{-6}$	$1,92 \cdot 10^{-7}$	$4,41 \cdot 10^{-5}$	$3,03 \cdot 10^{-6}$
lorentzförmig	$6,80 \cdot 10^{-4}$	$1,98 \cdot 10^{-5}$	$6,17 \cdot 10^{-4}$	$5,52 \cdot 10^{-5}$
exponentiell	$7,06 \cdot 10^{-5}$	$1,21 \cdot 10^{-6}$	$2,21 \cdot 10^{-4}$	$1,73 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 3.1: Kleinste Fehlerquadrate der Anpassung der Transienten aus Abbildung 3.2 mit einer und zwei gestreckten Exponentialfunktionen.

## 3.2. Einfluss verschobener oder abgeschnittener Gaußverteilungen

Im Folgenden soll kurz auf ein paar Beispiele mit praktischer Relevanz eingegangen werden.

Sobald mehr als ein gestreckter Exponent zum Anpassen benötigt wird, ist die Wahl der Parameter der gestreckten Exponenten nur noch bei einer sehr hohen Qualität der anzupassenden Kurve eindeutig. Für eine reale Messung wird diese Qualität praktisch nie erreicht. Die Gaußverteilung lässt sich bei einem Zustand eindeutig beschreiben, da zu ihrer Anpassung lediglich ein gestreckter Exponent benötigt wird und die Anpassung immer eine exakte Nachbildung erlaubt. Bei den folgenden Betrachtungen wird daher auf die Gaußfunktion als Verteilungsfunktion zurückgegriffen.

Bei realen Systemen ist nicht zwangsweise davon auszugehen, dass die gesamte Verteilung einer Größe in einen Prozess eingeht. Konkurrierende Prozesse können sich gegenseitig begrenzen (Beispiel siehe Kapitel 4). Ein weiteres Beispiel für eine nur teilweise wirkende Verteilung ist eine teilbesetzte Zustandsverteilung, da für einen Prozess in der Regel nur besetzte oder unbesetzte Zustände von Bedeutung sind. Es stellt sich daher die Frage, ob auch Teile einer Verteilung zu einem gestreckten Exponenten führen. Abbildung 3.3 den Einfluss von auf verschiedene Weise manipulierten Gaußverteilungen dar. Betrachtet wird, wie im ersten Beispiel, ein einzelner entfernungsabhängiger Rekombinationsschritt. Als Referenz wird in allen betrachteten Fällen die vollständige Gaußverteilung herangezogen. Der daraus resultierende immer gleiche Transient wurde mit den Parametern  $A = 4,77$ ,  $\beta = 0,0920$  und  $\tau = 8,30 \cdot 10^{-12}$  s angepasst, wobei ein minimales Fehlerquadrat von  $3,44 \cdot 10^{-6}$  ermittelt wurde. Die Transienten wurden derart normiert, dass eine normierte Anzahl von eins einer Anzahl von  $10^6$  Samples entspricht.

In (a) wird nur der auslaufende Teil der Verteilung berücksichtigt. Es werden also erst Abstände oberhalb eines Mindestabstandes zugelassen. Verglichen werden Transienten mit einem Minimalabstand, der der halben (kleinster Wert =  $0,5 \sigma$ ) bzw. gesamten Breite ( $\sigma$ ) der Verteilung entspricht, mit einem Transienten ohne Begrenzung der Verteilung (kleinster Wert = 0). Das Einsetzen der Rekombination ist desto stärker verzögert, je größer der Mindestabstand der Ladungsträger voneinander ist. Sobald die Rekombination einsetzt, ist der Verlauf aller Transienten gleich. Offensichtlich können die nicht konstanten Teilbereiche der Transienten mit einer einzelnen gestreckten Exponentialfunktion mit den Parametern des Referenztransienten angepasst werden.

In (b) wurden die exponentiellen Ausläufer der Verteilung abgeschnitten. Verglichen wird der Transient der unveränderten Verteilung ( $\infty$ , Referenztransient) mit jenen der nach der einfachen Breite ( $\sigma$ ) und der 1,5-fachen Breite ( $1,5 \sigma$ ) abgeschnittenen Verteilungen. Zur besseren Vergleichbarkeit sind die Transienten normiert dargestellt. Für kurze Zeiten liegen die Transienten nah beieinander und laufen anschließend auseinander. Das Anpassen der Transienten der abgeschnittenen Verteilungen ist mit einem gestreckten Exponenten und zusätzlichem konstanten Summanden über den von null verschiedenen Bereich der Transienten möglich, wobei das Vorzeichen des Summanden offensichtlich entgegengesetzt dem Vorzeichen des gestreckten Exponenten sein muss. Für den Transienten nach der einfachen Breite abgeschnittenen Verteilung gelingt die beste Anpassung mit den

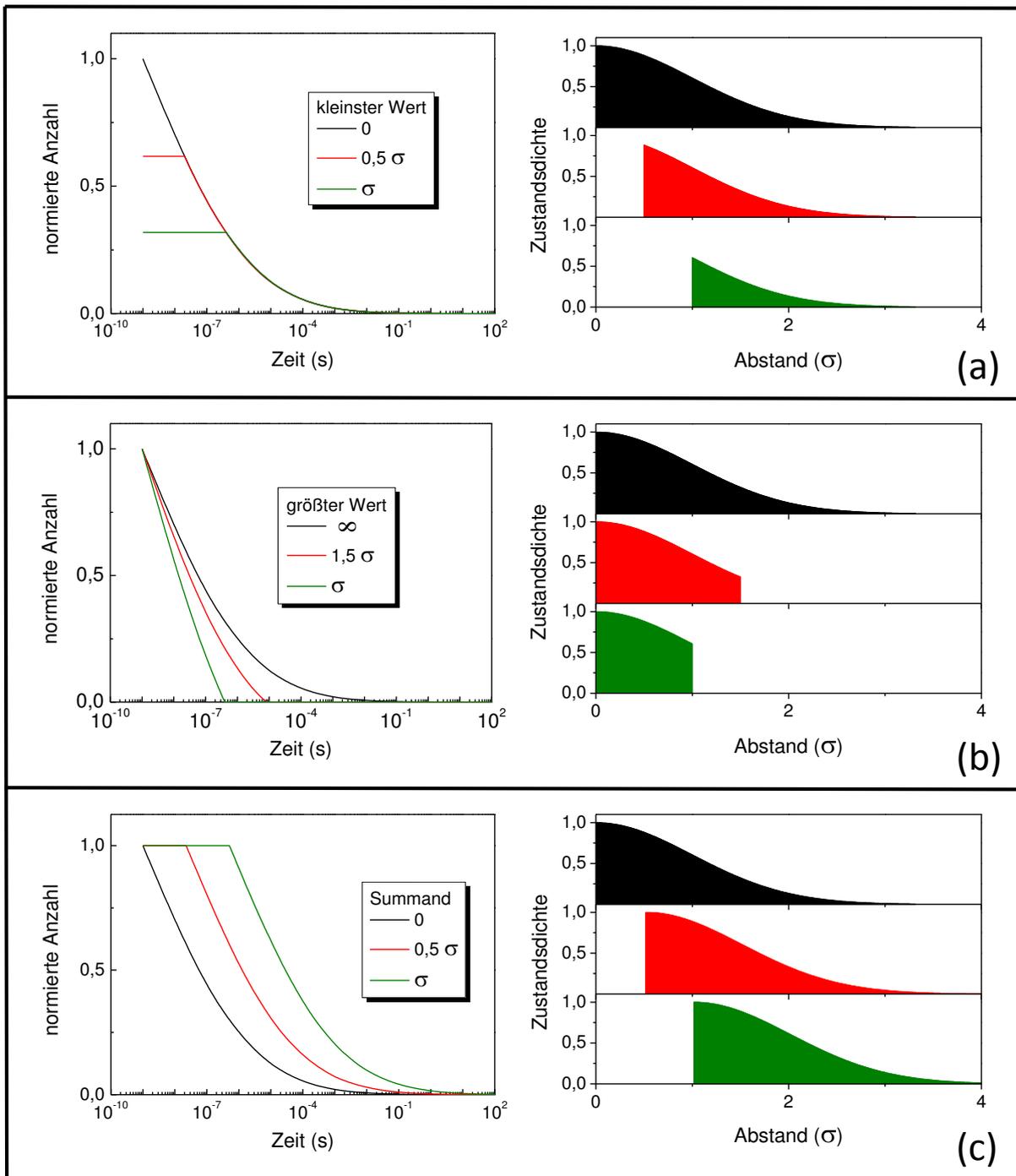


Abbildung 3.3: Aus auf verschiedene Weise manipulierte gaußförmige Verteilungsfunktionen. Gezeigt sind jeweils die herangezogenen Verteilungsfunktionen und der resultierende Transient. (a) und (b) zeigen den Einfluss abgeschnittener Verteilungsfunktion. (c) zeigt den Einfluss einer zusätzlichen Barriere.

Parametern  $A = 4,20$ ,  $\beta = 0,128$ ,  $\tau = 4,41 \cdot 10^{-10}$  s und einem Summanden  $C = -3,83 \cdot 10^{-6}$  und führt zu einem Fehlerquadrat von  $2,72 \cdot 10^{-7}$ . Für den Transienten der nach der 1,5-fachen Breite abgeschnittener Verteilung führen die Parameter  $A = 3,87$ ,  $\beta = 0,114$ ,  $\tau = 1,58 \cdot 10^{-10}$  s und  $C = -1,23 \cdot 10^{-6}$  zur besten Anpassung mit einem Fehlerquadrat von  $4,42 \cdot 10^{-7}$ .

In (c) wird der Einfluss eines Summanden dargestellt, der dem aus der Verteilung entnommenen Wert aufgeschlagen wird. Dargestellt ist neben dem Referenztransienten jeweils ein Transient, dessen Verteilungswerten die halbe bzw. einfache Breite der Verteilung aufgeschlagen wurde. Auch hier lassen sich alle nicht konstanten Bereiche der Transienten mit einem einzelnen gestreckten Exponenten anpassen. Der Transient, der aus der Verteilung hervorgeht, der die halbe Breite aufgeschlagen wurde, lässt sich mit den Parametern  $A = 4,75$ ,  $\beta = 0,0927$ ,  $\tau = 1,98 \cdot 10^{-10}$  s anpassen, welche zu dem minimalen Fehlerquadrat  $4,76 \cdot 10^{-6}$  führen. Der Transient dessen Verteilung um die einfache Breite verschoben wurde, lässt sich mit den Parametern  $A = 4,87$ ,  $\beta = 0,0917$  und  $\tau = 3,59 \cdot 10^{-9}$  s anpassen, welche zu dem minimalen Fehlerquadrat  $5,88 \cdot 10^{-6}$  führt.

Damit ist veranschaulicht, dass die Ausläufer einer gaußförmigen Verteilung weiterhin zu Transienten führen, die mit einer gestreckten Exponentialfunktion angepasst werden können, während für Gaußverteilungen, deren Ausläufer abgeschnitten sind, ein zusätzlicher konstanter Summand eingeführt werden muss. Für eine zunehmende Beschneidung der Ausläufer der Gaußverteilung geht die Verteilungsfunktion in den Grenzfall einer konstanten Verteilung über, womit wieder Transienten erzeugt werden, die ein rein logarithmisches Abklingverhalten zeigen. Die Annahme eines zusätzlichen konstanten Einflusses führt einfach zu einer längeren Zeitkonstante.

### **3.3. Korrelation zwischen Streckungsparameter, Zeitkonstanten und Verteilungsbreite für gaußartige Verteilungsfunktionen**

Es stellt sich nun die Frage, ob sich aus gestreckten Exponenten Informationen über ein System ableiten lassen; und wenn ja, ob diese generell nur qualitativer Natur sind oder auch quantitative Aussagen erlauben.

Zur Beantwortung dieser Frage wird zuerst eine Reihe von Transienten betrachtet, die unter der bereits beschriebenen Annahme eines einzelnen Rekombinationsschrittes simuliert wurden. Bei den simulierten Transienten wurde die Breite der gaußförmigen Abstandsverteilung und die Tunnellänge  $\alpha$  systematisch jeweils über drei Größenordnungen variiert. Abbildung 3.4 (a) zeigt die angenommenen Abstandsverteilungen. Abbildung 3.4 (b) zeigt für ausgewählte Tunnellängen die simulierten Transienten.

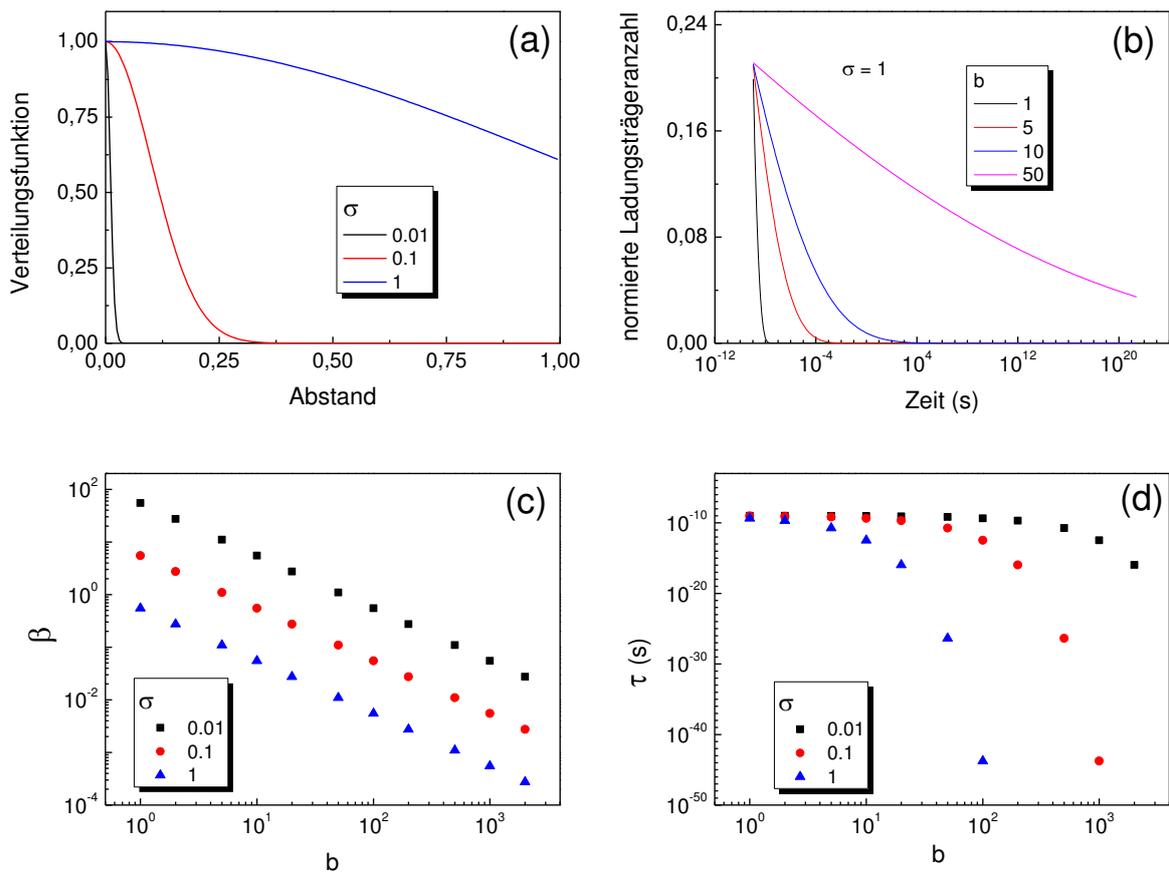


Abbildung 3.4: Verschieden breite Gaußverteilungsfunktionen (a) führen mit verschieden starken exponentiellen Abhängigkeiten  $b$  zu den in (b) exemplarisch für eine Verteilungsbreite von  $\sigma = 1$  gezeigten Transienten. Die Transienten lassen sich mit einer gestreckten Exponentialfunktion mit den in (c) und (d) gezeigten Werten für den Streckungsparameter  $\beta$  und die Zeitkonstante  $\tau$  anpassen.

Die simulierten Transienten wurden mit einer einzelnen gestreckten Exponentialfunktion gefittet und der Streckungsparameter  $\beta$  gegen den exponentiellen Vorfaktor  $b = 2 \cdot \alpha$  aus (3.2) aufgetragen (Abbildung 3.4 (c)). Zwischen beiden Größen besteht der funktionale Zusammenhang

$$\beta = (1,82 \cdot \sigma \cdot b)^{-1}. \quad (3.3)$$

In Abbildung 3.4 (d) sind die Zeitkonstanten der gestreckten Exponentialfunktionen  $\tau$  gegen  $b$  aufgetragen. Aus den aufgetragenen Punkten kann der funktionelle Zusammenhang

$$\tau = t_0 \cdot \exp(-0,80 \cdot \sigma \cdot b) \quad (3.4)$$

abgeleitet werden. Aus den Formeln (3.3) und (3.4) ist ersichtlich, dass nur das Produkt  $\sigma \cdot b$  über die Parameter des gestreckten Exponenten entscheidet. Umformen von (3.3) und einsetzen in (3.4) liefert die Beziehung

$$\tau = t_0 \cdot \exp\left(-\frac{0,44}{\beta}\right), \quad (3.5)$$

wobei  $t_0$  die Elementarzeit ist (s. Kapitel 4): Abbildung 3.5 stellt diesen Zusammenhang gemeinsam mit den zuvor aus der Anpassung der simulierten Transienten gewonnenen Parameterpaaren  $(\tau, \beta)$  für verschiedene Verteilungsbreiten  $\sigma$  dar. Erwartungsgemäß werden alle Wertepaare durch (3.5) beschrieben.

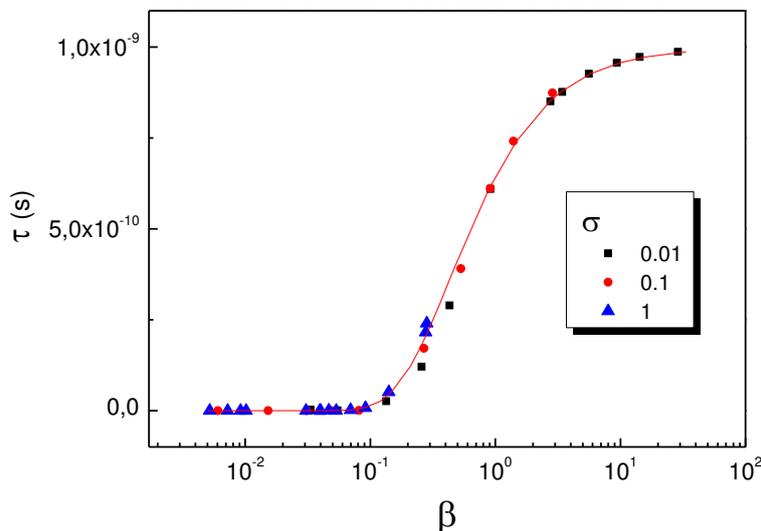


Abbildung 3.5: Abhängigkeit zwischen Streckungsparametern  $\beta$  und Zeitkonstanten  $\tau$  für aus gaußförmigen Abstandsverteilungen resultierenden Transienten. Unabhängig von der Breite  $\sigma$  der Abstandsverteilung unterliegen alle Wertepaare  $(\tau, \beta)$  derselben Abhängigkeit.

Geht man nun von der Gaußschen Verteilungsfunktion zu gaußartigen Verteilungsfunktionen über, kann man zeigen, dass die Beziehung zwischen  $\tau$  und  $\beta$  die Form der Verteilung beschreibt. Eine gaußartige Funktion sei eine Funktion der Form

$$f(x) = \exp\left(-\frac{1}{\gamma} \left(\frac{|x - x_0|}{\sigma}\right)^\gamma\right), \quad (3.6)$$

wobei  $\gamma \in \mathbb{R}$ . Da für gaußartige Verteilungsfunktionen mit  $1,5 \leq \gamma \leq 6$  Transienten entstehen, die sich in guter Näherung mit einer gestreckten Exponentialfunktion anpassen lassen, beschränken wir uns auf diesen Wertebereich (in diesem Wertebereich liegt das Fehlerquadrat bei Normierung der Amplitude auf eins und 900 logarithmisch im Intervall  $[t_0, 1s]$  verteilten Messpunkten unter  $3 \cdot 10^{-5}$ ). Die Abweichung der Anpassung vom

Transienten ist für die Gaußverteilung ( $\gamma = 2$ ) minimal und vergrößert sich zu kleineren und größeren Werten von  $\gamma$ . Fasst man die Funktionen (3.3), (3.4) und (3.5) nun allgemein auf als:

$$\beta = (c \cdot \sigma \cdot b)^{-1}, \quad (3.7)$$

$$\tau = t_0 \cdot \exp(-a \cdot \sigma \cdot b) \quad (3.8)$$

und mit  $u = a/c$

$$\tau = t_0 \cdot \exp\left(-\frac{u}{\beta}\right), \quad (3.9)$$

so findet man, dass die Faktoren  $a$  und  $c$  und damit in Folge auch  $u$  Funktionen von  $\gamma$  sind. Die Abhängigkeit von  $a$ ,  $c$  und  $u$  von  $\gamma$  ist in Abbildung 3.6 durch Punkte dargestellt, während die Linien die Anpassungen der jeweiligen Funktion durch gestreckte Exponenten zeigt. In Tabelle 3.2 sind die Anpassungsparameter zusammengefasst.

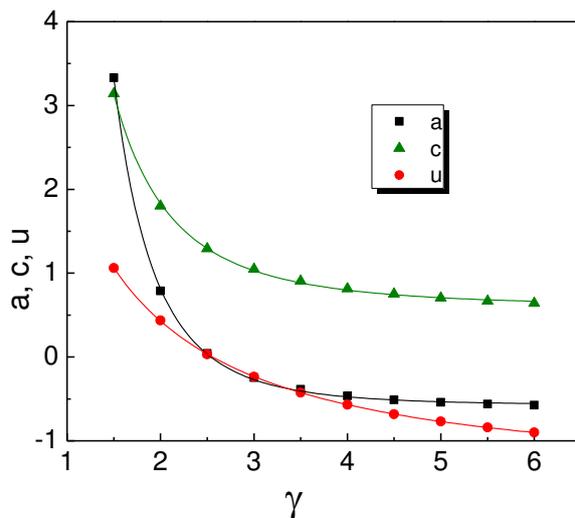


Abbildung 3.6: Anpassungen der Funktionen  $a(\gamma)$ ,  $c(\gamma)$  und  $u(\gamma)$  mit gestreckten Exponentialfunktionen.

$$f(\gamma) = B \cdot e^{-(\gamma/\omega)^\delta} + y_0 \quad (3.10)$$

	$a(\gamma)$	$c(\gamma)$	$u(\gamma)$
$B$	$5,0 \cdot 10^{12}$	$2,4 \cdot 10^9$	415
$\omega$	$5,4 \cdot 10^{-12}$	$1,4 \cdot 10^{-11}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$
$\delta$	0,13	0,12	0,20
$y_0$	-0,57	0,60	-1,4

Tabelle 3.2: Parameter der in Abbildung 3.6 gezeigten Anpassungen der Funktionen  $a(\gamma)$ ,  $c(\gamma)$  und  $u(\gamma)$  mittels (3.10).

Am gezeigten Beispiel kann man erkennen, dass im Falle lediglich einer gaußartigen Verteilung aus der Anpassung der Messung das Produkt aus  $\sigma \cdot b$  ermittelt werden kann. Ist nun die Verteilungsbreite oder der exponentielle Vorfaktor (im unseren Beispiel die doppelte inverse Tunnellänge) bekannt, kann der andere Parameter direkt berechnet werden.

Aus der Beziehung zwischen  $\tau$  und  $\beta$  lässt sich die durch den Parameter  $\gamma$  bestimmte Form der gaußartigen Verteilungsfunktion ableiten. Hierzu bestimmt man mit Hilfe von (3.9)

zuerst  $u$ :

$$u = -\beta \cdot \ln\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right). \quad (3.11)$$

Mit  $f(\gamma) = u(\gamma)$  lässt sich dann aus (3.10)  $\gamma$ , und damit die Form der gaußartigen Verteilungsfunktion, bestimmen:

$$\gamma = \omega \cdot \left( -\ln\left(\frac{u(\gamma) - y_0}{B}\right) \right)^{1/\delta}. \quad (3.12)$$

Somit können aus einem System, das nur durch eine Verteilungsfunktion bestimmt ist, aus den Streckungsparametern quantitative Aussagen über selbiges getroffen werden.

Im zweiten Beispiel werden Transienten ausgewertet, die auf Grundlage des erweiterten Systems mit Zufallsbewegung erstellt wurden. Es werden  $N$  Zustände aus einer Gaußverteilung entnommen und der Ladungsträger in einem dieser Zustände zum Zeitpunkt  $t = 0$  eingesetzt. Der Ladungsträger führt eine Zufallsbewegung über die Zustände durch bis er rekombiniert (s. Kapitel 4.1). Der zuvor betrachtete Fall der abstandsabhängigen Rekombination geht nur als Spezialfall für den Transienten mit nur einem besetzbaren Zustand ein. Die Anzahl besetzbarer Zustände wurde hierbei über 3 Größenordnungen von 1 bis 2000 variiert. Abbildung 3.7 (a) zeigt 5 ausgewählte Transienten. Die Transienten wurden mit gestreckten Exponenten angepasst. Die dabei ermittelten Parameter sind in Abbildung 3.7 (b)-(d) dargestellt, wobei (b) die Streckungsparameter, (c) die Amplitude und (d) die Zeitkonstanten zeigen. Die Amplituden  $A_1$  und  $A_2$ , sowie die Zeitkonstanten  $\tau_1$  und  $\tau_2$  des ersten und zweiten gestreckten Exponenten zeigen eine systematische Änderung. Die Zeitkonstanten verlaufen in etwa gleichbleibendem Abstand zueinander, wobei die Zeitkonstante des ersten immer schneller als die des zweiten gestreckten Exponenten ist. Der zweite gestreckte Exponent beschreibt also gegenüber dem ersten eine Verteilung, die zu längeren Zeiten führt. Die Transienten geben die Anzahl der noch nicht rekombinierten Ladungsträger in Abhängigkeit der Zeit an. Die Amplitudenwerte spiegeln damit die Anzahl der einer Verteilung unterliegenden Ladungsträger wieder. Die Amplitudenverläufe zeigen, dass der Großteil der  $10^5$  simulierten Ladungsträger bei allen Transienten durch die erste Verteilung beschrieben werden kann.

Der Amplitudenverlauf des zweiten gestreckten Exponenten zeigt für eine steigende Anzahl besetzbarer Zustände eine sich stetig verringernde Anzahl der dem gestreckten Exponenten zugehörigen Verteilung unterliegender Ladungsträger.

Im vorherigen Beispiel der abstandsabhängigen Rekombination bestimmte mit der Abstandsverteilung nur eine Verteilung den Verlauf des Transienten.

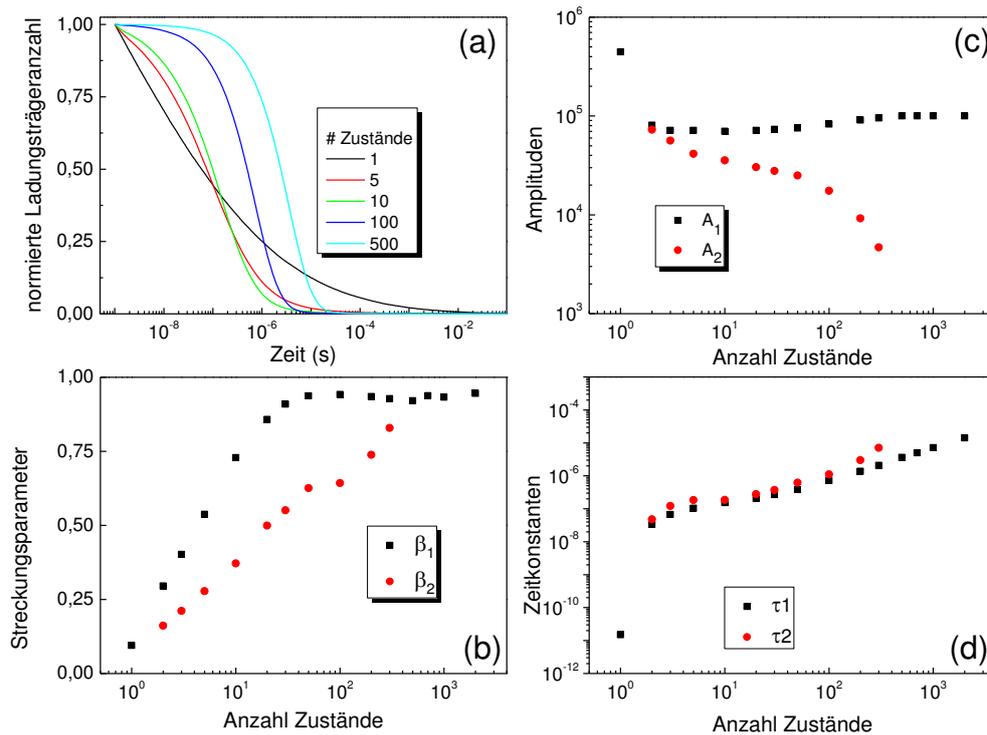


Abbildung 3.7: (a) zeigt Transienten für eine verschieden große Anzahl an Zuständen. Die Transienten wurden mit einem bzw. zwei gestreckten Exponentialfunktionen angepasst. (b), (c) und (d) zeigen Streckungsparameter, Amplituden und Zeitkonstanten der gestreckten Exponentialfunktionen.

Im jetzigen Beispiel wird die den Transienten bestimmende Verteilung durch die Zufallsbewegung modifiziert. Im Grenzfall nur eines besetzbaren Zustandes unterliegt der Transient einer einzelnen Gaußverteilung und kann daher durch einen einzelnen gestreckten Exponenten beschrieben werden. Für 2 bis etwa 500 besetzbare Zustände führt die Modifizierung der Verteilung dazu, dass die Transienten nicht mehr mit einem einzelnen gestreckten Exponenten angepasst werden können. Für etwa 500 und mehr besetzbare Zustände können die Transienten wieder durch einen gestreckten Exponenten angepasst werden. Die Ursache dafür, dass für 2 bis etwa 500 Zustände eine zweite gestreckte Exponentialfunktion zur Anpassung der simulierten Transienten benötigt wird, ist, dass die Zeit, während der die Zufallsbewegung über die Elektronenzustände passiert, und die Zeit, die das Elektron in seinem letzten Zustand vor dem Rekombinationsprung verbringt, jeweils einer Verteilung unterliegt. Die Obergrenze des Intervalls, in dem zwei gestreckte Exponentialfunktionen für die Anpassung benötigt werden, hängt also von der Tunnellänge ab. Für etwa 500 und mehr Zustände passierte die Rekombination für alle Zeiten im Mittel aus dem gleichen Abstand. Die Zeit des Elektrons in seinem letzten Zustand ist daher im Mittel gleich und unterliegt keiner Verteilung mehr. Für etwa 500 und mehr Zustände ist der Transient also nur von einer Verteilung abhängig, die die Zufallsbewegung beschreibt. Für einen Zustand unterliegt der Transient nur der Abstandsverteilung. Für mehr als einen und weniger als etwa 500 Zustände unterliegt der Transient beiden Verteilungen. Dennoch lassen sich der Prozess der Zufallsbewegung und jener der abstandsabhängigen Rekombination nicht separat durch jeweils eine gestreckte Exponentialfunktion beschreiben.

Anschaulich könnte man lediglich jeder gestreckten Exponentialfunktion eine effektive Verteilung zuordnen, indem man in Anlehnung an den Fall  $N = 1$  wieder davon ausgeht, dass ein Wert einer Verteilung entnommen wird und für eine Zeit, die exponentiell von diesem Wert abhängt, zu einem Signal führt. Dies ist exemplarisch für drei Transienten in Abbildung 3.8 (a) gezeigt. Die Verteilung wurde berechnet, indem der zugrundeliegende Transiente derart in Abschnitte zerlegt wurde, dass der innerhalb eines Abschnittes überschrittene Signalabfall immer gleich war. Anschließend wurde für den Zeitpunkt eines jeden Abschnittes der Abstand berechnet. Aus der Dichte der Abstände erhält man dann die gezeigten Verteilungen.

Für einen Zustand wurde nur eine gestreckte Exponentialfunktion zur Anpassung des Transienten benötigt und die effektive Verteilung entspricht der Abstandsverteilung (Abbildung 3.8 (a)). Für 5 Zustände wurden zur Anpassung zwei gestreckte Exponentialfunktionen benötigt. Die effektive Gesamtverteilung setzt sich aus zwei effektiven Verteilungen der zwei gestreckten Exponentialfunktionen zusammen. Für etwa 500 Zustände genügt wieder eine gestreckte Exponentialfunktion zur Anpassung. Die resultierende effektive Verteilung ist aber keine gaußartige Verteilung mehr. Allgemein können also auch nicht gaußartige Verteilungsfunktionen zu Transienten führen, die mit nur einer gestreckten Exponentialfunktion angepasst werden können. Für diese gestreckten Exponentialfunktionen ist die Abhängigkeit zwischen  $\beta$  und  $\tau$  durch andere Werte der Funktion  $u(\gamma)$  bestimmt.

Abschließend sind in Abbildung 3.8 (b) die Abstandsverteilungen dargestellt, aus denen der Rekombinationsschritt passiert, ist dargestellt. Je größer die Anzahl an Zuständen ist, desto kleiner wird die Halbwertbreite der Verteilung; mit zunehmender Anzahl an Zuständen verringert sich also zunehmend der Rekombinationsabstand, da die Annäherung an das Loch über mehrere Zwischenschritte mit anschließender Rekombination schneller passiert als der Rekombinationsschritt über einen großen Abstand.

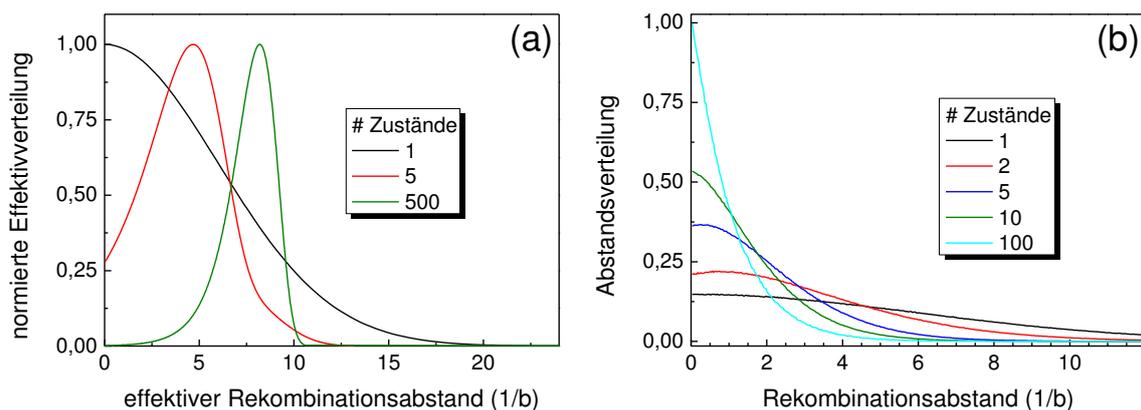


Abbildung 3.8: Aus den gestreckten Exponentialfunktionen abgeleitete Effektivverteilung (a) und tatsächliche Abstandsverteilung, aus der der Rekombinationsschritt passiert (b).

### 3.4. Zeitabhängige Wichtung der Anzahl der Ladungsträger über den Ort

Bis jetzt wurde ausschließlich die Anzahl von Ladungsträgern betrachtet. Bei den anschließend gezeigten Messungen und Simulationen der SPV trägt aber nicht nur die Anzahl der Ladungsträger, sondern das Produkt aus Anzahl der Ladungsträger und Abstand zwischen Elektron und Loch zum Messsignal bei. Für die Auswertung dieser Messungen und Simulationen stellt sich also die Frage, ob es begründet ist anzunehmen, dass transiente SPV-Messungen ebenfalls mit gestreckten Exponentialfunktionen angepasst werden können. Abbildung 3.9 betrachtet einen Fall in dem der Transient der Gaußverteilung mit einer logarithmisch anwachsenden Funktion multipliziert wird, welche dem mittleren Abstand der noch nicht rekombinierten Ladungsträger darstellt. Die Annahme des logarithmischen Anwachsens der Gewichtungsfunktion ergibt sich dabei aus dem Umstand, dass zuerst Elektronen mit Löchern rekombinieren die einen geringen Abstand zueinander aufweisen und die Zeit bis zur Rekombination exponentiell vom Abstand abhängt. Dargestellt sind der ursprüngliche Transient der Gaußverteilung, die Gewichtungsfunktion und der Transient nach Multiplikation mit der Gewichtungsfunktion. Es zeigt sich, dass auch der gewichtete Transient im Beispiel noch mit 2 gestreckten Exponentialfunktionen und einem konstanten Summanden angepasst werden kann. Für noch schwächer von der Zeit abhängende Gewichtungsfunktionen genügt auch ein gestreckter Exponent zur Anpassung.

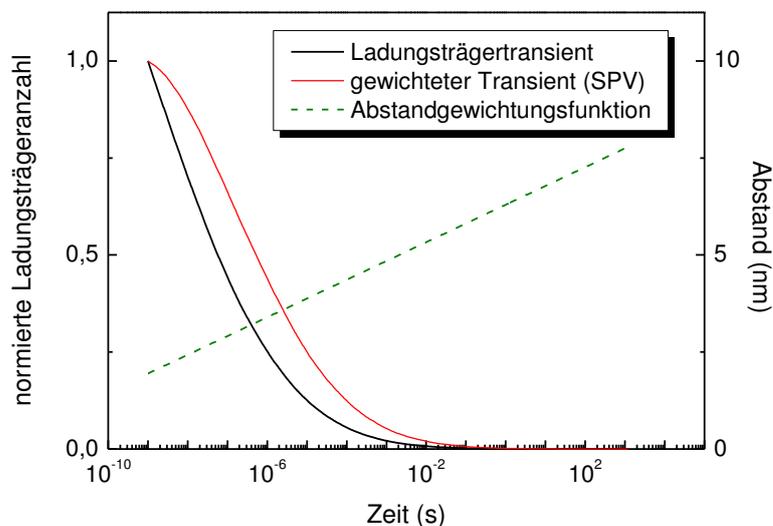


Abbildung 3.9: Qualitativer Unterschied zwischen Ladungsträgertransient und SPV-Transient. Der SPV-Transient beschreibt das Produkt aus Abstand der Ladungsträger zueinander und Anzahl der Ladungsträger. Er ergibt sich aus Gewichtung der Anzahl der Ladungsträger (schwarze Linie) mit dem Abstand zwischen den Ladungsträgern.

#### **4. Simulation von transienter und modulierter Oberflächenphotospannung für ungeordnete und nanostrukturierte Systeme**

Bei der Auswertung transienter oder modulierter Oberflächenphotospannungsmessungen (SPV) geht man wie bei der Analyse jeder anderen Messung vor, welche keine physikalischen Größen des untersuchten Systems darstellt. Zuerst sammelt man die bereits über das System bekannten und relevanten physikalischen Größen. Da die Messung neue Informationen über die Probe erbringen soll, sind jeweils Werte bestimmter physikalischer Größen des Systems unbekannt. Für diese Werte trifft man dann Modellannahmen. Auf Grundlage aller Daten wird ein Modell erstellt und aus diesem die Bewegung der Ladungsträger senkrecht zur Probenoberfläche abgeleitet. Das Modell wird nun variiert bis eine gute qualitative Übereinstimmung zwischen gemessener und aus dem Modell abgeleiteter Bewegung der Ladungsträger erreicht ist. Um den Interpretationsspielraum einzugrenzen ist es daher für die Auswertung wichtig, eine Messreihe zur Verfügung zu haben, in der mindestens ein Parameter systematisch variiert worden ist.

Die Herausforderung besteht nun in der Abschätzung einer Vielzahl physikalischer Größen, die allesamt die Ladungstrennung und/oder den Ladungstransport beeinflussen. Die Auswertung einer SPV-Messung erfordert daher einige Erfahrung seitens des Experimentators.

Andere, spezialisierte SPV-Experimente, liefern mitunter einzelne exakte Werte physikalischer Größen. Die transiente sowie die modulierte SPV-Messung hingegen erlauben die Abschätzung einer ganzen Reihe physikalischer Parameter, ergeben allerdings in der Regel keine exakten Werte, sondern lassen das Abschätzen von Tendenzen für selbige zu.

Da sowohl die transiente als auch die modulierte SPV-Messung aber eine Summe aller Abstandsverläufe zwischen Elektron und Loch eines jeden Ladungsträgerpaares in der Probe ist (s. Kapitel 3.1), enthalten die Messungen beider Messmethoden die Summe der Komponenten der Trajektorien aller photogenerierten Ladungsträger in der Probe, die in Richtung der Flächennormalen des Substrates zeigt. Diese Trajektorien sind direkt durch die für die Ladungstrennung und den Ladungstransport relevanten physikalischen Größen bestimmt und erlauben damit theoretisch Rückschlüsse auf diese Größen.

In diesem Kapitel soll nun näher erläutert werden, wie diese Ladungsträgertrajektorien simuliert werden und wie das vom Modellsystem erzeugte SPV-Signal berechnet und daraus die Werte der physikalischen Größen des Systems bestimmt werden können.

Im ersten Paragraphen wird hierzu allgemein auf die in der Simulation angenommene Bewegung der Ladungsträger eingegangen. Ein Hauptaugenmerk wird dabei auf der Rechenzeit liegen, da die Hauptzielsetzung der Simulation das Anpassen (Fitten) von SPV-Messungen ist. Im zweiten Paragraphen wird dann die Bewegung der Ladungsträger am Beispiel eines isolierten Nanopartikels [Fengler2013] betrachtet und dabei die Herangehensweise beim Erstellen des zu simulierenden Modells erläutert. Im dritten Paragraphen wird die Fit-Prozedur eingeführt, mit der Werte physikalischer Größen untersuchter Systeme bestimmt wurden.

## 4.1. Zufallsbewegung eines photogenerierten Ladungsträgers

Die Bewegung von Ladungsträgern in Materie erfolgt durch zufällige Umbesetzung von Zuständen im Rahmen einer Monte Carlo Simulation [Ansari-Rad2012] [Anta2008]. Hierfür sind Übergänge von Ladungsträgern zwischen Zuständen notwendig. Die Wahrscheinlichkeit für den Übergang eines Ladungsträgers im Zustand  $i$  in den Zielzustand  $f$  hängt von der Besetzung des Zielzustandes sowie der Energiedifferenz  $\Delta E = E_f - E_i$  und dem Abstand  $r_{if}$  zwischen beiden Zuständen ab. In ungeordneten Systemen kann aus diesen Größen die Übergangswahrscheinlichkeit nach Miller-Abrahams [Miller1960] gemäß folgender Formel berechnet werden, wobei  $t_0$  die Elementarzeit sei:

$$\begin{aligned} v_{if} &= \frac{1}{t_0} \cdot \exp\left(-2\alpha r_{if} - \frac{E_f - E_i}{k_B T}\right), & E_f > E_i \\ v_{if} &= \frac{1}{t_0} \cdot \exp(-2\alpha r_{if}), & E_f \leq E_i \end{aligned} \tag{4.1}$$

Im Rahmen unserer Simulationen werden Zustände, in Abhängigkeit ihrer räumlichen Ausdehnung, in lokalisierte und delokalisierte Zustände unterschieden. Lokalisierte Zustände sind hierbei in der Simulation dadurch gekennzeichnet, dass ihre Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte am Ort des Zustandes innerhalb eines Radius null maximal ist. Dies ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Die lokalisierten Zustände werden zur Beschreibung von voneinander isolierten Zuständen verwendet. Sie können zum Beispiel Defektzustände beschreiben, solange deren Dichte noch kein Defektband darstellt. Für delokalisierte Zustände wird angenommen, dass ihre Wellenfunktion und damit Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte in einem kugelförmigen Volumen, dessen Mittelpunkt der Ort des Zustandes ist, überall konstant ist. Sie sind also mit metallischen Kugeln vergleichbar. Mit delokalisierten Zuständen können daher zum Beispiel metallische Kolloide, C<sub>60</sub>-Moleküle oder exzitonische Zustände beschrieben werden. In gleicher Weise können auch nicht kugelförmige Volumen mit räumlich ausgedehnten, homogenen Zustandsdichten, im Allgemeinen als Substrat dienende Metalle oder hochdotierte Metalloxide, beschrieben werden. Außerhalb des Volumens wird für beide Arten von Zuständen die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte  $\rho$  durch die Wichtung der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte im Volumen mit (4.1) beschrieben.

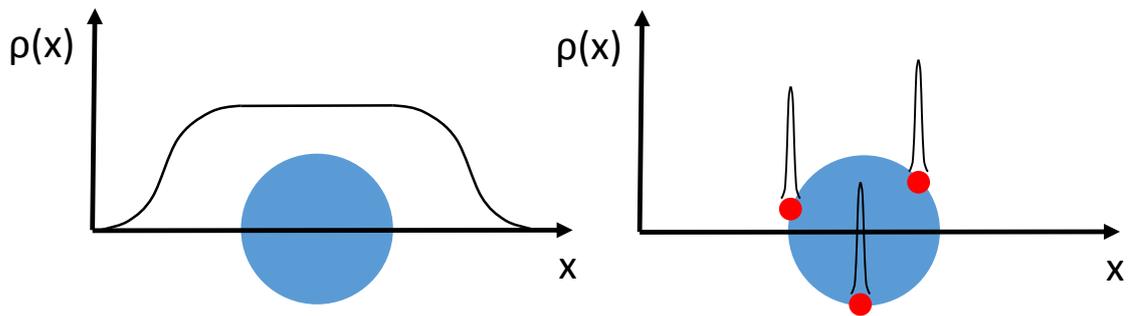


Abbildung 4.1: Der delokalisierte Zustand erstreckt sich über den gesamten Partikel (blau). Die Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte ist über den gesamten Partikel konstant. Die lokalisierten Zustände (rot) besitzen in der Simulation keine Ausdehnung.

Somit ist es nicht nur möglich, Effekte einzelner Ladungsträger unter Verwendung aller Arten von Zuständen zu simulieren, sondern auch mit Hilfe delocalisierter Zustände große Mengen von Ladungsträgern und deren Effekte in einem Zustand zusammenzufassen, was den Rechenaufwand um Größenordnungen reduzieren kann.

Der Ladungsträger kann in der Simulation sowohl lokalisierte als auch delocalisierte Zustände besetzen.

Zu Beginn der Simulation werden Orte und Energien für Zustände gemäß dem zuvor überlegten Modell aus deren zugehörigen Verteilungen erstellt. Die Simulation der Bewegung des Ladungsträgers beginnt, sobald sich das Exziton in ein Elektron und ein Loch aufgespalten hat. Da die zeitliche Verteilung der in der Probe angeregten Exzitonen der Intensität des zur Anregung der Probe verwendeten Lasers folgt, werden die Startzeiten der Samples aus einer Gaußverteilung entnommen, deren Breite der Pulsweite des Lasers entspricht. Ein Sample beschreibt die Zufallsbewegung eines photogenerierten Ladungsträgers. SPV-Signale setzen sich aus einer Vielzahl Samples zusammen. Die Bewegung des Exzitons wird nicht simuliert, da sie auf SPV-Signale keinen Einfluss haben.

Der einfachste Fall einer Zufallsbewegung eines Ladungsträgers ist eine Zufallsbewegung in einem Ensemble metallischer Kugeln, in dem der Ladungsträger zu Simulationsbeginn in eine beliebige Kugel eingesetzt wird (Abbildung 4.2).

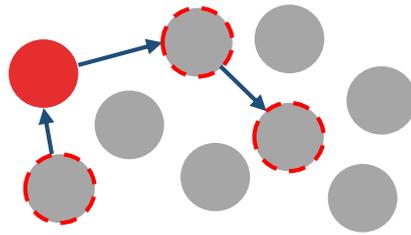


Abbildung 4.2: Zufallsbewegung eines Ladungsträgers (rot) in einem Ensemble metallischer Kugeln (grau).

Hier kann die Energie aller Kugeln als gleich angenommen werden, womit sich (4.1) auf die reine Abstandsabhängigkeit reduziert:

$$v_{if} = \frac{1}{t_0} \cdot e^{-2\alpha r_{if}}. \quad (4.2)$$

Um nun zu entscheiden zu welchem Zustand der Ladungsträger als nächstes springt, muss zuerst die Übergangswahrscheinlichkeit  $v_{ij}$  vom durch den Ladungsträger besetzten Zustand  $i$  zu allen anderen Zuständen  $j = 1, \dots, N$  berechnet werden, wobei  $v_{ii} = 0$  gilt.

Um nun einen Zustand als Zielzustand auszuwählen, wird zuerst die Summe aller  $v_{ij}$  gebildet und mit einer Zufallszahl  $R$  gewichtet:

$$Z = R \cdot \sum_{j=1}^N v_{ij}, \quad 0 \leq R < 1. \quad (4.3)$$

Nachfolgend werden die Übergangswahrscheinlichkeiten  $v_{ij}$ ,  $j = 1, \dots, N$  solange aufsummiert bis deren Summe  $> Z$  ist. Der Zustand  $j$  für den diese Bedingung erfüllt ist, wird als Zielzustand bestimmt. Für alle weiteren Sprünge wird diese Prozedur wiederholt bis das Abbruchkriterium, was durch die Rekombination des Ladungsträgers oder das Erreichen des Endes der Messzeit gegeben ist, erreicht wird. Nach Erreichen des Abbruchkriteriums wird ein neues Sample erzeugt.

Im Allgemeinen müssen für jeden Sprung vom Zustand  $i$  also für  $N - 1$  mögliche Übergänge die Wahrscheinlichkeiten berechnet werden. Da das gesamte System allerdings nur durch den vom betrachteten Ladungsträger besetzten Zustand bestimmt ist, sind die Übergangswahrscheinlichkeiten im Falle einer erneuten Besetzung des Zustandes  $i$  durch den betrachteten Ladungsträger wieder dieselben wie beim vorherigen Sprung vom Zustand  $i$ . Fasst man die möglichen Übergänge vom Zustand  $i$  als Vektor

$m_i = (v_{i1}, \dots, v_{iN})$  zusammen, können alle möglichen Übergangswahrscheinlichkeiten durch die Matrix  $M$  beschrieben werden:

$$M = (m_1, \dots, m_n) = \begin{pmatrix} v_{11} & \cdots & v_{1N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ v_{N1} & \cdots & v_{NN} \end{pmatrix} \quad (4.4)$$

In Abbildung 4.3 ist die für die Berechnung eines Sprunges in Abhängigkeit von der Anzahl der berücksichtigten Defekte aufgetragen. Für die Neuberechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten vor jedem Schritt wächst die für die Berechnung benötigte Zeit proportional an, während die Berechnungszeit im Fall der zuvor aufgestellten Matrix praktisch konstant ist.

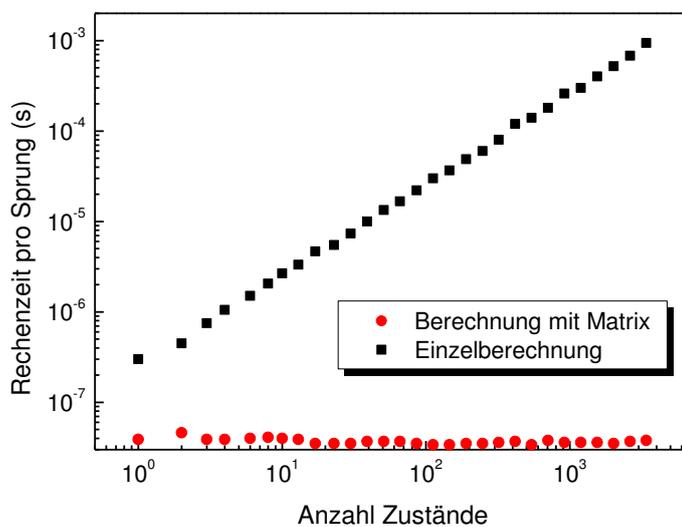


Abbildung 4.3: Zeitaufwand für die Berechnung eines Sprunges mittels Einzelberechnung bzw. unter Verwendung der Matrix in Abhängigkeit der Anzahl berücksichtigter Elektronenzustände.

Bevor die Sprünge jedoch berechnet werden können, muss das Sample aufgebaut werden. Die hierfür benötigte Zeit, sowie die Zeit zur Berechnung der Matrix der Übergangswahrscheinlichkeiten, ist in Abbildung 4.4 dargestellt. Vergleicht man den Zeitaufwand für die Berechnung der Matrix mit dem Zeitaufwand der jeweiligen Neuberechnung, so stellt man fest, dass unabhängig von der Anzahl der betrachteten Defekte ab 6 Sprüngen pro Sample die Matrix bereits einen Vorteil bietet.

Der gesamte Zeitaufwand für eine Simulation ergibt sich, unter Vernachlässigung des Zeitaufwandes der zum simulierten Messergebnis führenden Auswertung des Systems, in guter Näherung im Fall der Einzelberechnung aus der Summe der Zeit für das Erstellen des Samples  $t_{Sample}$ , der Zeit der jeweiligen Neuberechnung  $t_{Schritt}^{neu}$ , der Anzahl der Schritte pro Sample  $N_{Schritte}$  und der Anzahl der Sample  $N_{Sample}$  zu

$$t_{einzel} = N_{Sample} \cdot (N_{Schritte} \cdot t_{Schritt}^{neu} + t_{Sample}),$$

während im Falle der Matrix die Simulationszeit in Näherung

$$t_M = N_{\text{Sample}} \cdot (N_{\text{Schritte}} \cdot t_{\text{Schritt}}^{\text{Matrix}} + t_{\text{Sample}} + t_{\text{Matrix}})$$

entspricht, wobei  $t_{\text{Schritt}}^{\text{Matrix}}$  die Zeit pro Schritt unter Verwendung der Matrix und  $t_{\text{Matrix}}$  die Zeit für die Berechnung der Matrix ist.

Für eine Simulation, für die 100.000 Schritte pro Sample und 1000 Samples angenommen werden, ergeben sich damit für 10 bzw. 1000 Defekte für die Matrix eine um das 66 bzw. 93-fache kürzere Rechenzeit von 4 bzw. 267 s gegenüber der Einzelberechnung. Im Fall von lediglich einem Sprung pro Sample ist die Rechenzeit unter Verwendung der Matrix für 10 bzw. 1000 Defekte hingegen 2 bzw. 20 mal so lang wie mit Einzelberechnung.

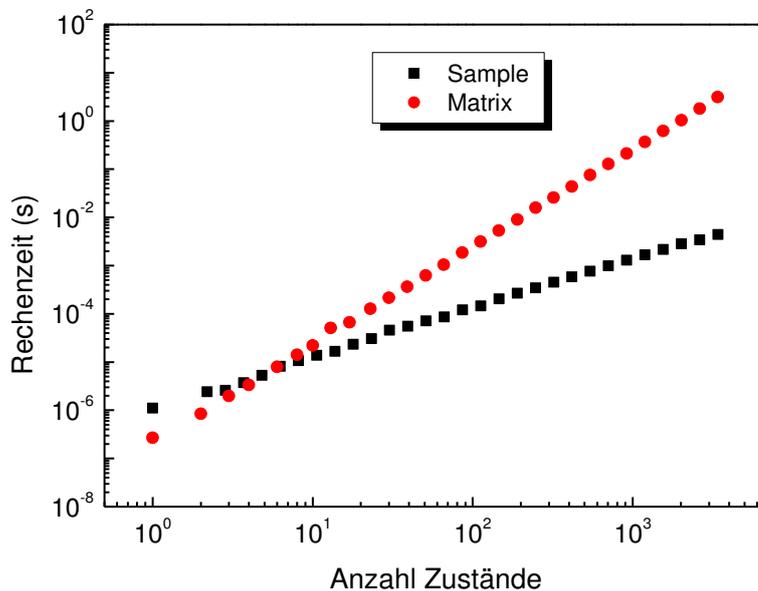


Abbildung 4.4: Zeitaufwand für das Aufstellen eines Samples und für die Berechnung der Matrix in Abhängigkeit der Anzahl berücksichtigter Elektronenzustände.

In der Simulation sind alle Lochzustände über die Oberfläche eines Quantenpunktes verteilt. Mit einer Änderung der Anzahl der betrachteten Zustände geht also eine Änderung der räumlichen Zustandsdichte einher. Die Änderung der Zustandsdichte bedingt die mittlere Anzahl an Sprüngen pro Sample. In Abbildung 4.5 ist die Anzahl der pro Sekunde berechenbaren Sprünge unter Verwendung der Einzelberechnung bzw. der Matrix in Abhängigkeit der Anzahl betrachteter Defektzustände unter Annahme der Parameter des im Kapitel 4.2 beschriebenen Systems dargestellt. Die Einfügung zeigt das Rechenzeitverhältnis zwischen Einzelberechnung und Berechnung mit Matrix. Da das Verhältnis immer größer gleich eins ist, ist die Matrix immer im Vorteil. Für andere Parametersätze ist dies allerdings nicht notwendigerweise der Fall.

Um für die Berechnung der Sprungwahrscheinlichkeiten die Vorteile der Einzelberechnung für kleine Sprunganzen mit den Vorteilen für der Matrix für große Anzahlen von Sprüngen zu kombinieren, ergibt sich aus der Vorbetrachtung, die Vektoren  $m_i$  nach ihrer Berechnung in der Matrix zu hinterlegen und im Falle einer erneuten Besetzung des Zustandes  $i$  wieder zu verwenden und nicht neu zu berechnen. Damit wird immer die für die jeweilige Anzahl an Sprüngen effizienteste Methode angewandt.

Auf eine Wiederverwendung von Samples zur Einsparung von Rechenzeit, besonders bei kleiner Anzahl betrachteter Defekte (Quotient aus Samplezeit und Matrixzeit, Abbildung 4.4), wurde verzichtet, da die Diversität des simulierten Messergebnisses bei wiederholter Simulation unter Aufbringen der gleichen Rechenzeit für Simulationen mit mehrfach wiederverwendeten Samples mehrheitlich größer war als für Simulationen mit einfach verwendeten Samples.

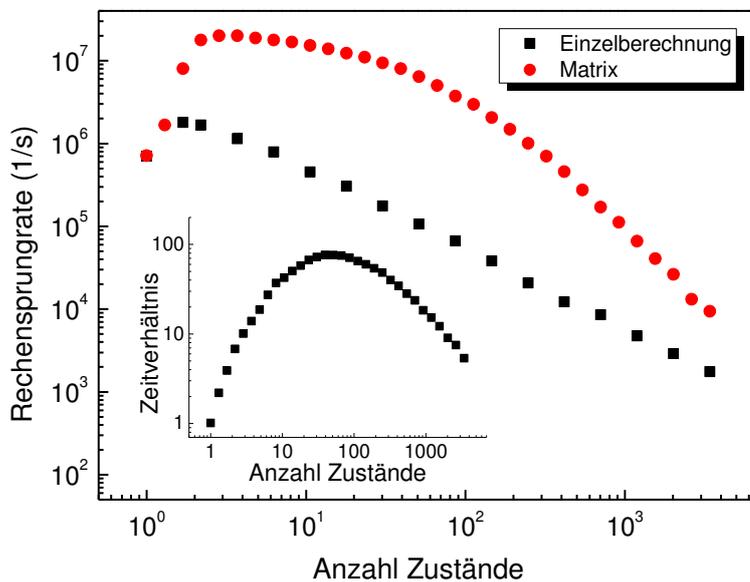


Abbildung 4.5: Anzahl der pro Sekunde berechenbaren Sprünge unter Verwendung der Einzelberechnung bzw. der Matrix in Abhängigkeit der Anzahl betrachteter Elektronenzustände. Der Einschub zeigt das Rechenzeitverhältnis zwischen Matrix und Einzelberechnung.

Aus den in diesem Kapitel getroffenen Aussagen lässt sich folgern, dass das zu simulierende Modell immer so einfach wie möglich gehalten werden sollte. Im Fall einer auf einer Zufallsbewegung (Random Walk) basierenden Simulation bezieht sich das im Besonderen auf die Anzahl der sich voneinander abhängig bewegenden Objekte. Im Fall von Ladungsträgern ist diese Abhängigkeit die Coulombwechselwirkung zwischen den Ladungsträgern. Nimmt man einen weiteren sich bewegenden Ladungsträger an, vergrößert sich die Anzahl der zu berücksichtigenden Möglichkeiten in Abhängigkeit davon, ob der Ladungsträger den gleichen Randbedingungen unterliegt, wie ein bereits betrachteter Ladungsträger, oder lediglich durch seine Coulombwechselwirkung mit den anderen Ladungsträgern und die Besetzung eines Zustandes in Erscheinung tritt. Die Randbedingung ist die Zustandsdichte. Ein weiteres Loch würde die gleiche Zustandsverteilung nutzen wie das erste, hätte also die gleiche Randbedingung. Es muss nur seine Coulombwechselwirkung und die Besetzung eines

Zustandes berücksichtigt werden. Bei  $N$  besetzbaren Zuständen würde also zu den  $N^2$  zu berücksichtigenden Möglichkeiten für ein weiteres Loch  $N - 1$  weitere zu berücksichtigende Möglichkeiten dazu kommen (ein Zustand wäre bereits durch das erste Loch besetzt).

Für das erste Elektron würden neue Randbedingungen dazukommen, da es sich durch eine andere Zustandsverteilung als die Löcher bewegt. Wäre der zweite Ladungsträger ein Elektron, müsste für  $N$  Positionen des Elektrons die Coulombwechselwirkung auf das Loch berücksichtigt werden. Weiterhin müssten für das Elektron  $N^2$  Übergänge und für  $N$  Positionen des Loches die Coulombwechselwirkung berücksichtigt werden. Insgesamt wären mit einem Loch als zweiten Ladungsträger also  $2 \cdot N^3$  Möglichkeiten zu berücksichtigen.

Bei einer Simulation mit  $N_e$  Elektronen,  $N_h$  Löchern und jeweils  $N$  Zuständen pro Ladungsträgersorte sind also  $N_g$  Möglichkeiten zu berücksichtigen:

$$N_g = N \cdot \left( \prod_{i=1}^{i=N_h} (N - i + 1) + \prod_{j=1}^{j=N_e} (N - j + 1) \right). \quad (4.5)$$

## 4.2. Näherung für isolierte Nanopartikel im Falle einer Ladungstrennung

In Hinblick auf die Rechenzeit gilt bei der Wahl des zu simulierenden Systems immer, die im System vorkommenden Prozesse nur so komplex wie nötig zu beschreiben und die Simulationsbox so klein wie möglich zu wählen, um den Rechenaufwand zu verringern. Soll das Modell, wie in diesem Fall, später auch zum Anpassen von Messergebnissen verwendet werden, ist dieser Aspekt umso wichtiger, da die Simulation wiederholt durchgeführt werden muss. Des Weiteren muss das Modell deshalb einfach gewählt werden, da ein zu komplexes Modell mit zu vielen Variablen beim Anpassen eine Vielzahl von Lösungen für dieselbe Messung zulassen könnte und daher nicht aussagekräftig wäre. Ziel ist es also, das untersuchte System durch ein möglichst einfaches Modell zu beschreiben. Dies soll am folgenden Beispiel verdeutlicht werden.

Transiente SPV-Messungen auf Monolagen von CdSe-Quantenpunkten, abgeschieden auf ITO, zeigen für verschiedene Liganden ein positives SPV-Signal, was gedeutet das die Elektronen sich nach der Exzitonentrennung in Richtung Substrat bewegen.

Die Ladungsträger, die das Exziton bilden, tragen erst nach der Trennung zum SPV-Signal bei, da sie als Exziton im zeitlichen Mittel am selben Ort sind und damit im Mittel keinen Abstand voneinander haben. Damit ein SPV-Signal gemessen werden kann, müssen die Ladungsträger also asymmetrisch von Zuständen eingefangen werden und weit genug voneinander entfernt sein, um nicht spontan vor Einsetzen der Messung zu rekombinieren. Hierfür reicht die Trennung über einen QD nicht aus, da die Rekombination durch die delokalisierten Zustände stark begünstigt wird.

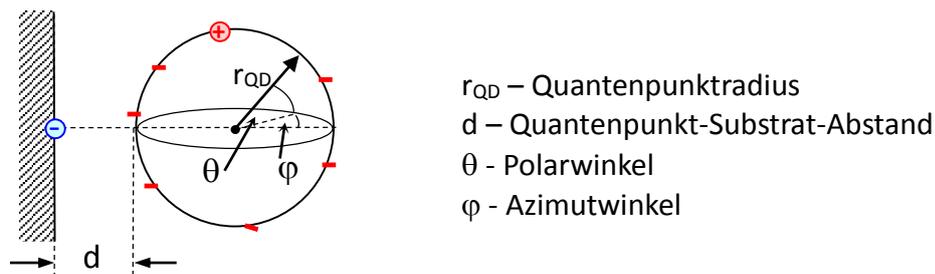


Abbildung 4.6: Modell des isolierten Quantenpunktes [Fengler2013].

Es ist also sinnvoll anzunehmen, dass die initiale Ladungstrennung über die Substrat-QD-Grenzfläche geschieht. Damit sind Elektron und Loch nach der Trennung räumlich mindestens durch die Dicke der Ligandenschicht voneinander getrennt. Ladungsträger in benachbarten Quantenpunkten sind durch die Ligandenschichten beider QDs voneinander getrennt. Das Tunneln eines Ladungsträgers über die QD-QD-Grenze ist damit im Vergleich zum Tunneln über die QD-Substrat-Grenzfläche zu vernachlässigen.

Damit kann das zu betrachtende Modellsystem zur Beschreibung der Ladungsträgerrelaxation auf einen einzelnen QD auf einem Substrat beschränkt werden. Abbildung 4.6 zeigt das Modellsystem. Der Quantenpunkt wird hierbei als Kugel angenommen, auf deren Oberfläche sich räumlich zufällig verteilte Defektzustände befinden. Die Energie der Defektzustände wird mittels Zufallszahl aus einer Lorentzverteilung entnommen. Die Ursache der Defekte können ungesättigte Bindungen, Liganden oder Verunreinigungen sein [Pokrant1999]. Der Quantenpunkt wird als perfekter Kristall angenommen, so dass im Volumen keine Defekte berücksichtigt werden. Über den gesamten QD erstreckt sich zusätzlich ein delokalisierte Zustand, der dem ersten exzitonischen Zustand entspricht. Alle Zustände auf dem Quantenpunkt können durch das Loch besetzt werden. Auf dem Substrat wird eine Verteilung für Elektronen angenommen. Da die Simulation erst nach der Trennung der Ladungsträger beginnt, kann das Elektron von Beginn an als auf der Substratoberfläche gefangen angesehen werden.

Zu Simulationsbeginn wird das Loch im delokalisierten Zustand auf dem QD eingesetzt und bewegt sich im Anschluss durch Hopping über die Zustände des QDs bis es das auf dem Substrat gefangene Elektron erreicht und rekombiniert. Die Rekombination stellt das Abbruchkriterium dar.

Daraus ergeben sich als in das Modell eingehende Größen wie folgt:

- Quantenpunktradius:

Der Quantenpunktradius definiert die Sphäre auf der die Defekte angenommen werden und das Volumen auf das der delokalisierte Zustand eingegrenzt ist.

- Inverse Tunnellänge
- Abstand zwischen Quantenpunkt und Substrat:

Der Abstand zwischen Quantenpunkt und Substrat entspricht dem Abstand des Elektrons vom Quantenpunkt.

- Permittivität:

Die angenommene Permittivität ist der gewichtete Mittelwert der Permittivitäten von Quantenpunkt und Ligandenhülle.

- Fermienergie der Löcher:

Die Fermiverteilung trennt die durch das Loch besetzbaren von den nicht besetzbaren Zuständen der Zustandsverteilungen auf dem Quantenpunkt und schließt damit diejenigen Zustände von der weiteren Berechnung aus welche nicht durch das Loch besetzt werden können. Die Fermienergie wird während der gesamten Messung als konstant angenommen.

- mittlere Anzahl besetzbarer Defekte pro Quantenpunkt:

In die Simulation geht nur die Anzahl der Defektzustände ein, die tatsächlich vom Loch unter Berücksichtigung der Fermienergie während der Messung besetzt werden können und gibt daher keine Auskunft über die Gesamtzahl von Defektzuständen auf dem Quantenpunkt (s. Fermienergie der Löcher).

- Breiten und Maxima der Zustandsverteilungen:

- Defektverteilung auf der Oberfläche des QDs
- erster exzitonischer Zustand des QDs:

Die Breite der Verteilung des ersten exzitonischen Zustandes berücksichtigt neben der thermischen Aufweitung die Variation der Quantenpunktgröße, da das Quanten-Confinement von der Quantenpunktgröße abhängt und eine Verteilung der Quantenpunktgröße implizit zu einer Verteilung der energetischen Lage des exzitonischen Zustandes führt.

- Substratzustand des Elektrons:

Zu Beginn der Simulation wird für den durch das Elektron besetzten Zustand aus einer Gaußverteilung ein Wert für die Energie entnommen.

- Koordinaten der Zustände:

- Defektzustände auf dem Partikel:

Die Koordinaten der Defektzustände auf dem Partikel werden zuerst aus zufälligen Werten für Azimut- und Polarwinkel sowie dem Partikelradius bestimmt, um eine zufällige Verteilung auf der Sphäre zu erreichen. Für die leichtere Verwendung werden sie anschließend in kartesische Koordinaten umgerechnet.

- Delokalisierte Zustand auf dem Partikel:

Die Koordinaten des delokalisierten Zustandes erstrecken sich über den gesamten Quantenpunkt. Für die Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten sind nicht die Koordinaten, sondern nur die Abstände zwischen den Zuständen entscheidend. Daher kann die Delokalisation in der Simulation durch Subtraktion des Quantenpunktradiuses vom Abstand des delokalisierten Zustandes zu einem anderen Zustand berücksichtigt werden.

- Elektronenzustand auf dem Substrat:

Das Elektron besitzt als Koordinate den Punkt auf dem Substrat der dem Quantenpunkt am nächsten ist.

Da wir von einer initialen Ladungstrennung ausgehen, bei der das Elektron zum Substrat tunnelt, enthält die Messung keine Information über die Zustandsverteilung, durch die sich das Elektron in der Quantenpunktschicht bewegen könnte. Für das Loch wird angenommen, dass es bei Erreichen des Substrates instantan mit dem Elektron aufgrund dessen hoher Beweglichkeit im ITO rekombiniert. Daher kann auch keine Aussage über Lochzustände auf dem Substrat getroffen werden. Folglich gehen beide Verteilungen nicht in die Simulation ein.

Da nun zwei Ladungsträger in relativ geringem Abstand zueinander betrachtet werden, muss die Coulombenergie zwischen ihnen berücksichtigt werden. Im Rahmen der Simulation wird dabei der Umstand ausgenutzt, dass das Elektron während der gesamten Simulation als ortsfest angenommen wird und somit seinen Abstand zu den Zuständen auf dem Quantenpunkt nicht ändert. Daher kann die Coulombenergie direkt auf die Energie der Zustände aufsummiert werden.

### **4.3. Multiparameteranpassung mittels zufälliger Rangnummer**

Um zu prüfen, ob die zuvor dargelegten Modellannahmen das untersuchte System hinreichend zu beschreiben vermögen, und zur Bestimmung der Defektverteilung auf dem Quantenpunkten, wurde das Modell als Referenz zu temperaturabhängigen transienten SPV-Messungen in einen Anpassungsalgorithmus integriert [Fengler2013]. Die Messungen gingen hierbei nicht als Rohmessdaten ein, sondern wurden zuerst geglättet, um das Rauschen der Messung zu unterdrücken. Hierdurch entsteht ein besserer Vergleichswert für die simulierte Messung. Zu diesem Zweck wurden die Transienten mit gestreckten Exponentialfunktionen angepasst.

Während der Messung wird die Probe wiederholt mit einem Laser bestrahlt (s. Kapitel 3.2). Das Signal der Probe ist abhängig von der Intensität des einfallenden Lichtes. Da der Laserstrahl keine absolut konstante Ausgangsleistung aufweist, führt die Intensitätsschwankung des Lasers zu einer Schwankung des Messsignals. Um dies auszugleichen, wurden Anpassungen der Messungen anhand der Anpassungsparameter

systematisiert. Hierzu wurde nach dem ersten Anpassen der Messreihe der Anpassungsparameter mit der höchsten Genauigkeit geglättet und anschließend als gekannter Wert beim erneuten Anpassen der Messreihe festgehalten. Die Prozedur wurde wiederholt bis alle Fitparameter in geglätteter Form vorlagen. Die daraus entstandenen gestreckten Exponenten dienten anschließend als Referenzen für die simulierten Messungen. Abbildung 4.7 zeigt exemplarisch für zwei Zeitkonstanten die Werte, aus dem ersten Anpassungsdurchlauf (Punkte) und die geglätteten Werte nach dem letzten Anpassungsdurchlauf (Linien).

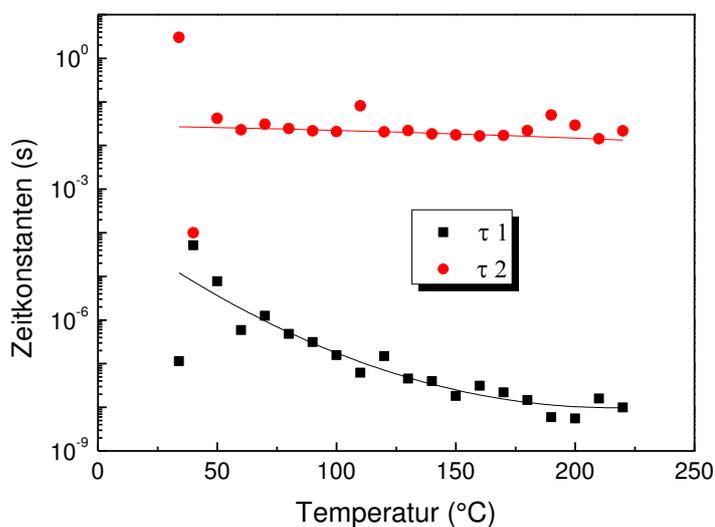


Abbildung 4.7: Zeitkonstanten aus dem ersten Anpassungsdurchlauf (Punkte) und nach dem letzten Anpassungsdurchlauf (Linien).

Das Fitten von Messdaten erfolgt in aller Regel durch Vergleich der Messung mit einer Funktion. Dabei werden die Parameter der Funktion wiederholt nacheinander variiert, bis die Abweichung der Funktion von der Messung ein Minimum erreicht. Die Abweichung wird durch das Fehlerquadrat  $\chi^2$  ausgedrückt:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N (f(x_i) - y_i)^2, \tag{4.6}$$

wobei  $f(x_i)$  der Wert der Anpassungsfunktion und  $y_i$  den Messwert darstellt.

Das Finden eines Parametersatzes, der die Abweichung hinreichend minimiert, ist dabei desto schwieriger, je mehr Parameter die Funktion besitzt. Ist ein Minimum gefunden, ist bei vielen komplizierteren Formeln nicht eindeutig, ob es neben dem gefundenen Parametersatz weitere Parametersätze gibt, die eine Anpassung erreichen, und wenn ja, ob diese zu einer kleineren Abweichung führen. Mögliche Ursachen können beispielsweise schlechte

Approximation der Messdaten durch die Anpassungsfunktion oder Überbestimmtheit seitens der Anpassungsfunktion sein.

Da die Simulation nichts anderes als eine komplizierte Funktion ist, können auch hier Nebenminima für das Fehlerquadrat  $\chi^2$  auftreten. Abbildung 4.8 zeigt beispielhaft für einen Extremfall die Abhängigkeit des Fehlerquadrates vom Wert des Parameters. Das Minimum von  $\chi^2$  ist bei einem Parameterwert von 2.5 zu finden, während das Nebenminimum bei einem Parameterwert von 8 zu finden ist und sich in zwei lokale Minima aufteilt.

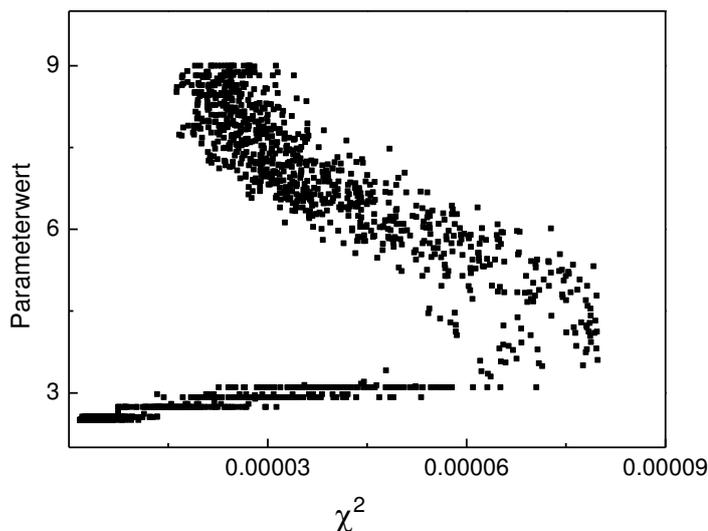


Abbildung 4.8: Abhängigkeit des Fehlerquadrates vom Wert des Parameters für eine Vielzahl von Werten. Das Minimum befindet sich bei einem Parameterwert von unter 3. Zwischen Parameterwerten von 8 und 9 tritt ein Nebenminimum mit zwei lokalen Minima auf.

Um nun Parametersätze zu finden, die die Abweichung minimieren können, kann ein Parameterarray durchprobiert werden, dessen Dimension der Anzahl zu variierender Parameter entspricht. Die Anzahl an Elementen des Arrays in einer Dimension entspräche dann der Anzahl an Werten die für den Parameter probiert werden sollen, der durch diese Dimension dargestellt wird. In der Anpassung mit der kleinsten Anzahl Parameter wurden 10 Parameter variiert. Könnte man den Wertebereich für jede Variable soweit eingrenzen, so dass bei einer Unterteilung dieses Bereiches in 20 Werte für die Variable der Wert der Variable gefunden werden, der zur kleinsten Abweichung führt, müsste man also bereits  $20^{10} = 10^{13}$  Parametersätze ausprobieren. Bei einem Rechenaufwand von durchschnittlich einer Sekunde entspräche das einem Gesamtaufwand von etwa 317 000 Jahren. Diese Methode ist also für eine große Anzahl von Parametern nicht sinnvoll und wurde daher nur verwendet, wenn lediglich mit einer Variablen angepasst wurde. Für Anpassungen mit einer größeren Anzahl an Parametern wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate vorgegangen. Hierbei werden zuerst für jeden Parameter Startwerte gewählt, die möglichst in der Nähe des zur kleinsten Abweichung führenden Wertes des Parameters liegen sollten. Anschließend wird die Anpassungsfunktion aus diesen

Startwerten berechnet und nach Formel (4.6) aus der Summe der Quadrate der Residuen die Abweichung bestimmt. Anschließend wird der erste Parameter um einen Wert  $\Delta$  variiert und die Anpassungsfunktion neu berechnet. Nach erneuter Berechnung der Abweichung und Vergleich mit der Abweichung durch die erste Anpassungsfunktion wird der Parameter erneut variiert. Führt die vorherige Änderung zu einer Verkleinerung der Abweichung, wird der Parameter erneut um  $\Delta$  variiert. Bei einer Vergrößerung der Abweichung wird das Vorzeichen und die Schrittweite von  $\Delta$  geändert. Bei der hier genutzten Anpassung wurde im Fall der Verschlechterung der Anpassung die Variation  $\Delta \rightarrow -\Delta/3$  geändert. Nach einem Abbruchkriterium, was in diesem Fall die Anzahl der Änderungen der Variation war, wird der beste Wert des variierten Parameters übernommen und alle anderen Parameter nacheinander in der gleichen Weise optimiert. Mit einem Satz Startwerte werden alle Parameter mehrfach variiert. Die einmalige Optimierung von  $N$  Parametern  $P_i$  sei ein Durchlauf. Dann wird der erste Parameter  $P_1$  auf die Startwerte von  $P_2 \dots P_N$  optimiert. Nach der Optimierung von  $P_1$  im ersten Durchlauf werden die Parameter  $P_2 \dots P_N$  auf den Wert von  $P_1$  optimiert. Allgemein wird also immer der optimale Wert von  $P_i$  auf Grundlage der optimierten Werte von  $P_1 \dots P_{i-1}$  optimiert. Die Parameter beeinflussen die Abweichung  $\chi^2$  verschieden.  $V_i$  sei die Variable des Parameters  $P_i$ . Wird nun vereinfacht angenommen, dass  $\chi^2(V_i)$  durch eine Verteilungsfunktion beschreibbar ist, kann mit der Breite der Verteilungsfunktion ein Maß für die Abhängigkeit des Fehlerquadrats vom betrachteten Parameter eingeführt werden. Im Weiteren wird nun von Parametern mit starker/schwacher Abhängigkeit gesprochen, wenn für einen Parameter die Breite der Verteilung in Bezug auf ihren Wertebereich kleiner/größer als für den Durchschnitt der Parameter ist.

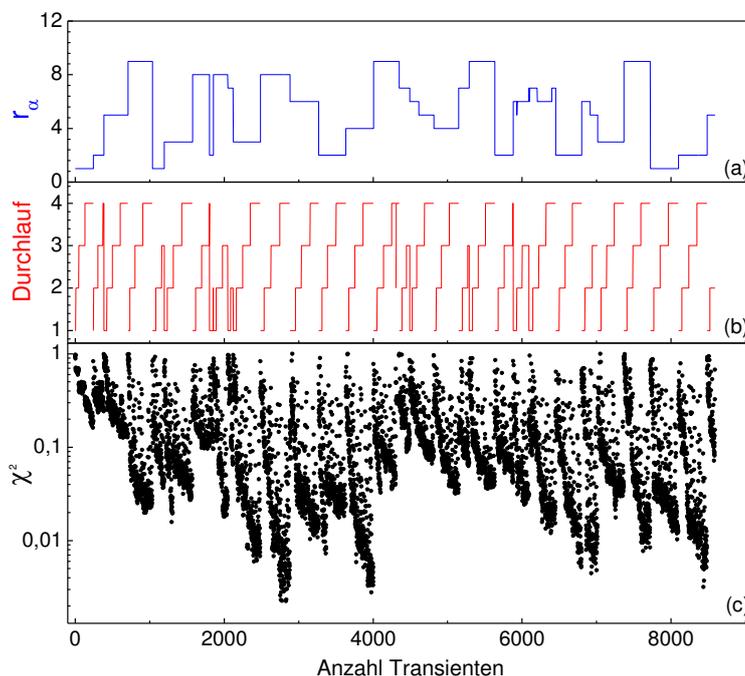


Abbildung 4.9: Auftragungen der Rangnummer (a), der Durchlaufzahl (b) und des Fehlerquadrates  $\chi^2$  (c) für ca. 9000 exemplarische Transienten. Das Fehlerquadrat verringert sich mit der Anzahl der Durchläufe. Die Mehrheit von Lösungen mit kleinem  $\chi^2$  wird für kleine Rangnummern von  $\alpha$  gefunden.

Besitzen  $P_1 \dots P_{i-1}$  eine starke Abhängigkeit, werden diese Parameter stark abhängig von den Startwerten der anderen Parameter optimiert worden sein und im Mittel eine stärkere Abweichung vom Lösungswert besitzen, als dies für Parameter mit schwacher Abhängigkeit der Fall wäre. Daher spielt die Reihenfolge, in der die Parameter optimiert werden, eine große Rolle. Es sollten die Parameter daher nach ihrer Abhängigkeit sortiert, beginnend mit dem Parameter mit der geringsten Abhängigkeit, optimiert werden. Da die Abhängigkeit zu Beginn allerdings nicht bekannt ist, wurde die Reihenfolge, in der die Parameter optimiert wurden, nach einer bestimmten Anzahl von Durchläufen geändert und neue Startwerte festgelegt. Die Reihenfolge der Optimierung wurde zufällig gewählt und ist für jeden Parameter durch seine zufällige Rangnummer  $r_i$  festgelegt. Am Beispiel von 9000 simulierten Transienten zeigt Abbildung 4.9  $\chi^2$  für verschiedene Rangnummern der inversen Tunnellänge  $\alpha$  und der verschiedenen Anzahl an Durchläufen.  $\chi^2$  verringert sich mit der Anzahl der Durchläufe. Geringe  $\chi^2$  sind mehrheitlich für Rangnummern im ersten Drittel der Werte des Wertebereiches der Rangnummern zu finden, da  $\alpha$  ein Parameter mit schwacher Abhängigkeit ist.

Um die Anzahl der benötigten simulierten Transienten so gering wie möglich zu halten, wird beim Anpassen der Simulation an die Messdaten der für die Variablen zulässige Wertebereich fortlaufend eingegrenzt, sobald sich Trends abzeichneten. Sobald sich Werte bei ihrer Auftragung gegen das Fehlerquadrat eindeutig abzeichnen, werden diese festgehalten.

Die Anpassung wurde an Transienten vorgenommen, die bei verschiedenen Temperaturen gemessen wurden. Außerdem wurde angenommen, dass die Parameter, abgesehen von der Defektanzahl, konstant bleiben.

Die Abhängigkeit der Parameter, die die energetischen Verteilungen beschreiben, sind von der Temperatur abhängig, zeichnen sich also bei verschiedenen Temperaturen verschieden scharf bei Auftragung gegen das Fehlerquadrat ab. Daher wurden in der ersten Stufe der Anpassung immer mehrere Transienten, die bei verschiedenen Temperaturen gemessen wurden, mit Ausnahme der Defektanzahl, mit den gleichen Parametern angepasst und die Fehlerquadrate summiert. Sobald für diese Transienten ein Satz Parameter gefunden wurde der zu einer guten Anpassung führt, wurden in der zweiten Stufe die anderen Transienten mit den gleichen Parametern unter lediglich Variation der Defektanzahl angepasst.

Bis zum Abzeichnen aller Parameter mussten im Durchschnitt etwa eine Million Transienten simuliert werden.

#### **4.4. Erweiterung auf modulierte spektralabhängige Oberflächenphotospannung**

Bei den zuvor beschriebenen Simulationen für transiente SPV wurde davon ausgegangen, dass die Anregung von Ladungsträger nur über die Erzeugung von Exzitonen im Quantenpunkt über eine Anregung aus dem Grundzustand in den ersten exzitonen Zustand geschieht. Eine mögliche Anregung aus Defekten wurde vernachlässigt, da für diese

bei transienten SPV-Messungen an CdSe-QD Proben keine Anhaltspunkte gefunden wurden (s. Kapitel 5).

Außerdem wurde von einer konstanten Fermienergie während der gesamten Messung ausgegangen, die nur durch den einen betrachteten Ladungsträger variiert wird.

Für die Simulation der modulierten spektralabhängigen Oberflächenphotospannung sind beide Annahmen nicht mehr sinnvoll. Auf die Konsequenzen, die sich daraus ergeben, soll im Folgenden am Beispiel von auf  $\text{MoO}_3$  abgeschiedenen  $\text{C}_{60}$ -Molekülen eingegangen werden. Des Weiteren wird auf die Konsequenzen eingegangen, die sich aus den veränderten Randbedingungen seitens der veränderten Messmethode ergeben.

Defektbedingte Ladungstrennung führt in der modulierten SPV-Messung zu einem im Vergleich zum maximalen Signal viel größeren Signal als in der transienten Messung und kann sogar größer als das Signal, das durch Band-Band-Anregung entsteht, sein (s. Kapitel 3). Am Beispiel der  $\text{C}_{60}$ -Moleküle werden Ladungstransferzustände (charge transfer states (CT-Zustände)), die sich zwischen Substrat und erster Molekülschicht ausbilden können, als Defekte behandelt. Die CT-Zustände werden also, wie die Defekte auf dem Quantenpunkt, als lokalisierte Zustände angenommen. Für die  $\text{C}_{60}$ -Moleküle wird angenommen, dass der Ladungstransport zwischen einzelnen Molekülen deutlich länger dauert, als der Ladungstransport im Molekül, sowie, dass in Näherung die Verteilung der Ladung über das Molekül gleichmäßig ist. Dann müssen die Prozesse innerhalb der Moleküle für die Beschreibung des Ladungstransportes zwischen den Molekülen nicht berücksichtigt werden, so dass in der Simulation ein gesamtes Molekül durch einen einzelnen delokalisierten Zustand beschrieben werden kann. Die Prozesse innerhalb der  $\text{C}_{60}$ -Moleküle werden lediglich zeitlich durch eine längere Zeit zwischen den Sprüngen, und in der Simulation durch eine längere Elementarzeit, berücksichtigt.

Abbildung 4.10 zeigt die Anordnung der  $\text{C}_{60}$ -Moleküle (gelb) im fcc-Gitter und der CT-Zustände (grün) jeweils zwischen 1. Moleküllage und dem Substrat.

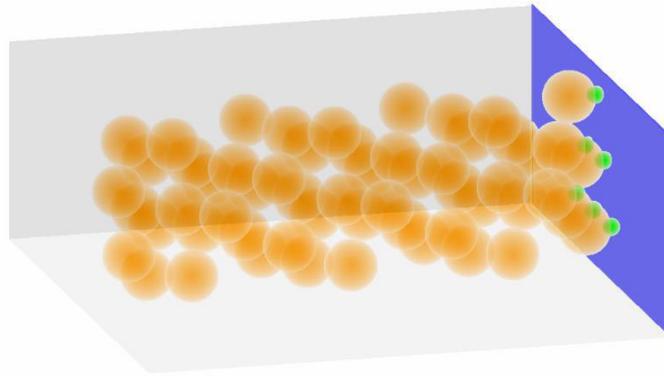


Abbildung 4.10: Simulationsbox für die Simulation der modulierten SPV-Messung: Anordnung von CT-Zuständen (grün), Molekülen im fcc-Gitter (gelb) und Substrat (blau).

Die modulierte SPV-Messung von  $C_{60}$  abgeschieden auf  $MoO_3$  zeigt, dass die Elektronen sich zur Oberfläche bewegen, während die Löcher sich in Richtung Substrat bewegen. Zusammen mit der erheblich geringeren Beweglichkeit der Löcher gegenüber jener der Elektronen und der Notwendigkeit einer zur Ladungstrennung führenden Grenzfläche wurde angenommen, dass sich die im  $C_{60}$  angeregten Exzitonen nahe der Grenzfläche zwischen erster Moleküllage und Substrat trennen. Die Trennung kann dabei aufgrund der CT-Zustände indirekt und/oder durch Substratzustände direkt durch das Substrat erfolgen (s. Kapitel 2.3). Im Modell wurde daher angenommen, dass sich das Loch zu Beginn der Simulation auf dem Substrat befindet, während das Elektron einen CT-Zustand oder ein Molekül der ersten Moleküllage besetzt.

Die Annahme einer konstanten Fermienergie aus dem Modellansatz für die Simulation transienter SPV-Messungen ist nicht haltbar, da die Dichte angeregter Ladungsträger in der Probe stark variiert, was zum Einen auf die spektralabhängige Absorption und zum Anderen auf die, im Allgemeinen, spektralabhängige Intensität der zur Bestrahlung der Probe eingesetzten Lichtquelle zurückzuführen ist (s. Kapitel 3.3). Tatsächlich zeigt die direkte Messung mittels Kelvinsonde, dass unter zu denen der modulierten Messung ähnlichen Messbedingungen unter Beleuchtung mit vergleichbaren Lichtintensitäten eine Änderung der Kontaktpotentialdifferenz, und damit der Fermienergie, von mehreren 100 mV erzeugt werden kann.

Um die Änderung der Fermienergie in der Simulation zu berücksichtigen, werden die Zustände eines Samples vom tiefsten Zustand beginnend aufgeladen. Diese Aufladung der Zustände wird fortgesetzt, bis Rekombination und Generation im Gleichgewicht sind, oder in der 1. Moleküllage und den CT-Zuständen keine unbesetzten Zustände mehr zur Verfügung stehen.

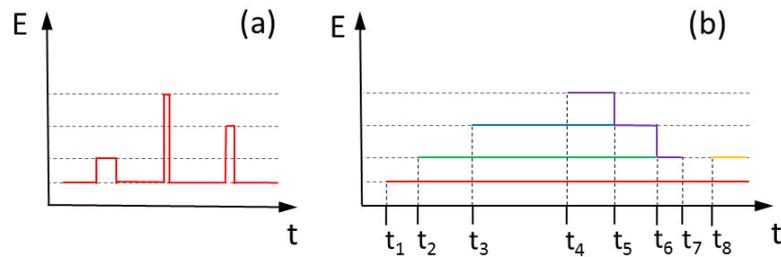


Abbildung 4.11: (a) Simulierte Aufladung innerhalb eines Samples durch einen einzelnen Ladungsträger: Die gestrichelte Linien stellen Energien einzelner Zustände dar. Die rote Linie zeigt an, welcher Zustand durch den betrachteten Ladungsträger zu einem Zeitpunkt  $t$  besetzt ist. (b) Aufladung des Samples in der Zeit durch mehrere Elektronen: Das durch die rote Linie ange deutete Elektron wurde zuerst eingesetzt. Anschließend wurden die durch die grüne und blaue Linie ange deuteten Elektronen eingesetzt. Nach Rekombination des blauen Elektrons fällt das lila Elektron in den energetisch günstigeren Zustand der zuvor durch das blaue Elektron besetzt war.

Für die zur Aufladung der Zustände führenden Elektronen werden Transienten berechnet wie zuvor auch für die transiente SPV beschrieben. Die dabei simulierte zeitabhängige Besetzung ist schematisch in Abbildung 4.11 (a) dargestellt. Die Energieniveaus der durch Elektronen besetzbaren Zustände sind als gestrichelte Linien gegen die Zeit aufgetragen. Die rote Linie stellt schematisch die zeitabhängige Besetzung der Zustände durch das Elektron dar, wobei die Besetzung der höheren Zustände zur besseren Illustration überverhältnismäßig lang dargestellt ist. Tatsächlich hält sich das Elektron fast ausschließlich im tiefsten verfügbaren Zustand auf. Daher wird für das nächste eingesetzte Elektron angenommen, dass das erste Elektron effektiv ausschließlich während seiner Zeit im Sample den tiefst möglichen Zustand besetzt. Der durch das erste Elektron bereits besetzte Zustand ist damit für das zweite Elektron nicht mehr verfügbar und wird aus der Menge der für die Zufallsbewegung nutzbarer Zustände ausgeschlossen. Das zweite Elektron besetzt nun effektiv einen weiteren Zustand. Befindet sich das zweite Elektron zum Zeitpunkt der Rekombination des ersten Elektrons noch im Sample, gibt es seinen Zustand frei und besetzt den Zustand der zuvor durch das erste Elektron besetzt war. Dies ist in Abbildung 4.11 (b) dargestellt. Die farbigen Linien stellen die effektive Besetzung der Zustände in der Zeit durch verschiedene Elektronen dar. Hierbei steht jede Farbe für ein anderes Elektron. Das erste Elektron (rot) wird zum Zeitpunkt  $t_1$  eingesetzt und verbleibt bis zum Ende des dargestellten Abschnittes der Messung im Sample. Es besetzt dabei den tiefsten verfügbaren Zustand. Das zweite (grün) und dritte (blau) Elektron werden zu den Zeit  $t_2$  und  $t_3$  eingesetzt und rekombinieren bevor das vierte Elektron (lila) rekombiniert. Sobald das dritte Elektron zum Zeitpunkt  $t_5$  rekombiniert ist, besetzt das vierte Elektron den nächst tieferen Zustand und nach Rekombination des zweiten Elektrons dessen Zustand, bevor es bei  $t_7$  rekombiniert. Das nächste Elektron (gelb) wird bei  $t_8$  wieder im tiefst möglichen Zustand eingesetzt.

Um Rechenzeit einzusparen wird nicht für jedes neue Elektronen ein neuer Transient berechnet, sondern für jeden Ausgangszustand nur ein Transient pro Sample berechnet. Das im Beispiel zuletzt eingesetzte Elektron (gelb) besitzt aufgrund desselben Startzustandes denselben Transienten wie das zweite Elektron (grün).

Diese Methode ermöglicht es, mehrere gleichartige Ladungen ohne großen Rechenaufwand während desselben Zeitintervalls in Näherung zu berücksichtigen.

#### **4.5. Erweiterung auf Zufallsbewegung mehrerer Ladungsträger**

Bis jetzt wurde ausschließlich die Bewegung der Elektronen oder jene der Löcher berücksichtigt. Besonders in organischen Materialien ist dies eine gute Näherung, da die Beweglichkeiten von Elektronen und Löchern in diesen mitunter viele Größenordnungen auseinanderliegen. Möchte man jedoch den Ladungstransport in einer Blendstruktur simulieren, ist diese Näherung nicht mehr sinnvoll. Blendstrukturen sind Akzeptor-Donator-Mischungen und enthalten mit dem Akzeptor ein Material, welches Elektronen besser als Löcher leitet, während der Donator Löcher besser als Elektronen leitet. Die Vernachlässigung der Bewegung einer Ladungsträgersorte würde die Vernachlässigung der Ladungsträgerbewegung in einem Material bedeuten.

Bei der Erweiterung der Simulation um die zweite Ladungsträgersorte wurden dieser ebenfalls Verteilungsparameter für die Energieniveaus der Zustände zugewiesen. Die Ortskoordinaten der Elektronen- und Löcherzustände sind gleich. Sollen Aufladungseffekte, wie zum Beispiel bei spektralen Simulationen, berücksichtigt werden, muss die Fermienergie auf Quasifermilevel erweitert werden um die Aufladung der Zustände beider Ladungsträgersorten separat zu beschreiben.

Da die Bewegung aller Ladungsträger durch die Coulombenergie von der Position aller Ladungsträger abhängt, müssen zur Simulation der Bewegung selbiger für beide Ladungsträgersorten zuerst separat die Übergangswahrscheinlichkeiten für die aktuelle Konstellation aller noch im Sample befindlichen Ladungen berechnet werden. Aus der Summe der Wahrscheinlichkeiten aller Übergänge wird dann mit wieder Hilfe einer Zufallszahl der zunächst stattfindende Übergang, und damit implizit der springende Ladungsträger ermittelt.

## **5. Relaxation getrennter Ladungsträger in kolloidalen CdSe-Quantenpunktschichten**

In diesem Kapitel wird die Relaxation der Ladungstrennung von in Quantenpunktschichten angeregten Exzitonen untersucht. Hierzu wurden transiente SPV-Messungen an CdSe-Quantenpunkten durchgeführt. Zwecks Auswertung wurden die Messungen mit Simulationen angepasst. Im ersten Paragraphen werden transiente SPV-Messungen an Monolagen verschieden nachbehandelter CdSe-Quantenpunkte vorgestellt und physikalische Größen der untersuchten Systeme mittels Simulation ermittelt. Im zweiten Paragraphen wird der Einfluss des Substrates auf die Ladungstrennung untersucht, indem die zuvor auf ITO abgeschiedenen, verschieden nachbehandelten Quantenpunkte, abgeschieden auf Gold, untersucht werden. Anschließend werden im dritten Paragraphen transiente SPV-Messungen an verschieden nachbehandelten Mehrfachsichten von Quantenpunkten betrachtet und es werden die Unterschiede zur Ladungstrennung in Monolagen mittels Simulation analysiert. Im letzten Paragraphen findet eine Zusammenfassung der erlangten Ergebnisse statt und es werden Schlussfolgerungen diskutiert.

### **5.1. Temperaturabhängige transiente SPV-Messungen an Monolagen aus Quantenpunkten**

#### **5.1.1. Messregime**

Es wurden nach der in Kapitel 2.1.2. beschriebenen Prozedur Proben aus Schichten von Quantenpunkten verschiedener Dicken auf verschiedenen Substraten präpariert. Die Proben wurden nach der Präparation bis zur Messung in Stickstoffatmosphäre gelagert. Vor Beginn der Messung waren die Proben für ca. eine Minute zwecks Einbaus in die Messapparatur an Luft. Die temperaturabhängigen transienten SPV-Messungen [Mora-Seró2005] fanden bei einem Druck von  $1 \cdot 10^{-5}$  mbar statt.

Nach dem Einschleusen und Abpumpen wurden die Proben innerhalb einer Stunde auf die Zieltemperatur erhitzt. Nach Erreichen der Zieltemperatur wurden die Proben für 5 min bei konstanter Temperatur geheizt. Anschließend wurde die Probe wieder abgekühlt. Während Erwärmung und Abkühlung der Probe wurden, in Schritten von 10 K, SPV-Transienten gemessen.

Für die Anpassung der simulierten an die gemessenen Transienten wurden die SPV-Transienten genutzt, die in der Kühlphase, mindestens 30 K unter der Zieltemperatur, lagen. Der Grund hierfür lag in der Annahme, dass während des Heizens der Probe chemische Prozesse zu einer irreversiblen Änderung selbiger führen können. Die Transienten, die bei Temperaturen nahe der Zieltemperatur gemessen wurden, wurden nicht zur Anpassung der simulierten Transienten genutzt, da chemische Prozesse, die bei der Zieltemperatur noch nicht abgeschlossen waren, auch noch bei niedrigeren Temperaturen weiterlaufen können. Gemäß der van-'t-Hoff'schen Regel führt eine Erhöhung der Temperatur um 10 K zu einer Verdoppelung bis Vervierfachung der Reaktionsgeschwindigkeit [Hoff1896].

Dementsprechend verringert sich die Reaktionsrate einer bei Zieltemperatur noch ablaufenden Reaktion nach Absenkung der Temperatur um 30 K um etwa einen Faktor 8 bis 64. Die Abkühlung der Probe begann bei der Zieltemperatur mit einem Temperaturgradienten von etwa -20 K/min und verringerte sich bis zur Endtemperatur von 40 °C auf etwa -0,03 K/min. Die Messungen nahe der Zieltemperatur erfolgten damit in Abständen von etwa 30 s. Aus der Abschätzung der Reaktionsrate  $k_R$  ergibt sich damit ein Stoffumsatzverhältnis  $S$  einer möglichen chemischen Reaktion zwischen der Temperatur des ersten und des zweiten berücksichtigten Transienten und Erreichen der Zieltemperatur bis zum Erreichen der Temperatur des ersten berücksichtigten Transienten von

$$S = \frac{30s \cdot k_R / F^4}{300s \cdot k_R + 30s \cdot \frac{k_R}{F} + 30s \cdot k_R / F^2 + 30s \cdot k_R / F^3} = 0,0004 \dots 0,006 \quad , \quad (5.1)$$

wobei  $F = 2 \dots 4$  der die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit beschreibende Faktor ist. Damit liegt die Änderung der Probe aufgrund ein möglicherweise bei hohen Temperaturen stattfindenden Reaktion bei unter einem Prozent. Es kann daher angenommen werden, dass sich die elektronische Struktur der Proben während der Kühlphase 30 K unterhalb der Zieltemperatur nicht mehr signifikant änderte. Die Zieltemperatur aller in diesem Kapitel erwähnten Proben betrug 230 °C.

Die Auswertung der gemessenen SPV-Transienten erfolgte durch Anpassen mit simulierten Transienten nach der in Kapitel 4.3. beschriebenen Prozedur.

### 5.1.2. Temperaturabhängige Relaxation von SPV Signalen von mit Dithiol nachbehandelten Monolagen aus Quantenpunkten auf ITO

Zuerst wurden SPV-Messungen an Proben aus auf ITO abgeschiedenen Monolagen von CdSe-Quantenpunkten mit Dithiolliganden durchgeführt. Im Anschluss an die Messung wurden die SPV-Transienten mit gestreckten Exponenten angepasst. Hierbei genügte jeweils ein gestreckter Exponent für die Anpassung eines gemessenen Transienten. Beispiele für gemessene Transienten sind in Abbildung 5.1 dargestellt. Gezeigt sind jeweils zwei Transienten, die bei einer Temperatur von 50 °C bzw. 150 °C in der Heiz- bzw. in der Kühlphase gemessen wurden. In der Heiz- bzw. Kühlphase bei gleicher Temperatur gemessene Transienten unterschieden sich in ihrer Charakteristik, welche durch ihre Halbwertszeiten beschrieben werden soll. Abbildung 5.2 stellt die Halbwertszeiten aller in dieser Messreihe aufgenommenen Transienten gegen die inverse Temperatur dar (Arrheniusgraph). Die Halbwertszeiten sind in Halbwertszeiten der Heiz- und der Kühlphase aufgeteilt. Zu Beginn der Heizphase ist die Halbwertszeit nahezu konstant, steigt dann über 2 Temperaturschritte an und verringert sich anschließend bis zur Zieltemperatur. In der Kühlphase folgen ab dem 4. Temperaturschritt alle Messpunkte mit demselben Anstieg, was bedeutet, dass der limitierende Prozess über diesen Bereich die gleiche Aktivierungsenergie besitzt. Es ist daher naheliegend, dass über diesen Bereich derselbe Prozess limitierend wirkt, was die Annahme bestärkt, dass im Temperaturbereich, der zur Anpassung genutzt werden soll, keine Änderung der Probe mehr stattfindet. Aus dem Anstieg der Halbwertszeit

lässt sich in der Kühlphase für den limitierenden Prozess eine Aktivierungsenergie von 0,31 eV ermitteln.

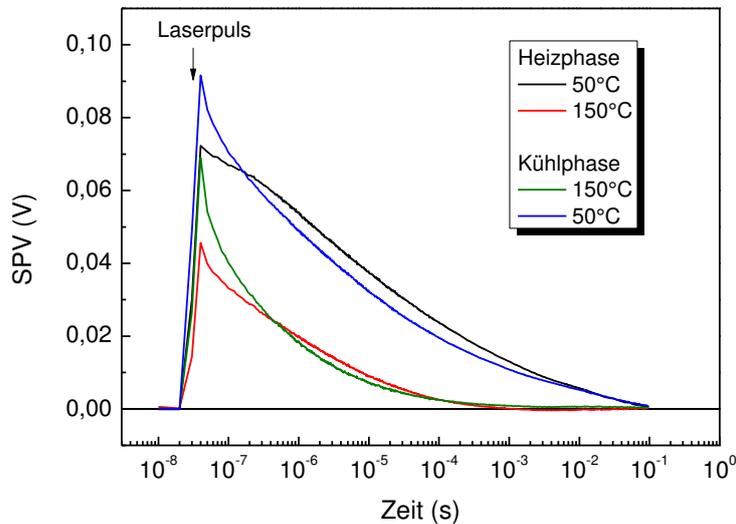


Abbildung 5.1: SPV-Transienten einer Monolage CdSe-Quantenpunkte mit Dithioliganden abgeschieden auf ITO. Durch irreversible chemische Prozesse in der Heizphase ändert sich die Charakteristik des Transienten bei gleicher Temperatur von der Heiz- zur Kühlphase.

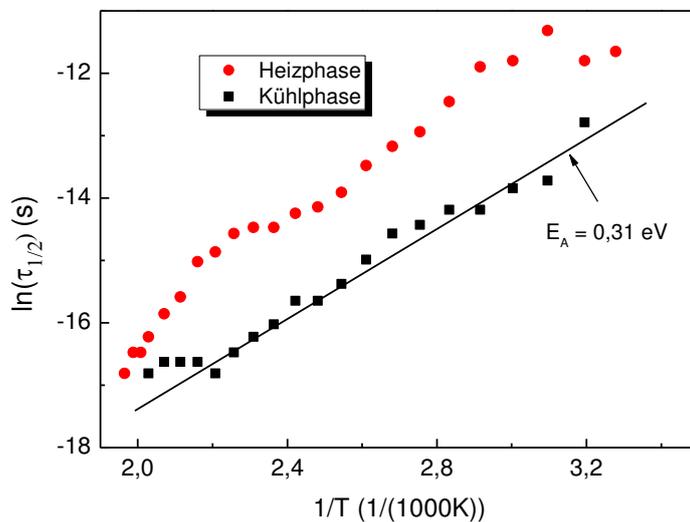


Abbildung 5.2: Arrheniusgraph der Halbwertzeiten einer mit Dithiol nachbehandelten CdSe-Quantenpunkt / ITO Probe.

Die aus der Anpassung der gemessenen Transienten mit gestreckten Exponentialfunktionen hervorgegangenen Parameter (Streckungsparameter) sind in Abbildung 5.3 aufgetragen. Die Amplitude A fällt in der Heizphase bis zu einer Temperatur von 150 °C ab, worauf sie bis zum Erreichen der Zieltemperatur wieder ansteigt; in der Kühlphase steigt sie, abgesehen von

Ausreißern, kontinuierlich an. Die Zeitkonstante  $\tau$  fällt in der Heizphase kontinuierlich ab und ist in der Kühlphase konstant 4 ns. Der Streckungsparameter  $\beta$  ist in der Heizphase bis 90 °C konstant, steigt anschließend bis 140 °C und fällt ab 200 °C bis zum Erreichen der Zieltemperatur wieder ab. In der Kühlphase fällt der Streckungsparameter stetig und kann durch die im Graphen gegebene quadratische Abhängigkeit genährt werden. Somit folgen alle Parameter in der Kühlphase einem monotonen Verlauf. Für die Anpassung wurde für die Zeitkonstante durchgehend ein Wert von 4 ns und für den Streckungsparameter der für die jeweilige Temperatur aus der im Graphen angegebenen Abhängigkeit angenommen.

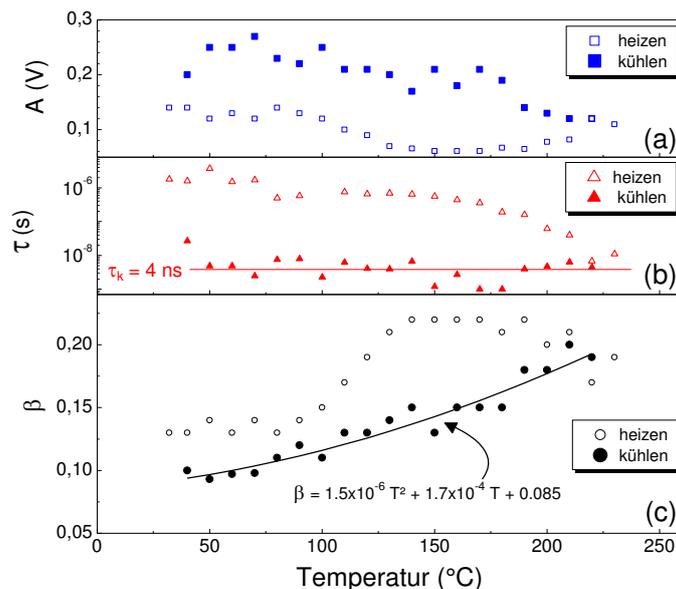


Abbildung 5.3: Parameter der gestreckten Exponenten der gemessenen Transienten: Amplitude (a), Zeitkonstante (b), Streckungsparameter (c). In der Kühlphase zeigen alle Parameter eine monotone Abhängigkeit zur Temperatur.

Die Anpassung der gemessenen Transienten erfolgte anhand der in Kapitel 4.2 beschriebenen Näherung des isolierten Quantenpunktes und der in Kapitel 4.3 beschriebenen Anpassungsprozedur. Für die Parameter des Modells wurden folgende Annahmen getroffen, bzw. Grenzwerte gesetzt: Der Quantenpunktradius war aus TEM-Messungen bekannt und betrug  $(4,5 \pm 0,5)$  nm. Die inverse Tunnellänge wurde mit  $0,1 \dots 2$  1/nm und der Abstand zwischen Quantenpunkt und Substrat mit  $0,1 \dots 2$  nm angenommen. Die aus der Permittivität des Quantenpunktes und der Ligandenhülle gemittelte Permittivität wurde einer vorhergehenden Anpassung entnommen, bei der diese auf Werte zwischen  $3 \dots 9$  begrenzt war. Aus der vorhergehenden Anpassung wurde dabei eine effektive Permittivität von 6,3 ermittelt und für die hier besprochene Anpassung verwendet. Für die Anzahl der Defekte auf dem Quantenpunkt wurden Werte zwischen 2 und 100 zugelassen. Für das Modell sind die absoluten Energien der Zustände unerheblich; nur relative energetische Abstände der Zustände zueinander sind entscheidend. Daher muss für einen Zustand während des Anpassens die Energie nicht variiert werden. Es kann also dem Verteilungmaximum der Substratzustände, der Zustände auf dem Partikel oder der delokalisierten Zuständen eine beliebige Energie zugewiesen werden, die allen Zuständen als

Bezugswert dient. Da der Zustand mit der niedrigsten Energie der delokalisierte Zustand war, wurde diesem eine Energie von 0 zugewiesen.

Die Verteilungsmaxima der Zustände auf dem Partikel und auf dem Substrat wurden zwischen 0 und 1 eV variiert; die Fermienergie konnte Werte zwischen 0,2 und 1,2 eV annehmen. Die energetischen Verteilungen der Substrat- und Partikelzustände wurden als Lorentzverteilungen angenommen. Die Grenzen der Verteilungsbreiten von Substrat- und Partikelzuständen wurden mit 0,001 ... 0,1 eV bzw. 0,05 ... 0,8 eV festgelegt. Für den delokalisierten Zustand wurde aufgrund der Verbreiterung durch die Variation der Quantenpunktdurchmesser die energetische Verteilung als Gaußverteilung angenommen. Die Variation der Verteilungsbreite wurde auf 0,001 ... 0,15 eV begrenzt. Die räumliche Verteilung der Zustände wurde entsprechend der Beschreibung in Kapitel 4.2. angenommen. In der ersten Stufe wurden die bei 40, 120 und 200 °C gemessenen Transienten mit, abgesehen von der Defektanzahl, mit den gleichen Werten für alle anderen Parameter angepasst. Hierzu wurden nacheinander die sich scharf gegen das Fehlerquadrat abzeichnenden Parameter festgehalten. Die Reihenfolge in der sich die Werte der Parameter abzeichneten und der jeweilige Wert des Parameters waren hierbei:

- Breite der Verteilung der Zustände auf dem Substrat: 0,0005 eV
- Breite der Verteilung der Zustände auf dem Partikel: 0,29 eV
- Lage des Maximums der Zustände auf dem Substrat: 0,297 eV
- Fermienergie: 0,79 eV
- Inverse Tunnellänge:  $0,65 \text{ nm}^{-1}$
- Defektanzahl Transient 120 °C: 10,4
- Defektanzahl Transient 40 °C: 6,1
- Lage des Maximums der Zustände auf dem Partikel: 0,325 eV
- Defektanzahl Transient 200 °C: 10,3
- Abstand zwischen Quantenpunkt und Substrat: 0,73 nm
- Breite der Verteilung des delokalisierten Zustandes: 0,019 eV.

Abbildung 5.4 zeigt die, unter Verwendung der angegebenen Werte, erreichte Anpassung zwischen simulierten Transienten und gestreckten Exponentialfunktionen der gemessenen Transienten in der ersten Stufe.

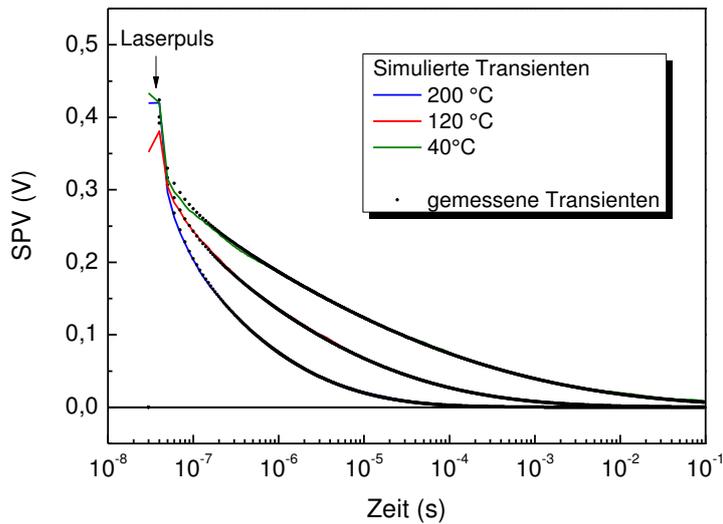


Abbildung 5.4: Beste erreichte Anpassung der simulierten Transienten an die gestreckten Exponentialfunktionen der gemessenen Transienten über 7 Größenordnungen.

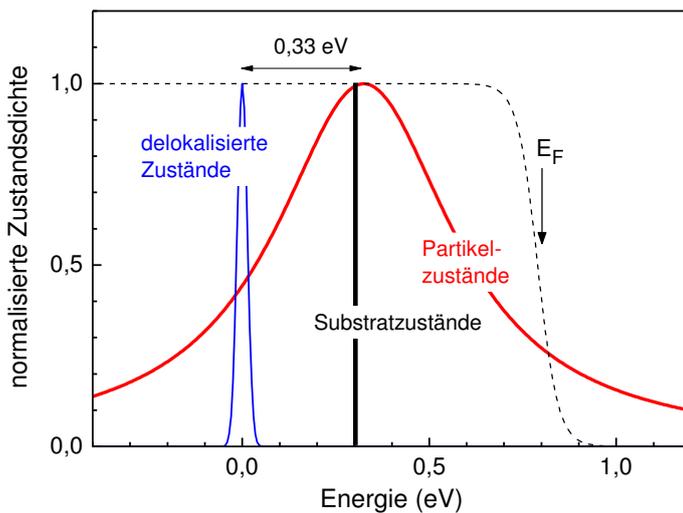


Abbildung 5.5: Zusammenfassung der aus der Anpassung der transienten SPV-Messungen an mit Dithiolliganden bedeckten Quantenpunkte hervorgegangenen Werte der Parameter. Die Partikelzustände sind über ein Energieintervall verteilt, welches die delokalisierten Zustände einschließt und somit der delokalisierten Zustand einen signifikanten Einfluss auf den Transport der Löcher hat. Maxima der Substrat- und Partikelzustände liegen nah beieinander, so dass aus etwa der Hälfte der Partikelzustände ein Transport des Loches ohne das Aufbringen von Anregungsenergie möglich ist. Die Lage der Maxima von delokalisiertem Zustand und Partikelzustand unterscheiden sich um 330 meV.

Die aus der Anpassung hervorgegangenen Zustandsdichten sind in normierter Form in Abbildung 5.5 dargestellt. Die Maxima der Zustandsverteilungen von Defektzuständen der Löcher auf dem Partikel („Partikelzustände“) und Elektronenzuständen auf dem Substrat („Substratzustände“) liegen nah bei einander. Die tiefen Zustände der Partikelzustände werden durch die Fermienergie abgeschnitten. Die Zustandsverteilung des delokalisierten

Zustandes ist von der Zustandsverteilung der Defektzustände überlagert. Ein Wechsel von Löchern zwischen Defektzuständen und delokalisiertem Zustand ist damit mit vergleichbarem Energieaufwand verbunden wie das Hüpfen von Löchern zwischen Defekten und beeinflusst durch die größere Ausdehnung des delokalisierten Zustandes den Ladungstransport signifikant. Der delokalisierte Zustand wirkt gewissermaßen als Brücke zwischen einzelnen Defektzuständen sowie dem Substratzustand. Im betrachteten Fall verringert der delokalisierte Zustand zum Beispiel bei geringen Defektdichten die Rekombinationszeit von Löchern die auf der dem Substrat abgewandten Seite des Quantenpunktes gefangen sind. Für Löcher die nahe dem Substrat gefangen sind, erhöht sich die Lebensdauer aufgrund der größeren Wahrscheinlichkeit eines Überganges zwischen Defektzuständen und delokalisierten Zustand gegenüber dem Übergang zum Substrat.

In der zweiten Stufe der Anpassung wurden mit Hilfe der bereits gewonnenen Werte der Parameter die verbleibenden Transienten durch Variation der Defektanzahl angepasst. Die hierbei gewonnenen Werte sind in Abbildung 5.6 aufgetragen.

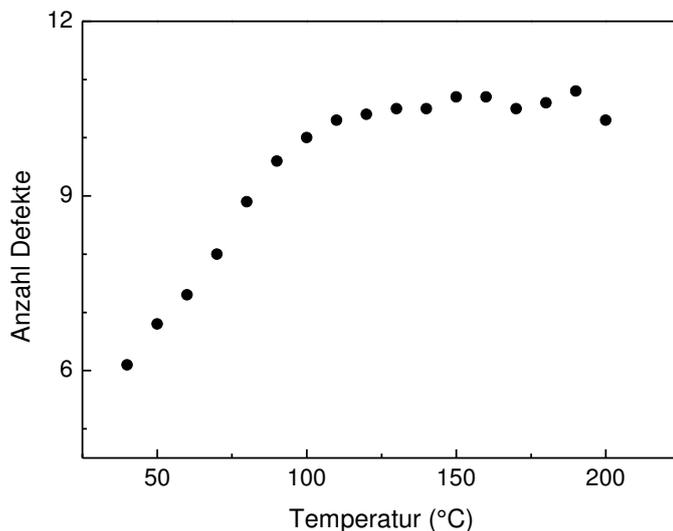


Abbildung 5.6: Anzahl der aus Anpassung der gemessenen Transienten erhaltenen Defekte pro Quantenpunkt in Abhängigkeit der Temperatur.

### 5.1.3. Temperaturabhängige Relaxation von SPV Signalen von mit Pyridin nachbehandelten Monolagen aus Quantenpunkten auf ITO

An Monolagen von CdSe-Quantenpunkten mit Pyridinliganden, abgeschieden auf ITO, wurden ebenfalls transiente SPV-Messungen durchgeführt (s. Abbildung 5.7). Wie auch die

an einer Monolage CdSe-Quantenpunkte mit Dithiolliganden gemessenen Transienten, ist das Messsignal positiv und von Beginn der Messung an abfallend. Im Gegensatz zu den zuvor besprochenen Messungen an Quantenpunkten mit Dithiolliganden konnten die Messungen an Proben mit Pyridinliganden nicht mit einer einzelnen gestreckten Exponentialfunktion angepasst werden.

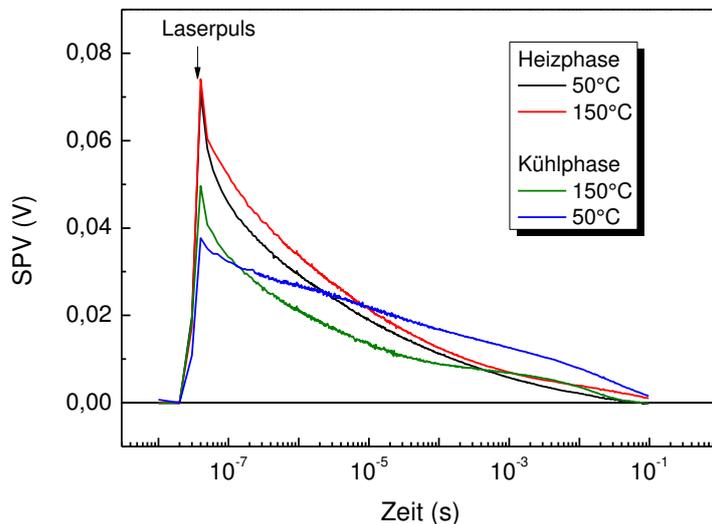


Abbildung 5.7: SPV-Transienten gemessen an einer Monolage CdSe-Quantenpunkte mit Pyridinliganden abgeschieden auf ITO.

Abbildung 5.8 zeigt den Arrheniusgraph der Halbwertzeiten, aus dessen Anstieg eine Aktivierungsenergie des limitierenden Prozesses von 490 meV abzuleiten ist. Für Werte der inversen Temperatur bis 2,75 1/(1000 K), entsprechend Werten ab 90 °C, besitzt der Graph der Heizphase bereits den gleichen Anstieg wie der Graph der Kühlphase, was darauf hindeutet, dass die elektronische Struktur des limitierenden Prozesses sich nicht mehr ändert.

Die aus der Anpassung der Transienten der Kühlphase mit zwei gestreckten Exponentialfunktionen, nach der in Kapitel 4.3. beschriebenen Vorgehensweise, ermittelten Parameter sind in Abbildung 5.9 dargestellt. Die Amplituden beider gestreckten Exponentialfunktion sind positiv. Die Amplitude der ersten gestreckten Exponentialfunktion steigt mit zunehmender Temperatur leicht an, während die Amplitude der zweiten gestreckten Exponentialfunktion keine Temperaturabhängigkeit aufweist. Die Zeitkonstante der ersten gestreckten Exponentialfunktion ist temperaturunabhängig, während jene der zweiten gestreckten Exponentialfunktion mit zunehmender Temperatur kürzere Zeiten annimmt.

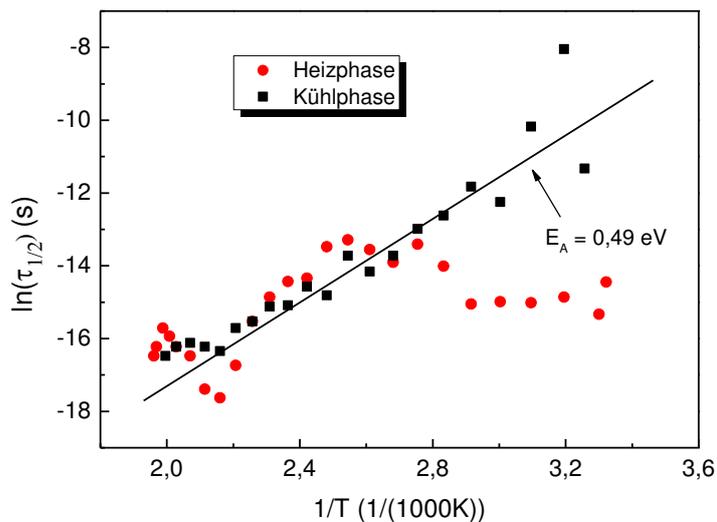


Abbildung 5.8: Arrheniusgraph der Halbwertzeiten einer Monolage CdSe-Quantenpunkt mit Pyridinliganden abgeschieden auf ITO.

Der Streckungsparameter der ersten gestreckten Exponentialfunktion ist ca. eins, so dass es sich bei der ersten gestreckten Exponentialfunktion um eine gewöhnliche Exponentialfunktion handelt. Die Werte des Streckungsparameters der zweiten gestreckten Exponentialfunktion erhöhen sich mit steigender Temperatur. Der einfach exponentielle Verlauf der ersten gestreckten Exponentialfunktion kann nicht auf die RC-Zeitkonstante des Messaufbaus zurück geführt werden, da diese mit etwa 0,5 s (Buffer mit 50 MOhm) lediglich etwa einem zwanzigstel des Mittelwertes der Zeitkonstante der gestreckten Exponentialfunktion von 0,026 s entspricht. Auch die Summe beider gestreckten Exponentialfunktionen kann nicht auf die RC-Zeitkonstante zurückzuführen sein, da der Mittelwert beider Zeitkonstanten ebenfalls signifikant kleiner als die RC-Zeitkonstante ist. Der Verlauf der Transienten wird also nicht signifikant durch die RC-Zeitkonstante beeinflusst. Zur Anpassung der Messung mittels Simulation wurde zuerst das zuvor für die Simulation der Transienten mit Quantenpunkten mit Dithiolliganden in Abbildung 5.10 (a) verwendete Modell angewendet, wobei auch die gleichen Grenzwerte für die Anpassungsparameter verwendet wurden. Zusätzlich wurde die effektive Permittivität als freier Parameter angenommen. Unter Verwendung dieses Modells konnte allerdings nur eine deutlich schlechtere Anpassung an die gemessenen Transienten erreicht werden als das zuvor für die Transienten der Quantenpunkte mit Dithiolliganden der Fall war. In Folge dessen wurde das zur Anpassung verwendete Modell auf verschiedene Weise modifiziert und für jedes abgewandelte Modell die minimal erreichbare Abweichung zwischen simulierten und gemessenen Transienten ermittelt.

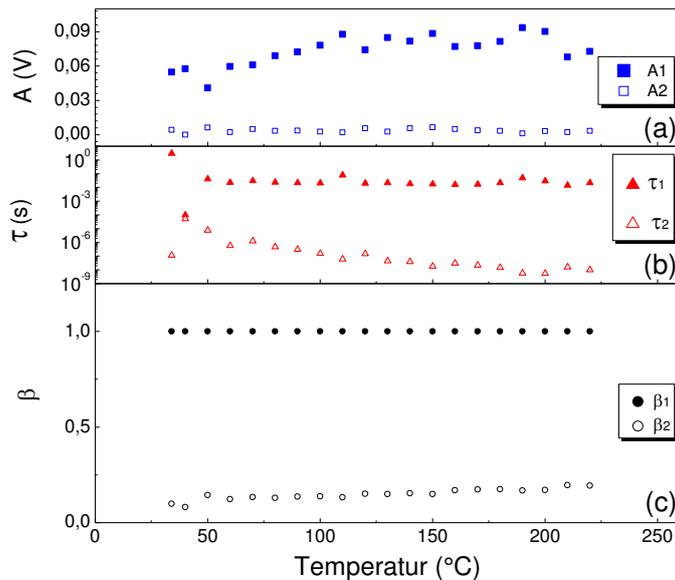


Abbildung 5.9: Parameter der Anpassung mit einer Summe von zwei gestreckten Exponentialfunktionen der SPV-Transienten einer Monolage CdSe-Quantenpunkte mit Pyridinliganden abgeschieden auf ITO in der Kühlphase. Die erste gestreckte Exponentialfunktion ist durchgehend eine einfache Exponentialfunktion ( $\beta = 1$ ).

Die SPV-Transienten ließen aufgrund einer Schulter die Vermutung zu, dass die gemessenen Transienten die Summe des transienten Verhaltens zweier etwa gleich stark zum Messsignal beitragenden Prozessen mit verschiedenen Zeitkonstante abbildeten. Von Seiten der Präparation konnte nicht ausgeschlossen werden, dass ein gewisser Teil der Quantenpunkte aufgrund unvollständigen Austausches der Toluol-Liganden oder aufgrund einer Doppellage Pyridinliganden die betreffenden Quantenpunkte sich in einem anderen Abstand zum Substrat befinden als jene mit einer Lage Pyridinliganden. Daher wurde zuerst getestet, ob mit dem zuvor verwendeten Modell, unter Berücksichtigung zweier verschiedener Quantenpunkt-Substrat-Abstände, die gemessenen Transienten nachgebildet werden könnten. Es konnte jedoch keine bessere Anpassung erreicht werden.

Anschließend wurde eine weitere Defektverteilung auf dem Quantenpunkt zugelassen, um eine eventuell bessere Annäherung an die reale Verteilung der Defekte auf der Quantenpunktoberfläche zu ermöglichen (Abbildung 5.10 (b)). Nach weiterhin unzureichender Übereinstimmung von Simulation und Messung wurde die zweite Verteilung räumlich auf die dem Substrat abgewandte Seite des Quantenpunktes begrenzt, womit eine durch Kontamination der Oberfläche der Probe verursachte Änderung der Defektstruktur an der Quantenpunktoberfläche simuliert wurde (Abbildung 5.10 (c)). Auf eine Änderung des Modells mit einer Eingrenzung der zweiten Defektverteilung auf einen Bereich nahe des Substrates wurde verzichtet. Eine Absättigung der Defekte der zweiten Verteilung an der dem Substrat abgewandten Seite des Quantenpunktes könnte zwar prinzipiell zu einer solchen Annahme verleiten, jedoch konnte diese Möglichkeit bereits im Vorfeld durch Vergleich mit der Simulation der dithiolbehafteten Quantenpunkte ausgeschlossen werden, da die mit der zweiten Verteilung einhergehende erhöhte Zustandsdichte nahe dem Substrat zu einer schnelleren Rekombination führen würde als den Messungen an pyridinbehafteten

Quantenpunkten zu entnehmen war. Abbildung 5.10 (d) und (e) zeigen eine Änderung des Modells dahingehend, dass angenommen wurde, dass die zweite Defektverteilung nicht an der Quantenpunkt/Liganden-Grenzfläche lokalisiert ist, sondern sich in einem Abstand zum Quantenpunkt befindet. Dies könnte beispielsweise bei einer zusätzlichen auf den Liganden befindlichen Moleküllage der Fall sein. Diese zusätzliche Lage von Zuständen kann sowohl der Form der Ligandenhülle folgen, als auch planar auf der Monolage Quantenpunkte aufliegen (e).

Der Abstand der zweiten Verteilung zur Quantenpunktoberfläche ging ebenfalls als Parameter in die Anpassung ein. In der in Abbildung 5.10 (f) dargestellten Modifikation wurde von der Annahme ausgegangen, dass teilweise eine zweite Lage von Quantenpunkten abgeschieden wurde, wobei die Wahrscheinlichkeit für die Existenz eines zweiten Quantenpunktes als Parameter in die Anpassung mit einging und zwischen 0 und 1 variiert werden konnte. Außerdem wurde als zusätzlicher Anpassungsparameter das Verhältnis für die Exzitonendissoziation zwischen erster und zweiter Quantenpunktlage eingeführt. Die Grenzwerte dieses Parameters waren 0 und 1. Somit wurden als Grenzfälle die Möglichkeiten berücksichtigt, dass in der ersten Lage gar keine messbare Exzitonendissoziation stattfindet, als auch dass in der zweiten Quantenpunktlage keine Exzitonendissoziation stattfindet und die zweite Quantenpunktlage lediglich Zustände für den Transport des Loches zur Verfügung stellt.

Alle in Abbildung 5.10 (a - f) beschriebenen Modellvarianten berücksichtigen lediglich die Bewegung des Loches und konnten keine mit der an die Transienten der ditiolligandenbehafteten Quantenpunktschichten vergleichbar exakte Anpassung erreichen. Infolge dessen sollte die Bewegung des zu Beginn der Simulation bereits auf dem Substrat gefangenen Elektrons mit berücksichtigt werden (Abbildung 5.10 (g)). Da die Bewegung des Elektrons im Substrat für die Simulation nicht von Belangen ist und gemäß Kapitel 4 zu einem signifikanten Anstieg der Rechenzeit führt, wurde selbige nicht wie für das Loch berechnet. Stattdessen wurde angenommen, dass die Wahrscheinlichkeit des Rücksprungs des Elektrons, wie auch die Übergangswahrscheinlichkeit des Loches, einer exponentiellen Abhängigkeit genügt, sodass der Rücksprung nach einer Zeit  $t_e$  geschieht, die der Verteilung

$$f(t) = \exp(-t/\tau_e) \quad (5.2)$$

entnommen ist, wobei  $\tau_e$  die Verweildauer des Elektrons im Substrat ist. Die Zeit  $t_e$  wird dabei erneut unter Verwendung einer Zufallszahl aus der Verteilung  $f(t)$  entnommen. Es wurde vereinfacht angenommen, dass das Elektron nach dem Rücksprung spontan mit dem Loch rekombiniert, sofern das Loch sich im delokalisierten Zustand oder in einem Partikelzustand des Quantenpunktes befindet, in den das Elektron gesprungen ist. Mit diesem Modell wurde für  $t_e = 0,02 \text{ s}$  eine Genauigkeit der Anpassung erreicht, die jener der Anpassung an die ditiolligandenbehafteten Quantenpunktschicht entspricht.

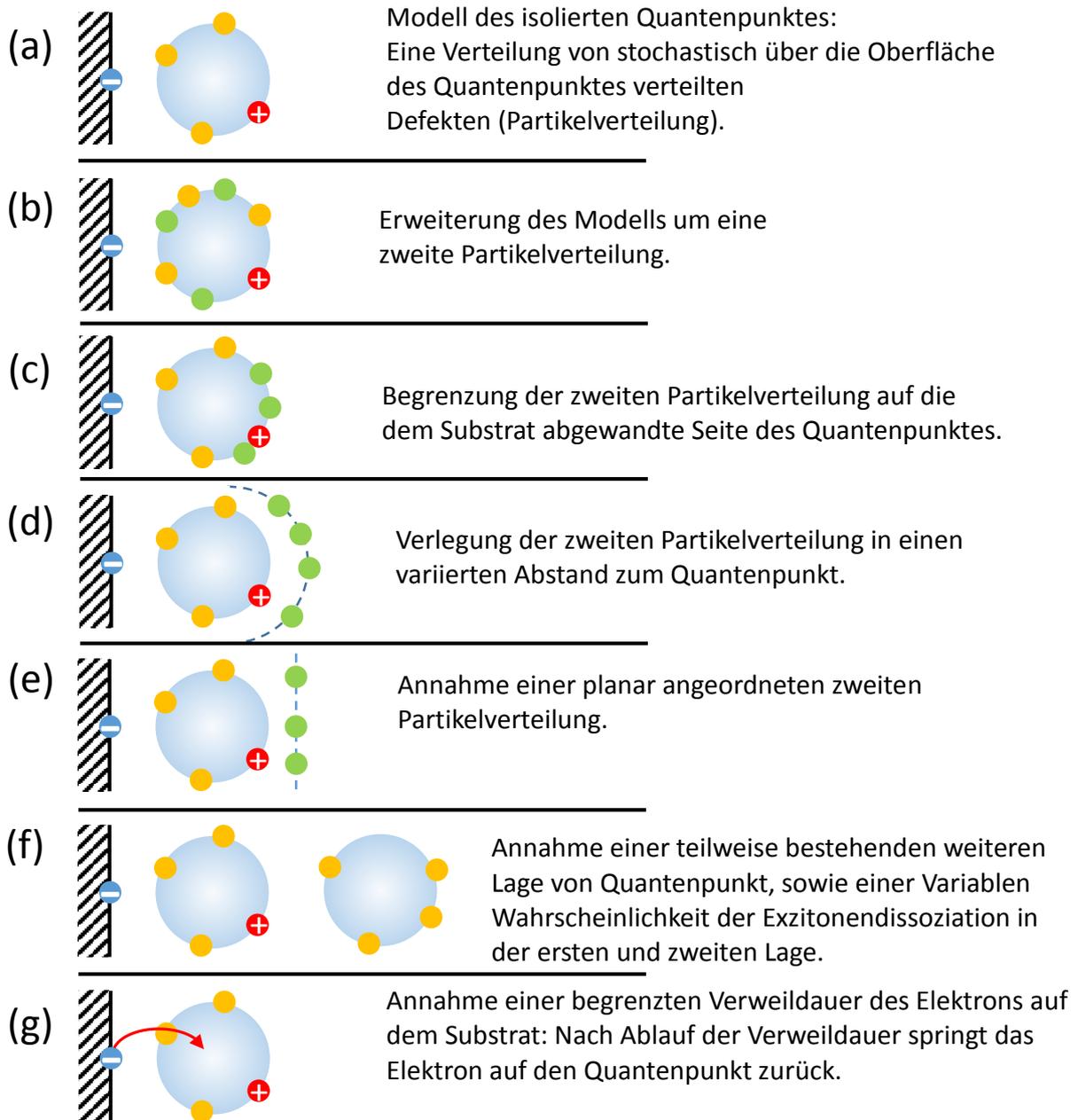


Abbildung 5.10: Möglichkeiten für die räumliche Anordnung von lokalisierten und delokalisierten Zuständen für die Simulation der Relaxation von SPV Signalen. Die Zustände der ersten bzw. zweiten Defektverteilung sind gelb bzw. grün dargestellt.

Für die verschiedenen in Abbildung 5.10 dargestellten Modelle sind die jeweils kleinsten erreichten Fehlerquadrat in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Das geringste Fehlerquadrat wurde mit dem Modell (g), welches den Rücksprung des Elektrons auf den Quantenpunkt beschreibt, erreicht. Die zweitbeste Annäherung gelang mit der Annahme einer zweiten Lage Quantenpunkte mit Modell (f), was darauf zurückzuführen ist, dass eine durch die energetische Lage der Substratzustände begünstigte Rekombination von Löchern der ersten Monolage dem Rücksprung des Elektrons ähnelt. Ist die Lebensdauer eines Loches in der

ersten Monolage gegen die Aufenthaltszeit des Loches in der zweiten Monolage vernachlässigend kurz, ist der Sprung des Loches in die erste Monolage praktisch gleichbedeutend mit der Rekombination des Loches. Die geringste Übereinstimmung zwischen Messung und Simulation ergab sich für Modell (b), in welchem eine zweite Partikelverteilung angenommen wurde. Es sei erwähnt, dass als zweite Partikelverteilung lediglich Verteilungen zugelassen wurden, die signifikant von der ersten abwichen. Signifikant bedeutet hierbei ein energetischer Abstand der Maxima der Partikelverteilungen von mehr als der Hälfte der Summe der Breiten beider Partikelverteilungen. Der Grenzfall, in dem sich beide Verteilungen signifikant überlappen, entspricht Modell (a), in welchem nur eine Partikelverteilung angenommen wurde. Dieses, dem zur Anpassung der Transienten der dithiolsnachbehandelten Proben identische Modell, erreichte ein Genauigkeit im Mittelfeld der Modelle.

Modell	$\chi^2$
a	$5,2 \cdot 10^{-5}$
b	$8,4 \cdot 10^{-5}$
c	$5,9 \cdot 10^{-5}$
d	$6,4 \cdot 10^{-5}$
e	$7,0 \cdot 10^{-5}$
f	$2,8 \cdot 10^{-5}$
g	$9,9 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 5.1: Geringste, mit den verschiedenen in Abbildung 5.10 dargestellten Modellen, erreichte Fehlerquadrate.

Abbildung 5.11 zeigt die Zustandsverteilungen, die sich aus der Anpassung ergeben haben. Die Breiten der Partikel- und der Substratverteilung sind mit 0,335 und 0,0002 eV mit den zuvor für die Quantenpunkte mit Dithiolliganden vergleichbar. Die relative Lage der Partikelzustände zum delokalisierten Zustand ist mit 0,51 eV größer als bei den Quantenpunkten mit Dithiolliganden und erklärt die höhere Aktivierungsenergie der Halbwertszeiten.

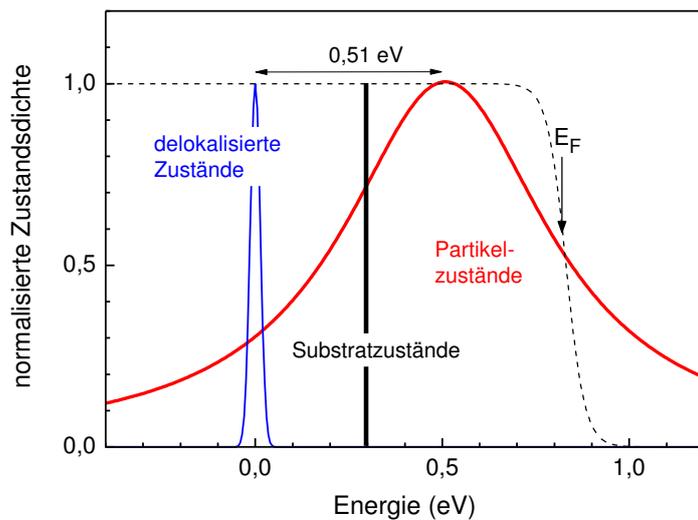


Abbildung 5.11: Zusammenfassung der aus der Anpassung an die SPV-Transienten der mit Pyridinliganden bedeckten Quantenpunkte hervorgegangenen Werte der Parameter. Zwischen den Maxima des delokalisierten Zustandes und des Partikelzustandes besteht ein energetischer Abstand von ca. 500 meV.

Die aus der Anpassung gewonnenen Werte der Variablen sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

#### 5.1.4. Temperaturabhängige Relaxation von SPV Signalen von mit NaOH nachbehandelten Monolagen aus Quantenpunkten auf ITO

Als letztes Beispiel in diesem Paragraphen soll eine Messreihe, aufgenommen an einer Monolage von CdSe-Quantenpunkten, die mit NaOH nachbehandelt wurde, ausgewertet werden. Abbildung 5.12 zeigt exemplarisch Transienten der Heiz- und der Kühlphase, die bei 50 und 150 °C gemessen wurden. Während die in der Heiz- und Kühlphase bei 150 °C gemessenen Transienten einen qualitativ ähnlichen Verlauf zeigen, unterscheiden sich die bei 50 °C gemessenen Transienten bei kurzen Zeiten deutlich. Für beide Temperaturen besitzen die Transienten in nach dem Heizen eine größere Amplitude. Die Anpassung erfolgte mit dem zuvor für die Quantenpunkte mit Pyridinliganden verwendeten Modell, welches den Rücksprung des Elektrons mit berücksichtigt.

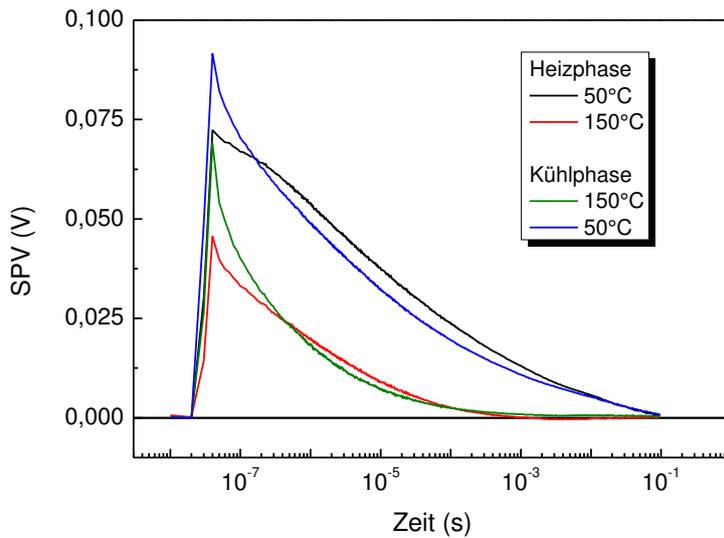


Abbildung 5.12: SPV-Transienten gemessen an einer Monolage NaOH nachbehandelter CdSe-Quantenpunkte abgeschieden auf ITO.

Abbildung 5.13 zeigt den Arrheniusgraph der Halbwertzeiten. Für inverse Temperaturen bis 2,9 1/(1000 K), entsprechend 70 °C, besitzen Transienten in der Heiz- und der Kühlphase übereinstimmende Halbwertszeiten, und der limitierende Prozess eine Aktivierungsenergie von 0,32 eV.

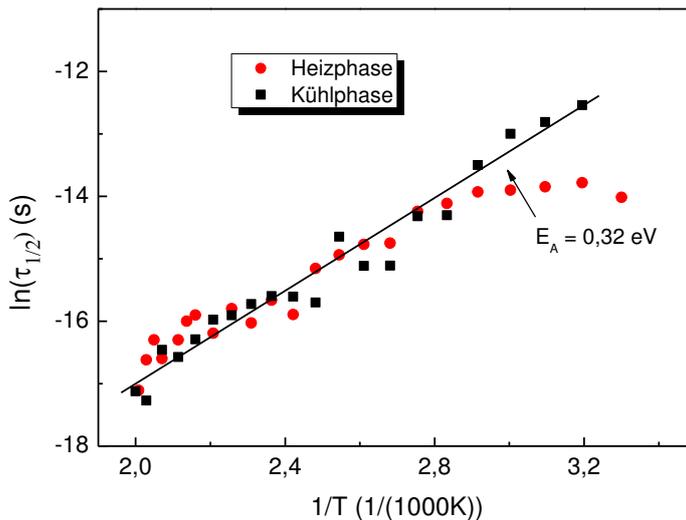


Abbildung 5.13: Arrheniusgraph der Halbwertzeiten einer Monolage mit NaOH behandelter CdSe-Quantenpunkte abgeschieden auf ITO.

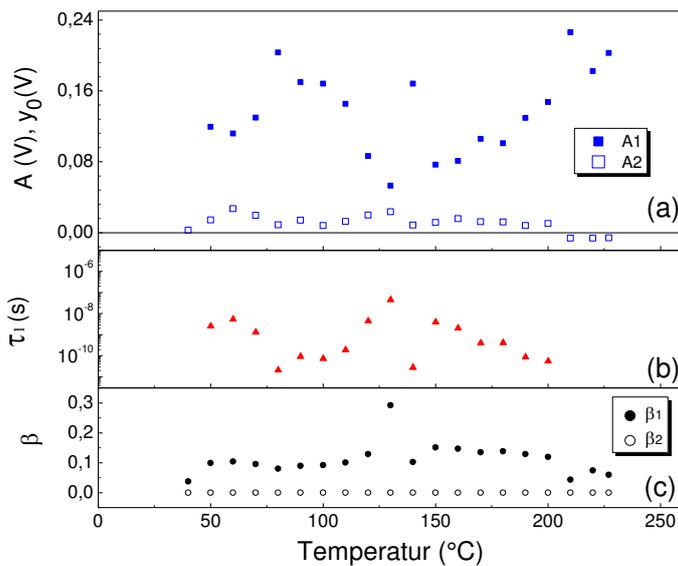


Abbildung 5.14: Parameter der Anpassung mit einer Summe aus zwei gestreckten Exponentialfunktionen von Transienten der Kühlphase einer Probe von 5 Lagen NaOH nachbehandelter CdSe-Quantenpunkte abgeschieden auf ITO.

Abbildung 5.14 stellt die Parameter der Anpassung mit zwei gestreckten Exponentialfunktionen von Transienten der Kühlphase dar. Die Anpassung der Transienten ergab für jeweils eine gestreckte Exponentialfunktion einen Streckungsparameter nahe null, infolge dessen diese Exponentialfunktion einen in der Zeit quasi konstanten Wert besitzt. Damit zeichnete sich auch kein scharfer Wert für die Zeitkonstante ab. Infolge dessen wurde der Streckungsparameter dieser Exponentialfunktion mit null angenommen, womit diese Exponentialfunktion einer Konstante entspricht. Für die zweite gestreckte Exponentialfunktion nahm der Streckungsparameter Werte um 0,1 an, was einer stark gestreckten Exponentialfunktion entspricht. Die starke Streckung führt dazu, dass sich die Zeitkonstante sehr unscharf abzeichnet, da der Zeitpunkt an dem der Teiltransient, der durch diese Exponentialfunktion beschrieben wird, auf das  $1/e$ -fache des Maximums abgefallen ist, sich durch eine leichte Variation des anderen Summanden bereits deutlich verschieben kann. Allgemein unterliegen dadurch alle Parameter einer starken Streuung, wodurch es nicht möglich war, die Temperaturabhängigkeit der einzelnen Parameter aufzuschlüsseln. Folglich standen für die Anpassung der Simulation nur die Originalparameter der Anpassung mit den gestreckten Exponentialfunktionen zur Verfügung. Da auch kleine Unterschiede im Verlauf des Transienten zu Unterschieden in den Simulationsparametern führen, erzeugte die Ungenauigkeit in den Parametern der gestreckten Exponentialfunktionen eine Unschärfe in den aus der Simulation erhaltenen Parametern. Da zur Anpassung an die Simulation immer mehrere Transienten verwendet wurden, mittelt sich die Unschärfe für alle gemeinsamen Parameter raus, während sie für die Defektanzahl bestehen bleibt. Infolge dessen unterliegt die Anzahl der Defekte für die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Transienten einer starken Streuung.

Abbildung 5.15 zeigt die aus der Anpassung der SPV-Transienten der NaOH behandelten Quantenpunkte hervorgegangenen Verteilungsparameter, welche den für die zuvor für die pyridin- und dithiolbehandelten Quantenpunkte erhaltenen Parameter ähneln.

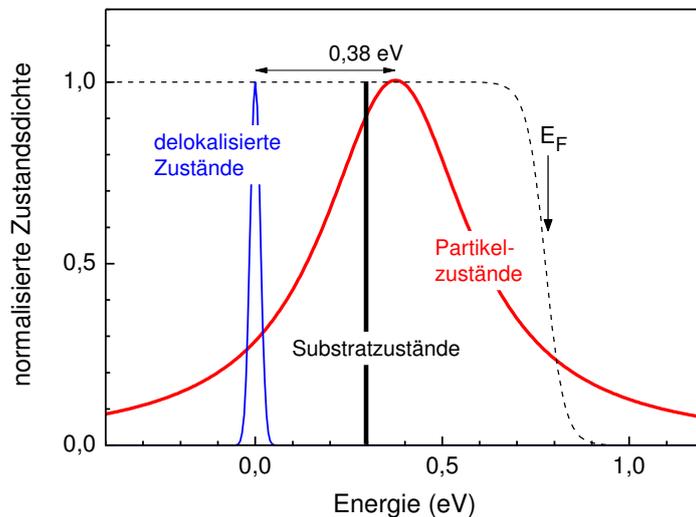


Abbildung 5.15: Zusammenfassung der aus der Anpassung an die SPV-Transienten der mit NaOH behandelten Quantenpunkte hervorgegangenen Werte der Parameter. Zwischen den Maxima des delokalisierten Zustandes und des Partikelzustandes besteht ein energetischer Abstand von ca. 380 meV.

### 5.1.5. Vergleich des Einflusses der Oberflächenbehandlung auf Parameter in der Näherung des isolierten Quantenpunktes

Tabelle 5.2 fasst für alle drei beschriebenen Anpassungen die erhaltenen Werte der Parameter zusammen. Die inverse Tunnellänge und die Verteilungsbreite der delokalisierten Zustände wurde aus der Anpassung an die SPV-Transienten der dithiolbehandelten Quantenpunkte für die Anpassung an die Transienten der pyridin- und NaOH-behandelten Quantenpunkte übernommen. Die Substratenergie wurde nicht aus der ersten Anpassung übernommen, da die Nachbehandlung der Quantenpunktschichten auch die elektronische Struktur des Substrates beeinflussen kann. Die Substratenergie wurde bei allen Nachbehandlungen übereinstimmend 0,30 eV oberhalb der Energie des delokalisierten

Zustandes bestimmt. Der Abstand zwischen Quantenpunkt und Substrat war für Pyridin mit 0,66 nm am geringsten und für NaOH und Dithiol mit 0,73 bzw. 0,74 nm effektiv gleich groß. Die Abscheidung aller Quantenpunktschichten erfolgte aus einer Lösung pyridinbehafteter Quantenpunkte; die Behandlung mit Dithiol, bzw. NaOH fand erst nach der Schichtabscheidung statt. Es ist naheliegend, dass sich mit der Nachbehandlung der Abstand im Mittel vergrößert hat, da durch den Austausch zusätzliche Moleküle zwischen Quantenpunkt und Substrat gedrungen sind, allerdings nicht alle Pyridinliganden verdrängt worden sind. Die Verteilungsbreite der Partikelzustände ist für alle Nachbehandlungen vergleichbar groß, während die Breite der Substratverteilungen über eine Größenordnung zwischen 0,0002 eV für Pyridin und 0,002 eV für NaOH variiert. Die Breite beschreibt damit einen einzelnen Zustand. Die für NaOH sich abhebende größte Breite der Substratverteilungen könnte ein Hinweis auf einen Einfluss der Hydroxidionen auf das ITO-Substrat bedeuten. Die Fermienergie nimmt, relativ zum delokalisierten Zustand, Werte zwischen 0,78 eV für NaOH und 0,83 eV für Pyridin an.

Der relative energetische Abstand der Maxima der Partikelverteilungen zum delokalisierten Zustand variiert zwischen 0,33 eV für Dithiol und 0,51 eV für Pyridin und ist für alle Nachbehandlungen der aus der Halbwertzeit der Transienten entnommenen Aktivierungsenergie ähnlich. Dabei ist die Aktivierungsenergie für Dithiol und Pyridin jeweils 20 meV und für NaOH 60 meV kleiner als der Abstand zwischen Maxima der delokalisierten Zustände und der Partikelzustände. Da die Besetzung der Partikelverteilungen in allen Fällen durch die Fermiverteilung beschnitten werden, ist die mittlere Energie der in den Partikelverteilungen befindlichen Löcher übereinstimmend mit den bestimmten Aktivierungsenergien kleiner als der Abstand zwischen Maxima der delokalisierten Zustände und der Maxima der Partikelzustände. Die Aktivierungsenergie entspricht also der Energie, die notwendig ist, um ein Loch in den delokalisierten Zustand anzuheben. Da die Aktivierungsenergie durch den limitierenden Prozess bestimmt ist, kann man daraus folgern, dass die Anhebung des Lochs in den delokalisierten Zustand der limitierende Prozess bei der Rekombination des auf dem Quantenpunkt befindlichen Loches mit dem auf dem Substrat befindlichen Elektronen ist.

Der für die Simulation der Messungen an QD-Schichten mit NaOH- bzw. Pyridinnachbehandlung zusätzlich angenommene Elektronenprozess ist ausschließlich durch die Verweildauer des Elektrons bestimmt, für welche in der Anpassung für Pyridin, bzw. NaOH mit 0,02 bzw. 0,89 s erhalten wurde. Die Ursache dafür, dass für die Simulation der an einer Monolage dithiolnachbehandelten QD-Schichten gemessenen Transienten der Elektronenprozess nicht berücksichtigt werden muss, besteht darin, dass diese Transienten zu Zeiten, bei denen der Elektronenprozess relevant wird, bereits nahezu vollständig abgeklungen sind.

Behandlung		Dithiol	Pyridin	NaOH
inverse Tunnellänge	nm <sup>-1</sup>	0,65		
Partikel-Substrat-Abstand	nm	0,73	0,66	0,74
Partikelradius	nm	2,25		
relative Permittivität		6,3	6,9	5,1
Verteilungsbreite				
Partikelzustände	eV	0,29	0,34	0,24
Substratzustände	eV	0,0005	0,0002	0,002
delokalisierte Zustand	eV	0,019		
energetischer Abstand zum delokalisierten Zustand				
Partikelzustände	eV	0,33	0,51	0,38
Substratzustände	eV	0,3		
Fermienergie	eV	0,79	0,83	0,78
Verweildauer Elektron	s	-	0,02	0,89

Tabelle 5.2: Vergleich der aus der Anpassung der SPV-Transienten, gemessen an verschiedenen nachbehandelten CdSe-Quantenpunkten, gewonnenen Werte der Simulationsparameter.

Abbildung 5.16 stellt die aus den Anpassungen an die Messungen erhaltene Anzahl an Defekten der Partikelverteilung pro Quantenpunkt in Abhängigkeit der Temperatur dar. Für pyridinnachbehandelte Quantenpunkte ist die Anzahl in der Simulation angenommener Defekte bei hohen Temperaturen im Rahmen eines angenommenen Fehlers in der Anzahl der Defekte von 0,5 konstant und vergrößert sich für Temperaturen unterhalb 80 °C. Für dithiolenachbehandelte Quantenpunkte ist die Defektanzahl oberhalb 100 °C konstant und verringert sich für kleinere Temperaturen stetig. Für NaOH-nachbehandelte Quantenpunkte konnte die Anzahl der Defekte nur mit einer im Vergleich zu den Anpassungen an die anderen beiden Nachbehandlungen verringerter Genauigkeit durchgeführt werden, da für diese Messreihe keine Systematisierung der Parameter der gestreckten Exponentialfunktionen der gemessenen Transienten möglich war. Daher wurden als Referenz für die Anpassung nicht die gestreckten Exponentialfunktionen der geglätteten Parameter, sondern die originalen Messdaten verwendet, wodurch es zu einer starken Streuung der Anzahl der Defekte kommt. Die angegebene Anzahl an Defekten entspricht der in der angenommenen Verteilung auftretenden Anzahl unbesetzter Zustände. In Folge der Änderung der Fermienergie verändert sich die Besetzung der Partikelverteilung, was einer Änderung der Anzahl unbesetzter Zustände entspricht. Die Änderung der Anzahl der Defekte in Abhängigkeit der Temperatur für die pyridin- bzw. dithiolenachbehandelten Quantenpunkte stellt eine Änderung der Defektstruktur auf der Quantenpunktoberfläche dar. Dabei ist allerdings nicht sicher, dass die Form der Defektverteilung gleichbleibend war. Es ist ebenfalls möglich, dass, zum Beispiel durch Anlagerung von Adsorbaten, sich eine leicht abweichende Defektverteilung auf der Oberfläche des Quantenpunktes ausgebildet

hat. Ist die Änderung in der Form der Verteilung hinreichend klein, kann mit einer veränderten Anzahl an Defekten eine hinreichende Annäherung an den gemessenen Transienten ermöglicht werden. Insofern bedeutet eine Änderung der Defektanzahl allgemein eine Änderung der Defektverteilung, aber nicht speziell eine geringere oder höhere Absättigung von Defekten.

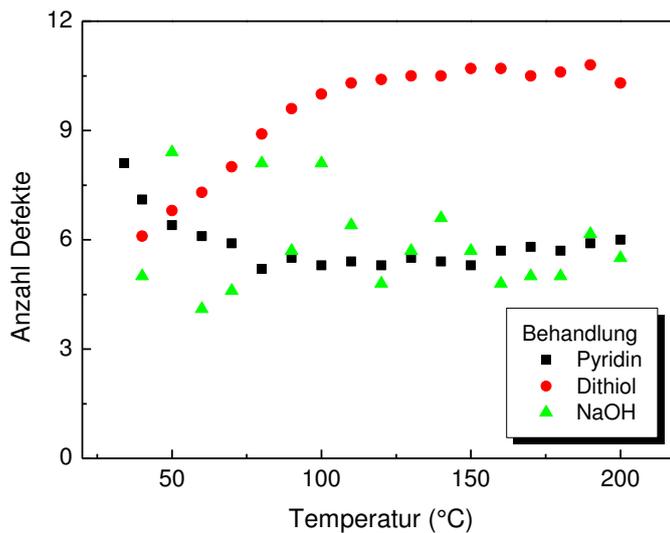


Abbildung 5.16: Vergleich der aus den Anpassungen der Messungen an mit Pyridin, Dithiol und NaOH nachbehandelten QD-Schichten hervorgegangenen Anzahl an Defekten pro QD in Abhängigkeit der Temperatur.

Alle Messungen an Monolagen aus CdSe-Quantenpunkten auf ITO konnten somit dadurch erklärt werden, dass das Elektron während der initialen Ladungstrennung auf dem ITO Substrat eingefangen wird, während das Loch eine Zufallsbewegung über Zustände des Quantenpunktes durchführt. Die Messungen an den untersuchten Monolagen gaben keinen Hinweis darauf, dass auch das Loch auf dem ITO-Substrat gefangen wird.

## 5.2. Einfluss des Substrates auf die Relaxation getrennter Ladungsträger

Um den Einfluss des Substrates auf die Ladungstrennung untersuchen zu können, wurden ebenfalls auf Gold abgeschiedene Quantenpunkte untersucht. Die Nachbehandlungen waren identisch mit jenen der auf ITO abgeschiedenen Quantenpunkte. Die in den Kühlphasen der Messreihen bei 150 und 50 °C gemessenen Transienten sind in Abbildung 5.17 aufgetragen. Die Transienten der auf Gold abgeschiedenen Quantenpunkte zeigen einen qualitativ gleichen Verlauf mit jenen auf ITO abgeschiedenen. Das SPV-Signal ist über die gesamte Messzeit positiv und von Beginn der Messung abfallend. Für die bei 150 °C gemessenen Transienten fällt auf, dass die Verläufe der Transienten der dithiol- und der NaOH-nachbehandelten Proben bei kurzen Zeiten gleich sind, während für lange Zeiten die Verläufe der Transienten der dithiol- und der pyridinnachbehandelten Proben gleich sind.

Die Messungen wurden ebenfalls mit dem zuvor für auf ITO abgeschiedene Quantenpunkte verwendeten Modell angepasst. In Tabelle 5.3 sind die Parameter, die zur besten Anpassung geführt haben, aufgeführt. Die inverse Tunnellänge, die relative Permittivität, sowie die Breite der Verteilung des delokalisierten Zustandes wurden aus den vorherigen Simulationen übernommen. Die Verteilungen der Defekte auf dem Quantenpunkt sollten nicht vom verwendeten Substrat abhängen, solange dieses chemisch stabil ist, und daher keine Reaktanden zur Verfügung stellt, die eine chemische Reaktion mit der Oberfläche des Quantenpunktes eingehen können. Die Verteilungsparameter der Defektverteilungen können dennoch nicht von Ergebnissen der Anpassungen an die auf ITO abgeschiedenen Quantenpunkte übernommen werden, da die angenommene Lorentzverteilung der Defekte nur eine Annäherung an die reale Defektverteilung darstellt. Im Rahmen der Simulation hängt die Notwendigkeit der Genauigkeit der Übereinstimmung der simulierten mit der realen Defektverteilung von der Besetzung ab. Zustände nahe der Fermienergie, die für einen großen Teil der Zeit vom simulierten Loch besetzt werden, haben einen größeren Einfluss auf den simulierten Transienten als Zustände in der Nähe des delokalisierten Zustandes, die nur für einen geringen Anteil der simulierten Zeit besetzt werden. Damit ist die Form der Verteilung der Defektzustände aufgrund der thermischen Besetzung hauptsächlich im Bereich Fermienergie  $\pm 2 k_B T$  entscheidend, während für größere Abstände zur Fermienergie die exakte Form der Verteilung eine untergeordnete Rolle spielt. Dennoch zeigte sich für die Anpassungen, dass eine Verteilung mit breiter Basis benötigt wird, so dass bereits mit einer gaußförmigen Defektverteilung keine hinreichend gute Anpassung mehr möglich war. Der Grund ist, dass das Loch Zustände benötigt, um über mehrere thermische Anregungen aus dem Bereich mit hoher Besetzungswahrscheinlichkeit in den delokalisierten Zustand angeregt zu werden. Eine einzelne thermische Anregung über mehrere 100 meV im Temperaturbereich der Messreihe besitzt eine zu geringe Wahrscheinlichkeit, um für eine signifikante Anzahl an Löchern während derer Lebenszeit zu einer Anregung in den delokalisierten Zustand zu führen. Die aus der Anpassung hervorgehende Defektverteilung beschreibt also nahe der Fermienergie die reale Defektverteilung. Für größere energetische Abstände beschreibt die Simulation die reale Defektverteilung nur noch in der Hinsicht qualitativ, dass sie die Gegenwart einer gewissen, von null verschiedenen, Defektverteilung verlangt. Daher gingen die Verteilungsparameter der Defektverteilung erneut als Variablen in die Anpassung ein. Die Lage der Substratzustände, sowie der Fermienergie sind von der

Beschaffenheit der Grenzfläche, und in Folge dessen vom Substrat, abhängig, weshalb beide Größen erneut angepasst wurden. Ebenfalls erneut angepasst wurde der Abstand zwischen Quantenpunkt und Substrat.

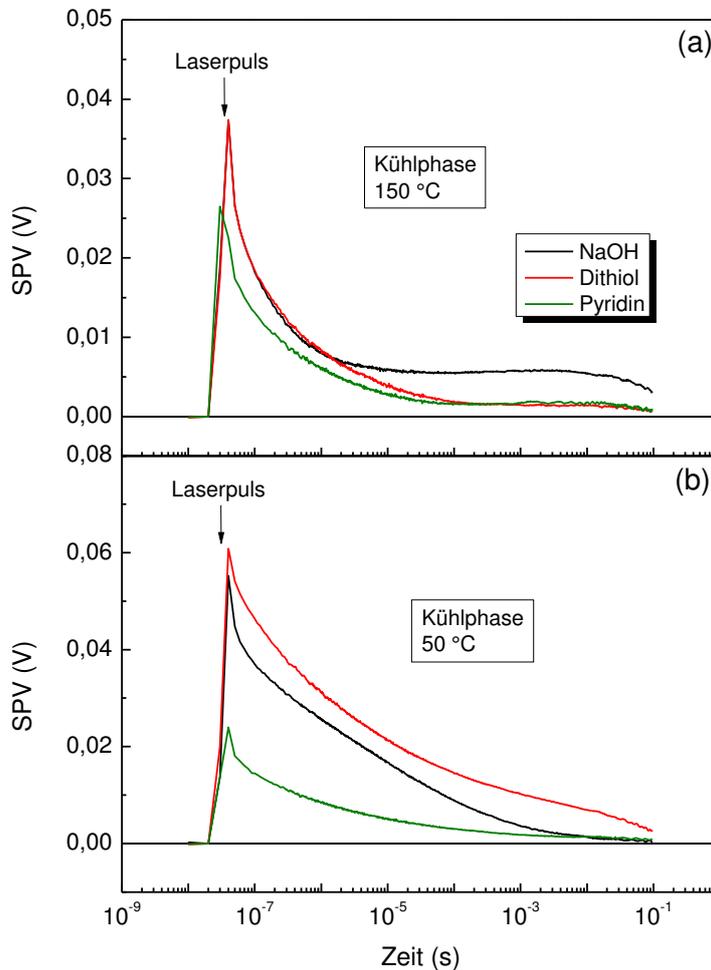


Abbildung 5.17: Transienten der Kühlphase gemessen bei 50 bzw. 150 °C an CdSe-QD / Au Proben mit NaOH-, dithiol- und pyridinnachbehandelten Quantenpunkten.

Die in Tabelle 5.3 zusammengefassten Werte der Anpassungen zeigen, dass sowohl die Energie der Substratzustände, als auch die Fermienergie für die Proben auf Gold abgeschiedener Quantenpunkte näher an der Energie des delokalisierten Zustandes liegen, als für ITO. Dabei hat sich die Energiedifferenz für die Fermienergie von im Mittel 800 meV um 230 meV auf 570 meV reduziert, während sich die Substratenergie von 300 meV um 130 meV auf im Mittel 170 meV reduziert hat. Die stärkere Reduzierung der Fermienergie gegenüber der Substratenergie bedeutet einen stärkeren Ladungsaustausch zwischen Substrat und Quantenpunkten im Falle des Goldsubstrates im Vergleich zum ITO-Substrat.

Der Abstand zwischen Substrat und Quantenpunkten hat sich für Gold gegenüber ITO ebenfalls im Mittel reduziert, während der Abstand für pyridinnachbehandelte Quantenpunkte gleich geblieben ist. Pyridin geht sowohl mit den Quantenpunkten, als auch mit dem Substrat, lediglich van-der-Waals-Bindungen ein, womit es die Oberfläche an der es sich anlagert nur minimal modifiziert. Der Abstand zwischen Quantenpunkt und Substrat liegt jeweils geringfügig unter dem doppelten Durchmesser eines Benzolmoleküls (0,35 nm). Daher ist anzunehmen, dass beim Tauchen des Substrates sich eine Lage Pyridinmoleküle auf dem Substrat abscheidet bevor die Monolage Quantenpunkte, welche mit einer weiteren Lage Pyridinmoleküle umgeben ist, sich auf dem Substrat abscheidet. Dithiol kann über seine funktionellen Gruppen sowohl mit den Quantenpunkten, als auch mit dem Goldsubstrat eine kovalente Bindung eingehen, während für das ITO Substrat keine Bindung zu erwarten ist. Daher kann, wenn Gold als Substrat verwendet wird, dasselbe Dithiolmolekül an den Quantenpunkt als auch an das Substrat anbinden, wenn es die schwach van-der-Waals gebundenen Pyridinmoleküle von Substrat und Quantenpunkt verdrängt, womit sich der mittlere Abstand verringert. Auf ITO ist der Abstand für dithiolnachbehandelte Quantenpunkte größer als auf Au. Die Dithiolmoleküle verdrängen die am Substrat befindliche Pyridinlage nur zu einem geringeren Anteil. Es gibt effektiv keine Dithiolmoleküle die sowohl an das Substrat als auch an den Quantenpunkt anbinden, wodurch der mittlere Abstand größer ist als auf Gold. Hydroxidionen der NaOH-Nachbehandlung gehen Bindungen sowohl mit dem Quantenpunkt als auch mit dem ITO-Substrat ein. Aufgrund ihres, im Vergleich zu Pyridin, erheblich geringeren Volumens werden sie die Pyridinmoleküle in nur sehr geringem Maße verdrängen, wodurch sich der Abstand im Vergleich zu Pyridin nur geringfügig verändern sollte. Auf Gold ist der mittlere Abstand für Pyridin und NaOH effektiv

Behandlung		Dithiol	Pyridin	NaOH
inverse Tunnellänge	nm <sup>-1</sup>	0,65		
Partikel-Substrat-Abstand	nm	0,61	0,67	0,66
Partikelradius	nm	2,25		
relative Permittivität		6,3	6,9	5,1
Verteilungsbreite				
Partikelzustände	eV	0,27	0,25	0,3
Substratzustände	eV	0,003	0,005	0,003
delokalisierte Zustand	eV	0,019		
energetischer Abstand zum delokalisierten Zustand				
Partikelzustände	eV	0,26	0,46	0,45
Substratzustände	eV	0,16	0,16	0,10
Fermienergie	eV	0,64	0,59	0,49
Zeitkonstante Elektron		0,33	0,57	0,57

Tabelle 5.3: Parameter für die Anpassung der simulierten an die gemessenen Transienten für mit Dithiol, Pyridin und NaOH nachbehandelte CdSe-QDs abgeschieden auf Gold.

gleich, während der Abstand auf ITO für NaOH größer ist. Der größere Abstand auf ITO ist wahrscheinlich auf eine Modifikation der Oberfläche des ITO-Substrates durch eine Reaktion mit den Hydroxidionen zurückzuführen, was zu der Ausbildung einer etwa zwei bis drei Atomlagen dicken isolierenden Sperrschicht zu führen scheint, wodurch sich der effektive Abstand zwischen Quantenpunkt und Elektron vergrößert. Bei der Sperrschicht könnte es sich daher beispielsweise um eine dicht am Metalloxidsubstrat angelagerte Schicht der Hydroxidionen handeln.

### 5.3. Mehrfachschichten von Quantenpunkten auf ITO

Entsprechend den Messungen an Monolagen von CdSe-QDs wurden ebenfalls Messungen an Schichten von Quantenpunkten mit einer Dicke von im Mittel 5 Monolagen vorgenommen. Die Nachbehandlungen waren hierbei die gleichen wie bei den untersuchten Monolagen.

In Abbildung 5.18 werden für die drei untersuchten Nachbehandlungen Transienten einer Schichtdicke von einer Monolage mit Transienten von 5 Monolagen verglichen. Zusätzlich wird jeweils ein simulierter Transient gezeigt. In Abbildung 5.18 (a) und (b) ist zu erkennen, dass für die Nachbehandlung mit Pyridin und NaOH größere Schichtdicken zu einem geringeren Signal führen, während für die Nachbehandlung mit Dithiol das SPV-Signal mit steigender Schichtdicke zunimmt. Von den in Abbildung 5.18 gezeigten Transienten zeigen, abgesehen von dem Transienten der Probe mit 5 Monolagen dithiolenachbehandelter Quantenpunkte, alle Transienten ein durchgehend positives SPV-Signal. Wie der Transient der Probe mit 5 Monolagen dithiolenachbehandelter Quantenpunkte zeigen alle Proben mit einer Schichtdicke von 5 Lagen für verschiedene Temperaturbereiche SPV-Transienten mit einem Wechsel des Vorzeichens des Signals. Die in Abbildung 5.18 aufgetragenen Transienten wurden in der Kühlphase bei 120 °C gemessen. Für diese Temperatur zeigen die Messungen für die verschiedenen Nachbehandlungen exemplarisch die drei in den Messreihen der Proben mit 5 Lagen vorkommenden Gruppen qualitativ ähnlicher Transienten, wobei der Transient der 5 Lagen umfassenden Probe mit Pyridinliganden stellvertretend für die Gruppe der Transienten mit schnellem Signalabfall bei kurzen Zeiten gefolgt von einem nahezu konstanten SPV-Signal bis zum Ende der Messzeit steht (a). Die Transienten der Probe mit Hydroxidliganden (b) bzw. Dithiolliganden (c) stehen für kurze Transienten mit einem vollständigen Abfall des SPV-Signals bzw. lange Transienten mit einem Wechsel des Vorzeichens.

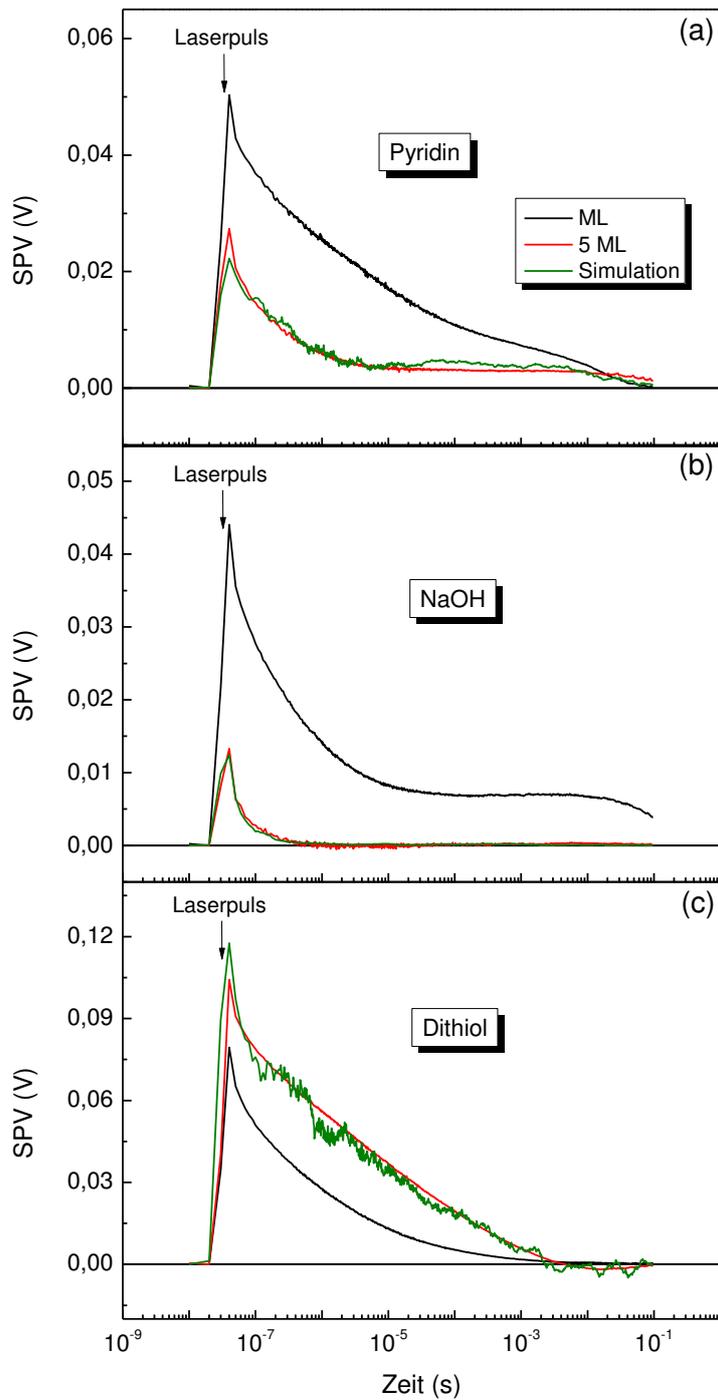


Abbildung 5.18: Vergleich der Transienten einer Monolage CdSe-QDs abgeschieden auf ITO mit 5 Lagen CdSe-QDs / ITO und einem simulierten Transienten. Der simulierte Transient basiert auf dem Mehrlagenmodell, welches zwei zur Ladungstrennung führende Prozesse berücksichtigt.

Abbildung 5.19 stellt exemplarisch die Parameter der Anpassung an die Transienten der Kühlphase der Probe mit 5 Lagen dithiolnachbehandelter CdSe-Quantenpunkte abgeschieden auf ITO mittels einer Summe von zwei gestreckten Exponentialfunktionen dar. Die Amplitude der ersten gestreckten Exponentialfunktion ist über die gesamte Messreihe positiv, wobei sie keinem durchgehenden Trend folgt. Die Amplitude der zweiten

gestreckten Exponentialfunktion ist für Temperaturen zwischen 40 und 80 °C positiv und ab 90 °C negativ. Sie erreicht ihr Betragsmaximum bei der höchsten Temperatur der Messreihe bei 240 °C. Die Zeitkonstante der ersten gestreckten Exponentialfunktion vergrößert sich mit zunehmender Temperatur bis 190 °C und verringert sich anschließend mit ansteigender Temperatur wieder. Die Zeitkonstante der zweiten gestreckten Exponentialfunktion verringert sich mit steigender Temperatur, wobei ihre Temperaturabhängigkeit eine Unstetigkeit im Bereich des Vorzeichenwechsels der zugehörigen Amplitude aufweist. Die Streckungsparameter zeigen jeweils die gleichen Tendenzen wie die Zeitkonstanten. Beide Streckungsparameter besitzen eine Unstetigkeit in ihrer Temperaturabhängigkeit im Bereich des Vorzeichenwechsels der zweiten gestreckten Exponentialfunktion. Die Temperaturabhängigkeit der Zeitkonstanten überschneidet sich bei einer Temperatur von 220 °C.

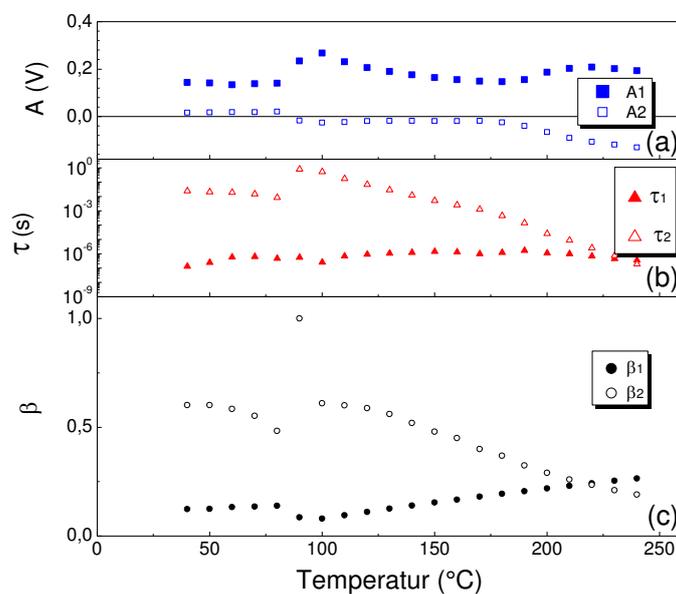


Abbildung 5.19: Parameter der Anpassung mit einer Summe von zwei gestreckten Exponentialfunktionen an die Transienten der Kühlphase einer Probe von 5 Monolagen dithiolenachbehandelter QdSe-Quantenpunkte abgeschieden auf ITO.

Die zweite gestreckte Exponentialfunktion beschreibt oberhalb einer Temperatur von 90 °C den negativen Signalanteil des Transienten. Aus dem Trend ihrer Zeitkonstante oberhalb 90 °C ist zu erkennen, dass die Zeitkonstante für Temperaturen kleiner 90 °C die Messzeit überschreitet und somit nicht mehr aufgelöst werden kann. Es findet also zwischen 80 und 90 °C keine Änderung des Vorzeichens eines zur Ladungstrennung führenden Prozesses statt. Dennoch ist auch für Temperaturen kleiner 90 °C zur Anpassung der Transienten eine zweite gestreckte Exponentialfunktion nötig.

Da die Parameter der Anpassung mit gestreckten Exponentialfunktionen für die mit NaOH und Pyridin nachbehandelten Proben mit 5 Lagen Schichtdicke qualitativ gleichwertig mit den Anpassungsparametern der dithiolenachbehandelten Proben sind und somit aus diesen Daten keine qualitativ neuen Aussagen ableitbar sind, wird auf die Darstellung dieser Daten verzichtet.

Die Auswertung der transienten SPV-Messungen an Monolagen verschieden nachbehandelter CdSe-QDs abgeschieden auf ITO ergab, dass für die verwendeten Quantenpunkte nach Nachbehandlung mit Pyridin, NaOH und Dithiol immer die Elektronen auf das Substrat gehen, während die Löcher in der QD-Monolage zurück bleiben. In den Proben aus mit einer Monolage Schichtdicke führt die einzige Grenzfläche somit lediglich zu einem Prozess, der zum SPV-Signal beiträgt. In Proben mit QD-Schichten mit einer Dicke von mehr als einer Monolage stehen mehr Grenzflächen im Sinne einer zur Ladungstrennung führenden Barriere zur Verfügung, womit auch mehrere Prozesse möglich sind, welche potentiell zum SPV-Signal beitragen können. Zusätzlich zu der Grenzfläche zwischen Substrat und erster Monolage Quantenpunkte stehen in dickeren Quantenpunktschichten noch die Grenzflächen zwischen Quantenpunkten verschiedener Lagen zur Verfügung. In einer Monolage grenzen Quantenpunkte in vergleichbarer Weise aneinander wie Quantenpunkte verschiedener Lagen. Ladungstrennung zwischen Quantenpunkten der gleichen Lage führt allerdings zu keinem SPV-Signal, da sich nach der Trennung beide Ladungsträger, unter der Annahme symmetrischer Defektverteilungen auf dem Quantenpunkt, im selben Abstand zum Substrat bzw. der Messelektrode befinden. Findet Ladungstrennung über Quantenpunkte in verschiedenen Lagen statt, entfernen sich die Ladungsschwerpunkte voneinander relativ zu den Elektroden des Messkondensators, womit ein SPV Signal entstehen kann. Findet Ladungstrennung zwischen zwei Lagen von gleichartigen Quantenpunkten statt, werden Elektronen und Löcher im statistischen Mittel zu gleichen Anteilen in beide Lagen getrennt, womit keine Nettoladungstrennung einhergeht. Somit führt die Ladungstrennung zwischen gleichartigen Quantenpunkten auch bei einer dickeren Schicht zu keinem SPV-Signal. Es ist allerdings naheliegend anzunehmen, dass die äußere (exponierte) Quantenpunktschicht eine andere Defektverteilung aufweist, als die von Substrat und äußerer Lage eingeschlossenen Quantenpunktschichten. In diesem Fall würden Ladungsträger an der Grenzfläche zwischen exponierter und erster innerer Quantenpunktlage gerichtet voneinander getrennt werden. Da das Vorzeichen des in dicken Schichten zusätzlichen Prozesses negativ ist, wird das Elektron in die exponierte Lage getrennt, während das Loch in die erste innere Lage übergeht.

Im Modell des isolierten Quantenpunktes wurden nur ein Loch auf dem Quantenpunkt und ein Elektron auf dem Substrat explizit berücksichtigt, während die anderen Ladungsträger nur effektiv über die Besetzung der Defektverteilung, gewichtet mit der Fermiverteilung, berücksichtigt wurden. Außerdem wurde nur die Bewegung des Loches simuliert. Diese Herangehensweise war legitim, da eine gegenseitige Beeinflussung von Ladungsträgern, die aus der Dissoziation verschiedenen Exzitonen entstanden waren, effektiv nur zu einer Verschiebung der Simulationsbox parallel zu den Messelektroden geführt hat ohne die Lebensdauer der simulierten Ladungsträger im Mittel zu beeinflussen. Der Grund dafür ist, dass das System des in der Simulation als isoliert angenommenen Quantenpunktes nur durch das Eindringen eines zusätzlichen Ladungsträgers in den betrachteten Quantenpunkt beeinflusst werden kann. Dringt ein Loch in den simulierten Quantenpunkt ein, wird dieses über die Besetzung der Defektverteilung durch die Fermienergie berücksichtigt.

Dringt ein Elektron in den betrachteten Quantenpunkt ein, rekombiniert es spontan mit dem simulierten Loch, wodurch das Sample in einer nicht durch das Modell vorgesehenen Weise beendet wird. Gleichzeitig muss das in den simulierten Quantenpunkt eingedrungene Elektron allerdings ein Loch in einem anderen Quantenpunkt zurückgelassen haben, da gemäß der Messungen Löcher nicht auf das ITO-Substrat gehen. Somit ist gleichzeitig mit dem Abbruch des betrachteten Samples ein Sample erzeugt worden, welches stellvertretend für das abgebrochene Sample betrachtet wird. Da alle Samples gleichwertig sind, führt dieser Tausch des betrachteten Samples zu keiner Beeinflussung des simulierten Transienten. Es stellt sich nun die Frage, ob ein Modellansatz, ähnlich dem des isolierten Quantenpunktes, auch Transienten beschreiben kann, die an Proben mit mehr als einer Lage Quantenpunkte gemessen wurden. Folgt man der gerade ausgeführten Argumentation und bedenkt die davor besprochenen zum Signal führenden Prozesse, erscheint dies möglich, da beide zuvor beschriebenen Prozesse unabhängig voneinander angenommen und einzig durch eine Bewegung des Loches simuliert werden können.

Um den Ansatz der zwei unabhängigen Prozesse zu testen, wurde das Modell in der in Abbildung 5.20 dargestellten Weise erweitert. Anstatt des einzelnen isolierten Quantenpunktes wurde ein Gitter von 3x3 Quantenpunkten angenommen. Die

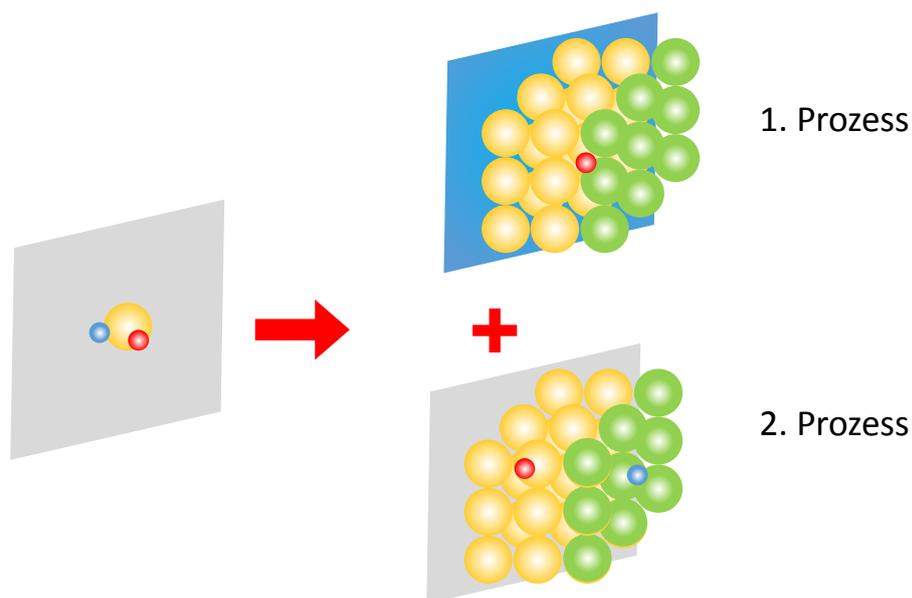


Abbildung 5.20: Erweiterung des Modells des isolierten Quantenpunktes auf das Mehrlagenmodell. Das Mehrlagenmodell berücksichtigt 2 Prozesse: Ladungstrennung an der Grenzfläche zwischen Substrat und erster Monolage (1. Prozess), sowie Ladungstrennung zwischen exponierter Lage (grün) und erster innerer Lage (2. Prozess).

Eigenschaften der Quantenpunkte wurden entsprechend des isolierten Quantenpunktes generiert. Somit besitzen die einzelnen Quantenpunkte eines Samples Partikelzustände verschiedener Energien die aus der gleichen Partikelverteilung entnommen sind. Die Positionen der Partikelzustände sind ebenfalls für jeden Quantenpunkt verschieden. Da die Prozesse als unabhängig voneinander angenommen wurden, wurden diese auch unabhängig voneinander simuliert und im Anschluss die simulierten Signale addiert.

Abbildung 5.21 zeigt exemplarisch die Einzeltransienten sowie den aus der Superposition der Einzeltransienten erzeugten Gesamttransienten, der dem am realen System gemessenen Transienten entspricht. Für den ersten Prozess wird das Elektron abermals von Beginn an auf dem Substrat angenommen, während das Loch auf einem Quantenpunkt der ersten Lage eingesetzt wird. Da das simulierte Loch nicht mit einem speziellen Elektron rekombinieren muss, sondern mit jedem beliebigen Elektron des ITO-Substrates rekombinieren kann, welches sich in einem geeigneten Zustand in der Nähe des Loches befindet, wurde das Rekombinationsereignis in Form des Elektrons als auf dem Substrat verteilt angenommen. Für den zweiten Prozess wird das Elektron in der exponierten Lage in einem Quantenpunkt fixiert. Da keine Aussage über das Verhältnis der erfolgreichen Ladungstrennungen aus beiden Prozessen heraus getroffen werden kann, wurden beide Transienten mit der gleichen Sampleanzahl simuliert und anschließend gewichtet addiert. Die Gewichtung wurde dabei so gewählt, dass der summierte Transient nach einer Sekunde komplett abgeklungen war. Diese Bedingung ergibt sich aus der Frequenz der anregenden Laserimpulse. Die Transienten werden mit einer Wiederholungsfrequenz von einem Hertz aus 8 aufeinanderfolgend gemessenen Einzeltransienten bestimmt. Die Aufladung der Probe hat daher zwischen den einzelnen Messungen jeweils eine Sekunde Zeit abzuklingen bevor der folgende Laserpuls eine erneute Aufladung der Probe erzeugt. Zustände die sich innerhalb einer Sekunde nicht entladen, werden also zu einer Aufladung der Probe während der Messung führen. Zustände mit Lebensdauern unterhalb einer Sekunde werden sich hingegen immer entladen. Die Aufladung verschiebt die Fermienergie also in der Form, dass bei wiederholter Messung nur noch Zustände besetzt werden können, die eine Lebensdauer unterhalb der reziproken Messperiode haben.

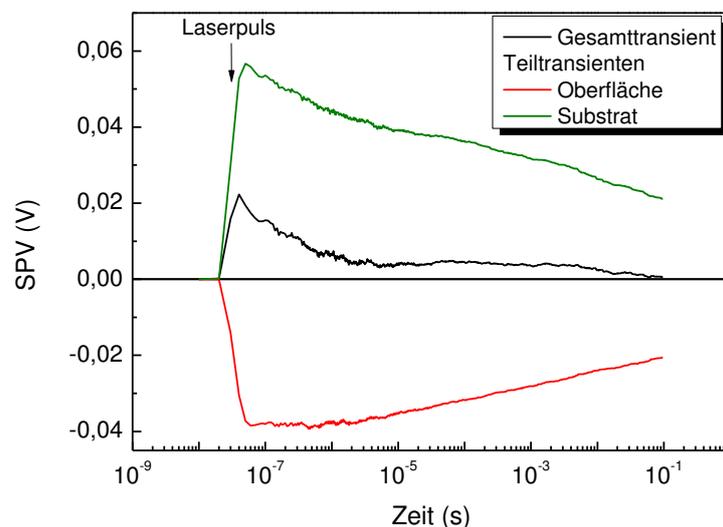


Abbildung 5.21: Transienten aus der Simulation auf Grundlage des Mehrlagenmodells: Der Gesamttransient (schwarz) ist die gewichtete Summe der Einzeltransienten von an der Substrat-Quantenpunkt Grenzfläche separierten Ladungsträger (grün) und der an der zwischen exponierter und erster innerer Lage separierten Ladungsträger (rot).

Es können also bei wiederholender Messung keine Transienten gemessen werden, die nach einer Zeit länger dem Reziproken der Frequenz der anregenden Laserpulse erst vollständig abklingen.

Für Transienten, die nach Zeiten kleiner der reziproken Frequenz der anregenden Laserpulse abklingen (hier also kleiner einer Sekunde), ist die Bedingung ebenfalls sinnvoll, da auch in diesem Fall der Transient vor Auftreffen des folgenden Laserpulses der Folgemessung vollständig abgeklungen sein muss.

Der Grund für die reduzierte Anzahl von 3 Quantenpunktlagen gegenüber 5 Lagen der realen Proben ist der etwa quadratisch mit der Anzahl an berücksichtigten Zuständen anwachsende Rechenaufwand. Um den Ladungstransport durch bis zu drei Lagen zu simulieren, sollte der simulierte Ladungsträger auch die Möglichkeit haben, in den anderen Richtungen über 3 Quantenpunkte zu laufen. Damit sollten bei 3 Lagen 27 Quantenpunkte mit jeweils im Mittel 10 Zuständen berücksichtigt werden, womit bereits klar wird, dass eine Anpassung wie zuvor unter Berücksichtigung eines einzelnen Quantenpunktes, mit vergleichbaren Rechenressourcen nicht mehr zu erreichen ist. Bei 5 Lagen würden bereits 125 Quantenpunkte zu berücksichtigen sein. Nimmt man den Rechenaufwand in grober Näherung als quadratisch zur Anzahl berücksichtigter Zustände an, kann man leicht ausrechnen, dass die Berechnung von 5 Lagen eine 20-fach längere Zeit gegenüber der Berechnung von 3 Lagen in Anspruch nimmt. Da lediglich geprüft werden sollte, ob mit dem gewählten Ansatz qualitativ gleichartige Transienten simuliert werden können, und drei Lagen die gleichen Effekte aufweisen wie 5 Lagen, wurde zum Erreichen einer größeren Auswahl verschiedener simulierter Transienten lediglich 3 Lagen in der Simulation angenommen. In der beschriebenen Weise wurden mit etwa 10.000 verschiedenen Parametersätzen, die sich in 5 Parametern unterschieden, Transienten simuliert und jeweils mit allen bei 120 °C an Proben der verschiedenen Nachbehandlungen gemessenen Transienten abgeglichen. Die simulierten Transienten mit der kleinsten Abweichung sind jeweils zusammen mit den gemessenen Transienten in Abbildung 5.18 aufgetragen. Für alle 3 Transienten konnte die Simulation die wesentlichen Charakteristika reproduzieren, so dass das Modell der zwei separat voneinander betrachteten Prozesse die gemessenen Transienten erklären kann. Tabelle 5.4 fasst die für alle Simulationen konstant gehaltenen Größen zusammen, während Tabelle 5.5 die Werte der variierten Parameter zusammenfasst, die für die verschiedenen Nachbehandlungen die besten Übereinstimmungen ergaben. Alle Parameter besitzen Werte, die realistisch erscheinen. Eine Übereinstimmung der Parameter mit jenen der Anpassungen der Monolagen ist allein schon wegen der aus den Mittelwerten aller Anpassungen der Monolagen für alle Nachbehandlungen gemeinschaftlich angenommenen Werte nicht zu erwarten. Die Energie der Substratzustände wurde als Bezugspunkt gewählt und null gesetzt. Die Energien der Partikelzustände in der Schicht und in der exponierten Lage sind für die NaOH nachbehandelte Probe mit 0,1 bzw. 0,2 eV nur unwesentlich verschieden, was vermuten lässt, dass die exponierte Lage nach NaOH – Behandlung nur geringfügig durch Exposition an Luft beeinflusst wurde. Dies ist naheliegend, da Exposition an Luft zu einer Anlagerung von Wasser an der Oberfläche, sowie zu einer Oxidation der Oberfläche führt.

Verteilungsbreite		
Partikelzustände		
in Schicht	eV	0,29
exponiert	eV	0,2
Substratzustände		0,0005
delokalisierte Zustand		0,019
inverse Tunnellänge	nm <sup>-1</sup>	0,65
Partikel-Substrat-Abstand	nm	0,73
Partikelradius	nm	2,25
relative Permittivität		6,3

Tabelle 5.4: Parameter und Werte, die während der Simulation des Mehrlagensystems nicht variiert wurden.

Behandlung		Dithiol	Pyridin	NaOH
energetischer Abstand zum delokalisierten Zustand				
Partikelzustände				
in Schicht	eV	-0,2	0,2	0,2
exponiert	eV	0,3	-0,2	0,1
Substratzustände	eV	0,0	0,0	0,0
Fermienergie	eV	0,5	0,6	0,2

Tabelle 5.5: Parameter, die zur Anpassung der Messungen an mehrlagigen Quantenpunktschichten variiert wurden, sowie die Werte der Parameter die die beste Übereinstimmung mit den verschieden nachbehandelten Quantenpunkten ergaben.

Die Nachbehandlung mit NaOH führt zur Bildung von Cd(OH)<sub>2</sub>, welches durch Heizen der Probe in CdO umgewandelt wird. Die Exposition von Cadmium an Luft führt ebenfalls zu Bildung von CdO. Somit sind nach dem Heizen sowohl die Cadmiumoberflächenatome der inneren Schichten, als auch jene der äußeren Schichten, oxidiert und bieten gleiche Zustände an. Für pyridin- und dithiolnachbehandelte Proben unterscheiden sich die Maxima der Partikelverteilungen der inneren Schichten und der exponierten Schicht signifikant um 400 bzw. 500 meV. Dabei ändert sich die Partikelenergie der pyridinbehandelten Probe durch Exposition von 0,2 auf -0,2 eV, während für die dithiolbehandelte Probe sich die Partikelenergie entgegengesetzt von -0,2 auf 0,3 eV ändert.

## 5.4. Diskussion und Schlussfolgerungen

Die gemessenen SPV-Transienten von Monolagen von CdSe-Quantenpunkten konnten mit einer bzw. zwei gestreckten Exponentialfunktion angepasst werden. Die Anpassung ergab, dass Transienten, die mit einer gestreckten Exponentialfunktion angepasst werden konnten, mit dem Modell des isolierten Quantenpunktes beschrieben werden konnten, welches nur einen Prozess berücksichtigt. SPV-Transienten, die nicht durch einen einzelnen, aber durch die Summe zweier gestreckter Exponentialfunktionen angenähert werden konnten, konnten ausschließlich unter der Annahme eines zweiten Prozesses angepasst werden. Dies gilt sowohl für Monolagen, bei denen der zweite Prozess der Rücksprung des Elektrons auf den Quantenpunkt ist, als auch für dickere Schichten von Quantenpunkten, wo der zweite Prozess die Ladungstrennung zwischen exponierter und erster innerer Lage Quantenpunkte ist. Für die Transienten der dickeren Schichten, die nicht mit einer gestreckten, sondern nur mit einer Summe zweier gestreckter Exponentialfunktionen angepasst werden können, beschreiben die zur Anpassung benötigten Transienten im Allgemeinen nicht die durch die einzelnen Prozesse erzeugten Einzeltransienten. Allgemein lassen sich die Einzeltransienten der zwei Prozesse in dickeren Schichten auch nicht durch gestreckte Exponentialfunktionen mit abweichenden Parametern anpassen. Auch im Fall der Monolage stehen die zwei gestreckten Exponentialfunktionen nicht für zwei Prozesse, die sich einzeln jeweils durch eine der zur Anpassung benötigten Exponentialfunktionen beschreiben lassen. Dies ist leicht nachzuvollziehen, da der zweite Prozess hier zu keinem eigenen Transienten führt, sondern lediglich eine Gewichtung des Transienten des ersten Prozesses darstellt. Die beiden Prozesse wirken also nicht, wie bei den dickeren Schichten, additiv, sondern multiplikativ. Mit dem Modell des isolierten Quantenpunktes konnten transiente SPV-Messungen an Proben verschieden nachbehandelter Quantenpunkte, abgeschieden auf ITO und Gold, eindeutig über sieben Größenordnungen in der Zeit angepasst werden. Alle Anpassungen führten zu qualitativ gleichwertigen Werten der Anpassungsparameter.

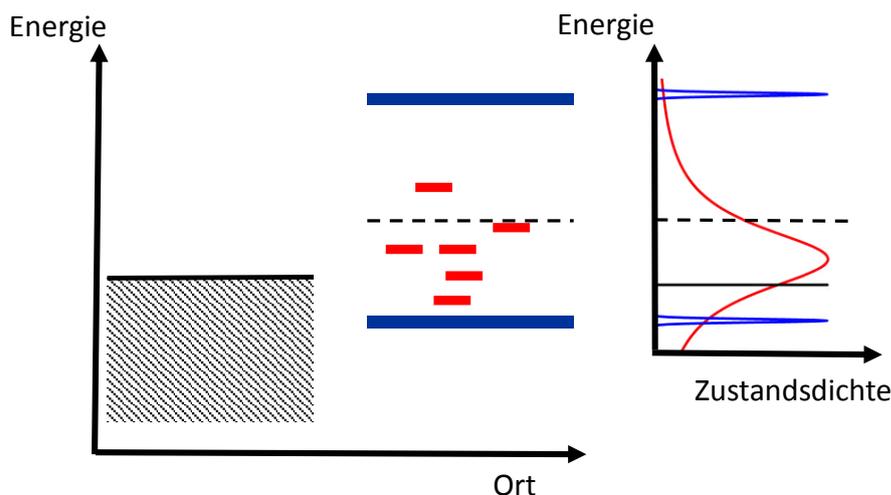


Abbildung 5.22: Räumliche und energetische Zustandsverteilungen der Defektzustände (rot), der delokalisierten Zustände (blau) und des Substratzustandes (schwarz) erhalten aus den Anpassungen der Transienten gemessen an Monolagen von CdSe-Quantenpunkten.

Abbildung 5.22 fasst die aus den Anpassungen hervorgegangenen räumlichen und energetischen Verteilungen der Zustände qualitativ zusammen. Die aus der Anpassung gewonnenen Werte der Anpassungsparameter sind in dem Sinne konsistent, dass Parameter, die für die von der Nachbehandlung und/oder dem Substrat unabhängig sind, für alle Anpassungen konstant gehalten werden konnten, bzw. sich in den Anpassung der Messungen verschiedener Proben für diese Parameter die gleichen Werte einstellten. Somit ist das angenommene Modell dazu in der Lage, die Messungen eindeutig zu beschreiben und erlaubt daher aus den Ergebnissen der Anpassungen Schlussfolgerungen abzuleiten. So kann beispielsweise aus den Ergebnissen der Anpassung auf den die Rekombination limitierenden Prozess geschlossen werden. Die aus den Halbwertszeiten ermittelte Aktivierungsenergie des die Rekombination limitierenden Prozesses entspricht der Energie, die Löcher im Mittel aufbringen müssen, um in den delokalisierten Zustand angeregt zu werden. Die Anregung der Löcher in den delokalisierten Zustand ist somit der limitierende Prozess. Die Verteilungen der Partikelzustände sind in allen Fällen mehrere 100 meV breit und überlagern sich mit den Verteilungen der delokalisierten Zustände. Dadurch können Löcher in mehreren Schritten über mehrere Zustände den delokalisierten Zustand erreichen.

Die Simulation von Proben mit mehreren Lagen Quantenpunkten zeigt, dass sich die Löcher über mehrere Quantenpunktlagen bewegen können, bevor sie rekombinieren und dass eine zu einer gerichteten Ladungstrennung führende Aufspaltung von Exzitonen lediglich an den Grenzflächen passiert. Exzitonen, die in einer Entfernung zu den Elektroden größer der Exzitonendiffusionslänge erzeugt werden, können zwar lokal an Defekten getrennt werden, die dabei entstehenden Ladungsträger werden allerdings nur in wenigen Fällen bis zu den die Ladungsträger abgreifenden Elektroden gelangen, wenn sie nicht durch einen äußeren Einfluss gerichtet, räumlich voneinander getrennt werden. Daraus ergibt sich für die Herstellung von Solarzellen aus den untersuchten Quantenpunkten, dass die Quanteneffizienz für Absorber mit mehr als zwei Lagen Quantenpunkten (eine Lage pro Grenzfläche) sich drastisch reduziert, da die in weiteren Lagen erzeugte Exzitonen kaum noch gerichtet getrennt werden. Bawendi et al. haben gezeigt, dass eine wie in Abbildung 5.23 gezeigte pin-Struktur die Quantenausbeute signifikant verbessern kann [Ko2014][Chuang 2014]. Der intrinsische Quantenpunktabsorber befindet sich zwischen der p- und der n- dotierten Elektrode. Zwischen den Elektroden formiert sich die Raumladungszone. Wäre der Absorber ein Isolator, würde der Feldgradient an jedem Punkt des Absorbers gleich sein. Da es sich bei dem Absorber allerdings um keinen Isolator handelt, formt sich zwischen beiden Elektroden und dem Absorber jeweils eine separate Raumladungszone, die aufgrund der geringen Dichte freier Ladungsträger im intrinsischen Absorber erheblich weiter in den Absorber als in die Elektroden hineinreicht. Die mit den Raumladungszonen einhergehenden Felder erstrecken sich damit nur über einen endlichen Bereich des Absorbers und besitzen auch keinen konstanten Feldgradienten, womit die Ladungstrennung mit zunehmender Entfernung zu den Elektroden aufgrund des abnehmenden Feldgradienten unwahrscheinlicher wird. Da Quantenpunktabsorber wegen ihres hohen Absorptionskoeffizienten lediglich eine Dicke um die 100 nm besitzen müssen, genügt allerdings der Feldgradient in einer pin-Struktur, um auch Ladungsträger in Bereichen des Absorbers weit ab der Elektroden zu trennen. Aufgrund des hohen Absorptionskoeffizienten von direkten und organischen Halbleitern können viele Absorber

als Dünnschichtabsorber ausgeführt werden. Die pin-Struktur kann somit auch bei ungeordneten Absorbern, wie Polymeren, amorphen organischen oder anorganischen Halbleitern, wie zum Beispiel a-Si:H, eingesetzt werden um die Quantenausbeute zu erhöhen. Ein weiteres Beispiel für erfolgreich implementierte pin-Strukturen sind z. B. das ZnO/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>:Cu/CuSCN System bei dem ZnO, als Nanostäbchen ausgeführt, als löcherleitendes Substrat (n) genutzt wird, während CuSCN zur Abführung der Löcher genutzt wird (p) [Dittrich2011][Kieven2008]. Ein anderes Beispiel sind pin-Strukturen mit Perovskitabsorbern. Hierfür haben Burschka et al. gezeigt, dass der Einsatz einer pin-Struktur für einen mit Perovskit sensibilisierten Absorber zu einer erhöhten Leerlaufspannung führen kann [Burschka2013]. Eine pin-Struktur kann immer dann zu einer Erhöhung der Effizienz der Solarzelle führen, wenn das Feld in den Absorber eindringen kann. Dies ist nicht der Fall, wenn eine zu hohe Dichte an Grenzflächendefekten zwischen Absorber und Elektrode vorliegt.

## 6. Untersuchung hybrider Grenzflächen mittels Methoden der Oberflächenphotospannung

Im folgenden Kapitel soll exemplarisch die Ladungstrennung an hybriden Grenzflächen untersucht werden. Zu diesem Zweck werden SPV-Messungen an Schichten aus verschiedenen organischen Molekülen, abgeschieden auf anorganischen Substraten, analysiert. Im ersten Paragraphen des Kapitels werden transiente SPV-Messungen an Molekülschichten von SubPc und C<sub>60</sub> betrachtet und mittels Modell angepasst. Im zweiten Paragraphen werden spektrale SPV-Messungen entsprechend der Phasen- und Amplitudenanpassung ausgewertet und transienten Messungen erhaltenen verglichen. Im dritten Paragraphen werden Messungen an weiteren hybriden Grenzflächen betrachtet und qualitativ ausgewertet. Abschließend werden im vierten Paragraphen organische Mischschichten betrachtet. An zwei Beispielen soll hierbei gezeigt werden, wie die Fehlanpassungen der HOMO und LUMO Niveaus der die Heterogrenzfläche ausbildenden Molekülsorten mittels SPV-Messung bestimmt werden können.

### 6.1. Transiente SPV-Messungen an hybriden Systemen

#### 6.1.1. SubPc/MoO<sub>3</sub>-Grenzfläche

Im Rahmen der Arbeit wurden hybride Grenzflächen untersucht, wobei es sich um Heterogrenzflächen handelt, bei denen das eine an die Grenzfläche heranreichende Material organisch und das andere anorganisch ist. Zielsetzung der Untersuchungen war die Beantwortung der Frage nach der grundsätzlichen Funktionsfähigkeit der Grenzfläche im Sinne der Erzeugung freier Ladungsträger aus in der organischen Komponente generierten Exzitonen. In der zweiten Stufe sollte geklärt werden, ob die Effizienz der Ladungstrennung für die Verwendung in einer Solarzelle hinreichend ist; also mit der organisch/organischen Donator/Akzeptor-Grenzfläche konkurrieren kann.

Zu diesem Zweck wurden Schichten verschiedener Donatormoleküle, sowie auf Seite der Akzeptoren Schichten von C<sub>60</sub> Molekülen, auf verschiedenen Metalloxiden abgeschieden und mittels SPV-Messmethoden untersucht.

Als erstes Beispiel einer hybriden Grenzfläche soll die Grenzfläche zwischen SubPc-Molekülen und MoO<sub>3</sub> betrachtet werden. Zur Untersuchung dieser Grenzfläche wurde eine 45 nm dicke Schicht SubPc auf MoO<sub>3</sub> abgeschieden und das transiente SPV-Signal gemessen. Die Probe wurde hierzu mit verschiedenen Laserintensitäten mit einer Wellenlänge, oberhalb ihrer HOMO-LUMO Lücke, von 600 nm angeregt. Die resultierenden transienten SPV-Messungen sind in Abbildung 6.1 aufgetragen, wobei die einzelnen Messungen mit einem Versatz versehen sind, um eine klarere Unterscheidung der sonst sehr nah beieinander liegenden Signale zu ermöglichen. Die Einstellung verschiedener Laserintensitäten wurde durch die Verwendung verschieden dichter Graufilter erreicht. Die SPV-Transienten sind mit dem Vielfachen der Maximalintensität des Lasers  $I_0$  bezeichnet, wobei jener als bei einer Anregungsintensität von  $I_0$  gemessene Transient der zur Referenz

ohne Filter gemessene Transient ist. Unabhängig von der Anregungsintensität zeigen alle Transienten ein negatives Signal, was bedeutet, dass sich der Schwerpunkt der Löcher nach der Aufspaltung der Exzitonen näher am Substrat befindet, als jener der Elektronen. Nach einer initialen Ladungstrennung, die bei Einsetzen der Messung bereits stattgefunden hat, steigt der Betrag des Signals bei allen Messungen bis zu Zeiten von etwa  $10 \mu\text{s}$  an, bevor er wieder abfällt. Die schnelle initiale Ladungstrennung zeigt, dass einer der bei der Aufspaltung des Exzitons freiwerdenden Ladungsträger schnell abgeführt wird. Aufgrund der Tunnellänge, dem geringem Abstand zwischen den Molekülen,

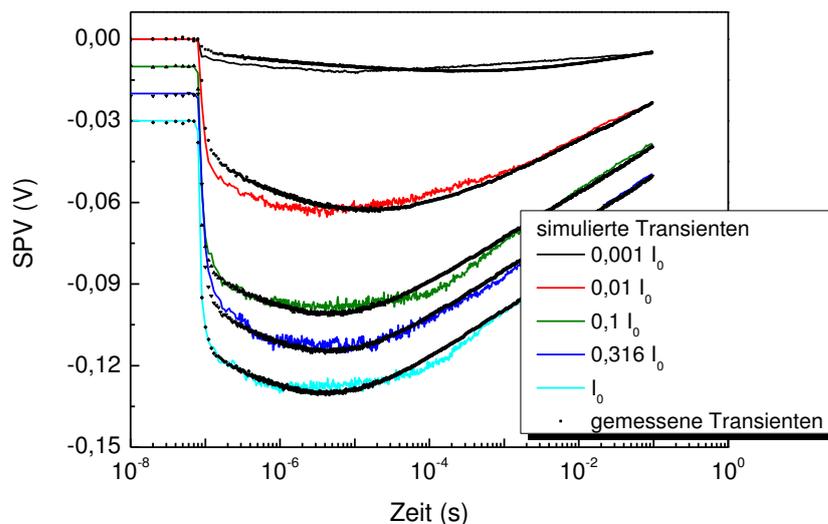


Abbildung 6.1: SPV-Transienten gemessen an SubPc/MoO<sub>3</sub>-Proben nach Anregung mit verschiedenen Laserintensitäten.

der geringen Ausdehnung einzelner SubPc-Moleküle und der geringen Beweglichkeit ist ausgeschlossen, dass infolge einer Exzitonaufspaltung an Oberflächenzuständen eine Ladungsseparation geschieht. Aufgrund der geringen Beweglichkeit halten sich nach der Exzitonaufspaltung die in das Molekül getrennten Ladungsträger vergleichsweise lange in selbigen auf. Die geringen Abmessungen der in diesem Paragraph betrachteten Moleküle von etwa einem Nanometer sorgen dafür, dass sich der Ladungsträger im Molekül zwangsweise in unmittelbarer Nähe zum potentiell auf dem Molekül in einem Oberflächendefekt gefangenem zweitem Ladungsträger befinden würde, was die Rekombination stark begünstigen würde. Es ist naheliegend anzunehmen, dass sich die Exzitonen an der Grenzfläche zwischen Substrat und erster Moleküllage trennen, da nur an dieser Grenzfläche ein Ladungsträger schnell räumlich (ins Substrat) getrennt werden kann. Zur Beschreibung der Ladungstrennung kann also von einer räumlichen Trennung der Ladungsträger voneinander beginnend in der ersten Monolage ausgegangen werden. Im Unterschied zu den im vorherigen Kapitel betrachteten Quantenpunktschichten wird im Falle der SubPc/MoO<sub>3</sub>-Grenzfläche allerdings das Loch als stationär auf dem Substrat angenommen und es wird die Bewegung des Elektrons durch die LUMO-Zustände simuliert.

Eine Frage bei der Analyse der Messdaten war, ob die Messung Hinweise auf CT-Zustände zwischen Substrat und erster Monolage enthält. In der Simulation müssten daher zusätzliche Zustände zwischen erster Monolage und Substrat angenommen werden. Da keine begründete Annahme über die Position der CT-Zustände relativ zum Substrat bzw. den Molekülen der ersten Monolage getroffen werden konnte, wurden für die Anpassung mögliche CT-Zustände und die LUMO-Zustände der ersten Monolage in einer Zustandsverteilung zusammengefasst. Sind CT-Zustände vorhanden und weisen diese von den LUMO-Zuständen abweichende Verteilungsparameter auf, so müssten sich diese zusammen mit den LUMO-Zuständen der ersten Monolage durch eine effektive Verteilung beschreiben lassen, die von der Verteilung der LUMO-Zustände in den weiter vom Substrat entfernten Lagen abweicht. Der Versuch einer exakteren Anpassung, die die Position und Energie der möglicherweise vorhandenen CT-Zustände aufklärt, wäre mit erheblich größeren Rechenaufwand verbunden und würde aufgrund der Auswertung von bei der gleichen Temperatur gemessenen Transienten nicht zwangsweise zu einem eindeutigen Parametersatz führen. Ein tieferer CT-Zustand, der sehr nah am Substrat oder am Molekül lokalisiert wäre, würde beispielsweise einem flacheren CT-Zustand, der sich mehr mittig zwischen Substrat und Molekül befindet, entsprechen. Die CT- und LUMO-Zustände wurden als gaußverteilt angenommen.

In Anlehnung an die Anpassung der SPV-Transienten der Quantenpunktschichten, bei denen für verschiedene Transienten einer Probe außer der Anzahl von Oberflächendefekten die restlichen Parameter konstant angenommen wurden, wurde auch hier die Mehrzahl der Parameter als unabhängig von der Intensität angenommen. Es wurde angenommen, dass verschieden starke Laserintensitäten zu einem verschieden starken Aufladen der Probe führen. Die Aufladung der Probe wird durch die Fermienergie beschrieben. Außerdem führt eine Aufladung der Probe zu einer Änderung der Bandverbiegung. In Konsequenz wurden für alle Transienten verschiedene Werte für die Fermienergie und die Energie der LUMO-Zustände zugelassen. Der energetische Abstand zwischen CT-Zuständen und LUMO-Zuständen wurde für Transienten aller Intensitäten gleich angenommen.

Tabelle 6.1 fasst die in die Simulation eingegangenen Größen und die aus der Anpassung erhaltenen Werte zusammen, die allen Transienten gemeinsam sind. Aus den Anpassungen an die Transienten der Quantenpunkte wurde die Tunnellänge übernommen, während die Elementarzeit neu angepasst wurde. Die Anpassung ergab für die Elementarzeit einen um 3 Größenordnungen größeren Wert von  $10^{-10}$  s, was nicht verwundert, da die Elementarzeit im Falle der in diesem Kapitel untersuchten Molekülschichten sich auf die Zeit bezieht, die der Ladungsträger auf einem Molekül verbringt. Im Fall der Quantenpunkte bezog sich die Elementarzeit auf die Zeit, die der Ladungsträger in einem einzelnen Zustand verbringt. Für den Zwischenmolekülabstand, der in der Simulation dem Abstand zwischen Substrat und erster Moleküllage entspricht, ergab die Anpassung ca. 0,3 nm. Der Molekülradius wurde für alle Moleküle in Anlehnung an ein  $C_{60}$ -Molekül mit 0,55 nm angenommen, da die Dimensionen aller betrachteten Moleküle sich stark ähneln und ohne eine Information über die Orientierung der Moleküle in Bezug auf das Substrat auch keine sinnvolle Annahme über die effektiven Durchmesser der Moleküle treffen lässt. Die Annahme eines kugelförmigen Moleküls ist also nur für das im nächsten Beispiel betrachtete  $C_{60}$ -Molekül exakt, ergibt aber

auch für die anderen betrachteten Moleküle eine gute Näherung, wenn davon ausgegangen wird, dass die Ausrichtung der nicht kugelförmigen Moleküle unregelmäßig ist. Der genaue Durchmesser ist im Rahmen der Simulation auch nicht ausschlaggebend, da er im Gegensatz zum Quantenpunktdurchmesser nicht direkt eine räumliche Zustandsdichte beschreibt, die im Fall der Quantenpunkte die Defektdichte ist. Im Fall der Molekülschichten beeinflusst er, sofern er nicht zu stark variiert, nur leicht das Verhältnis zwischen der Wahrscheinlichkeit des Ladungstransportes über nächste Nachbarn und des Überspringens der nächsten Nachbarn. Da für Moleküldurchmesser im einstelligen Nanometerbereich die Wahrscheinlichkeit des Transportes über nächste Nachbarn bereits die Wahrscheinlichkeit des Überspringens nächster Nachbarn überwiegt, ist die Verallgemeinerung auf kugelförmige Moleküle somit vertretbar.

Die aus der Anpassung erhaltenen Werte für die Energie der Zustände der ersten Monolage Moleküle, der Energie der LUMO-Zustände der weiter entfernten Moleküllagen, sowie die Fermienergie, sind in Abbildung 6.2 aufgetragen. Für die geringste Anregungsintensität liegt die Fermienergie nahe dem Maximum der Energien der Molekülzustände. Etwa die Hälfte der Zustände sind also während der Messung besetzt. Für höhere Anregungsintensitäten ist die Fermienergie deutlich oberhalb der Maxima der Molekülzustände, womit während der Messung nahezu alle Molekülzustände besetzt sind.

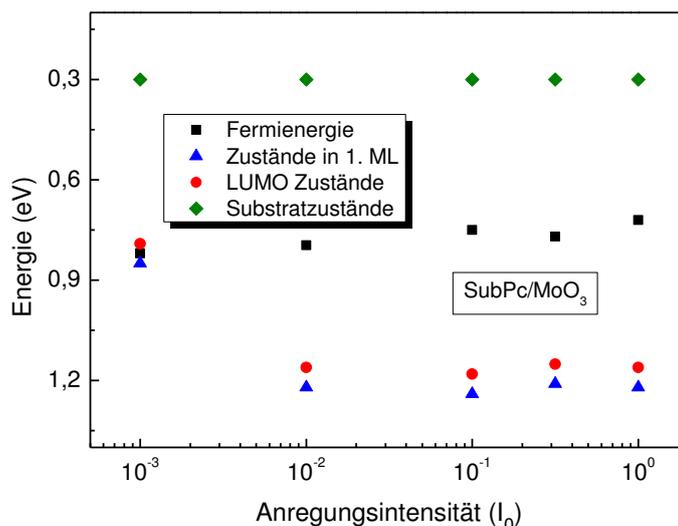


Abbildung 6.2: Relative Lagen von Fermienergie, Energie der Zustände der ersten Lage Moleküle auf dem Substrat und der LUMO-Zustände für SubPc/MoO<sub>3</sub> aufgetragen gegen die Anregungsintensität.

In Abbildung 6.3 sind die energetischen Verteilungen für den Fall der geringsten Anregungsintensität dargestellt. Die Verschiebung der Zustände in der ersten Moleküllage zu den Zuständen der zweiten Moleküllage ist etwa 60 meV. Die Breiten der Verteilungen von Zuständen der ersten Lage und jenen der entfernteren Lagen sind 100 bzw. 170 meV. Die Verteilung der Zustände der ersten Lage wird somit von jener der weiteren Lagen vollständig überdeckt. Daraus folgt, dass aus der Anpassung der transienten SPV-Messungen von

SubPc/MoO<sub>3</sub> die Annahme von CT-Zuständen nicht zwingend notwendig ist; die Transienten also keine klaren Hinweise auf CT-Zustände liefern. Im Fall der Quantenpunkte konnte die Defektverteilung durch Anpassung der Transienten mit hoher Genauigkeit ermittelt werden, da die Löcher für die Rekombination in den delokalisierten Zustand angeregt werden mussten, wofür sie einen Teil der Defektverteilung nutzen, der der Breite selbiger entsprach. Sie nutzten also beinahe den gesamten nicht besetzten Teil der Defektverteilung. Im Fall der SubPc-Moleküle ist für die Rekombination der Weg über die Zustände der ersten Moleküllage wahrscheinlich, wenn auch nicht zwingend notwendig (aufgrund des geringen Abstandes kann es auch zu einem Rekombinationsschritt direkt aus einer weiter entfernten Moleküllage kommen). Zusätzlich erkennt man aus Abbildung 6.3, dass aufgrund der Überlagerung der Zustände der ersten Moleküllage und den LUMO-Zuständen die Elektronen nicht über den gesamten nicht besetzten Bereich der LUMO-Zustände gehen müssen, um zwecks Rekombination in die Zustände der ersten Moleküllage zu gelangen. Die Elektronen werden nur ein Intervall von  $\pm 2k_bT$  um die Fermienergie herum innerhalb der LUMO-Zustände und der Zustände in der ersten Monolage für den Transport nutzen. Daher trifft die Anpassung an die intensitätsabhängigen transienten SPV-Messungen für die LUMO-Zustände nur eine Aussage innerhalb des straffierten Bereiches.

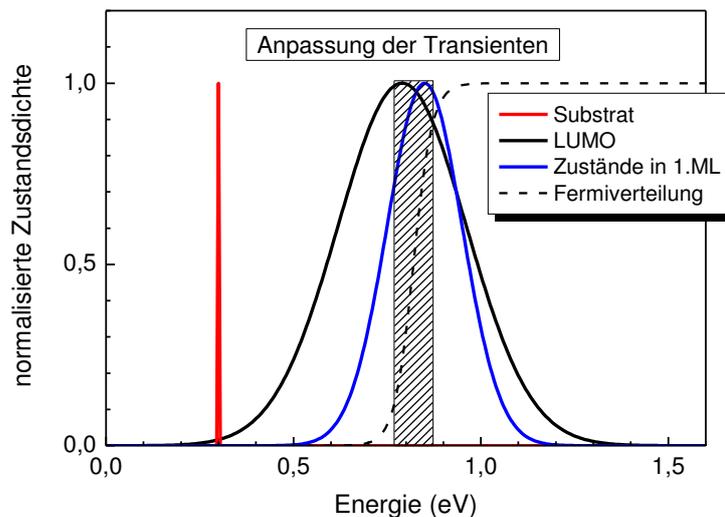


Abbildung 6.3: Aus der Anpassung, des bei geringster Laserintensität an SubPc/MoO<sub>3</sub> gemessenen Transienten, erhaltene Zustandsverteilungen. Der den Ladungstransport hauptsächlich beeinflussende Bereich von Fermienergie  $\pm 2k_bT$  ist straffiert dargestellt.

### 6.1.2. C<sub>60</sub>/MoO<sub>3</sub>-Grenzfläche

Die C<sub>60</sub>/MoO<sub>3</sub>-Grenzfläche wurde ebenfalls mit intensitätsabhängigen, transienten SPV-Messungen untersucht. Abbildung 6.4 zeigt SPV-Transienten für die verschiedenen Laserintensitäten, sowie deren Anpassungen. Mit ansteigender Laserintensität vergrößert sich das SPV-Signal dem Betrag nach bis zu einer Laserintensität von  $0,1 \cdot I_0$ . Anschließend kommt es zu keinem Anwachsen des Signals mehr, da die Probe für höhere Anregungsintensitäten generell mit der maximal möglichen Dichte angeregter Ladungsträger aufgeladen ist. Zwischen dem Transienten bei geringster Anregungsdichte gemessen und den bei höheren Anregungsdichten gemessenen Transienten gibt es bei kurzen Zeiten einen qualitativen Unterschied, der durch die Simulation nicht reproduziert werden konnte. Für alle anderen Transienten gelang die Anpassung der gemessenen Transienten bei kurzen Zeiten unterhalb 400 ns nur qualitativ, so dass zu erwarten ist, dass auch die durch die Anpassung erlangten Werte der Anpassungsparameter nur qualitativ die realen Verteilungen wiedergeben.

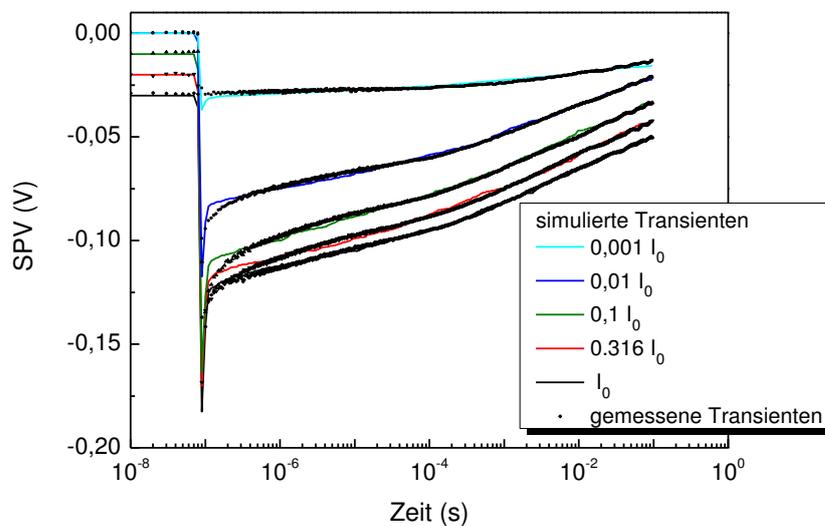


Abbildung 6.4: SPV-Transienten gemessen an C<sub>60</sub>/MoO<sub>3</sub> Proben nach Anregung mit verschiedenen Laserintensitäten.

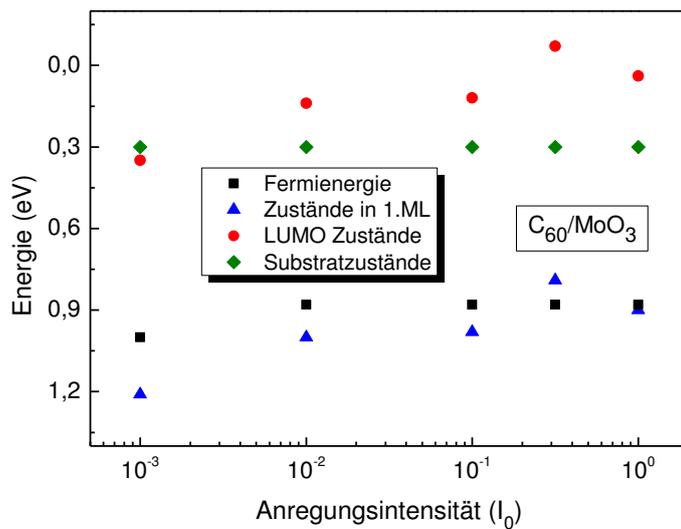


Abbildung 6.5: Relative Lagen von Fermienergie, Energie der Zustände der ersten Lage Moleküle auf dem Substrat, der Substratzustände und der LUMO-Zustände für  $C_{60}/MoO_3$  aufgetragen gegen die Anregungsintensität.

Abbildung 6.5 zeigt die aus der Anpassung hervorgegangenen relativen Niveaus der LUMO-Zustände, der Zuständen der ersten Moleküllage, der Substratzustände und der Fermienergie. Mit zunehmender Anregungsintensität steigt die Energie der LUMO-Zustände relativ zu der Energie der Substratzustände an, was der zu erwartenden Zunahme der Abflachung der Bandverbiegung mit zunehmender Generationsrate entspricht.

Für die geringste Anregungsintensität liegen Substrat- und LUMO-Zustände auf etwa demselben Niveau, wodurch bereits von der Hälfte der LUMO-Zustände für den Rekombinationsschritt keine Energie aufgebracht werden muss und der Rekombinationsschritt nur durch den Abstand zum Substrat gehemmt wird. Für höhere Anregungsenergien vergrößert sich der Anteil an LUMO-Zuständen, die einen energetisch ungehemmten Rekombinationsschritt erlauben, weiter. Die Fermienergie ist für alle Anregungsintensitäten nahe dem Niveau der Zustände der ersten Moleküllage. Abbildung 6.6 zeigt die aus der Anpassung des bei geringster Anregungsintensität gemessenen Transienten erhaltenen Zustandsverteilungen. Die Zustände der ersten Moleküllage werden, verglichen mit der Anpassung an SubPc, mit 420 meV vergleichsweise breit angenommen, was auch für die LUMO-Zustände mit einer Breite von 250 meV gilt. Die Fermienergie liegt, wie auch für SubPc, nahe dem Maximum der Zustände der ersten Moleküllage; liegt allerdings, im Gegensatz zu SubPc, praktisch unterhalb den LUMO-Zuständen. Die Fermienergie beschreibt in der Simulation die Besetzung der Zustände vor Anregung des simulierten Elektrons. Somit bedeutet die Lage der Fermienergie relativ zu den LUMO-Zuständen, dass die LUMO-Zustände, im Gegensatz zu SubPc, auch bei

wiederholender Messung zum Zeitpunkt der Anregung praktisch bereits wieder vollständig entladen sind.

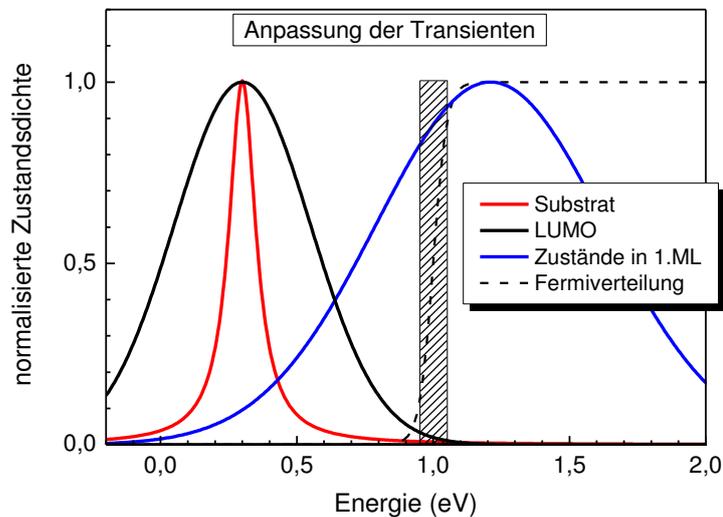


Abbildung 6.6: Aus der Anpassung, des bei geringster Laserintensität an  $C_{60}/MoO_3$  gemessenen Transienten, erhaltene Zustandsverteilungen.

		SubPc	$C_{60}$
inverse Tunnellänge	$nm^{-1}$	0,67	
Molekül-Substrat-Abstand	nm	0,32	0,33
Molekülradius	nm	0,55	
relative Permittivität		3,9	3,2
Verteilungsbreite	eV		
LUMO-Zustände		0,17	0,25
Zustände in 1.ML		0,1	0,42
Substratzustände		0,001	0,06
Maxima Verteilungen	eV		
LUMO-Zustände		0,79	0,35
Zustände in 1.ML		0,85	1,2
Substratzustände		0,3	
Fermienergie	eV	0,82	1,0
Elementarzeit	s	1,0E-10	

Tabelle 6.1: Aus den Anpassungen der an SubPc/ $MoO_3$  und  $C_{60}/MoO_3$  gemessenen Transienten, erhaltene Werte der Parameter.

Die Werte aller Simulationsparameter sind gemeinsam mit den Werten für die Anpassung der SubPc-Transienten in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Sowohl für SubPc als auch für C<sub>60</sub> wurde für die Anpassung eine Elementarzeit von 0,1 ns ermittelt. Für den Abstand zwischen Molekül und Substrat wurden ebenfalls vergleichbare Abstände von etwa einer Bindungslänge ermittelt.

## 6.2. Spektrale SPV-Messungen an hybriden Systemen

In diesem Paragraphen werden spektrale SPV-Messungen ausgewertet, und es wird veranschaulicht, welche zusätzlichen Informationen die spektrale SPV-Messung erbringt. Es soll getestet werden, ob die Anpassung an spektrale SPV-Messungen ein zu den Anpassungen an transiente SPV-Messungen äquivalentes Ergebnis erbringt. Hierzu wird das gleiche Modell verwendet, welches zuvor zur Simulation der transienten SPV-Messungen verwendet wurde. Das Modell wurde in der in Kapitel 4.4. beschriebenen Weise in eine Simulation integriert.

Zusätzlich, zu den transienten SPV-Messungen, wurden an den im vorherigen Paragraphen besprochenen Proben spektralaufgelöste modulierte SPV-Messungen durchgeführt.

### 6.2.1. SubPc/MoO<sub>3</sub>-Grenzfläche

Abbildung 6.7 zeigt das in Phase befindliche X- und das 90 ° phasenverschobene Y-Signal der modulierten SPV-Messung der SubPc/MoO<sub>3</sub>-Probe. Das negative X-Signal zeigt an, dass die modulierte Ladungstrennung in der Weise geschieht, dass die Elektronen in Richtung Oberfläche und die Löcher in Richtung Substrat getrennt werden. Zusätzlich ist der die Probe anregende Photonenfluss aufgetragen. Da die Probe mit einer Halogenlampe angeregt wurde, ist die Lichtintensität für Photonenenergien größer 1,2 eV abfallend und ist im Bereich des Maximums des SPV-Signals bei 2,2 eV in etwa eine Größenordnung geringer als bei Einsetzen des HOMO-LUMO-Signals bei etwa 1,6 eV.

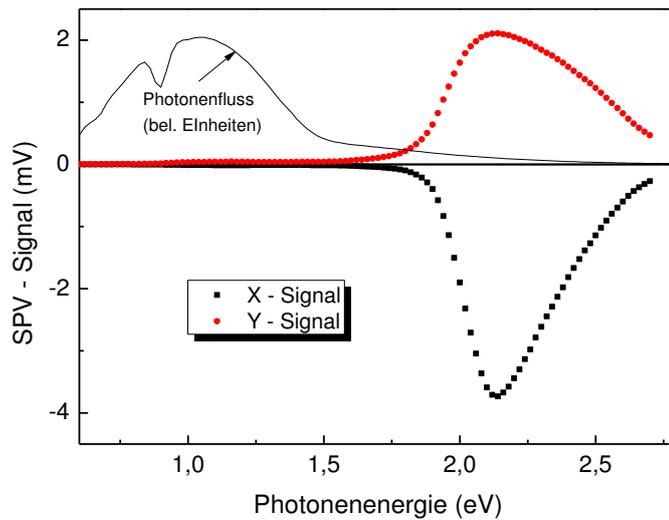


Abbildung 6.7: Inphase (X) und 90 ° phasenverschobenes (Y) Signal der modulierten SPV-Messung an einer SubPc/MoO<sub>3</sub>-Probe.

Somit ist die Messung im Bereich des Einsetzens des Signals empfindlicher, da die höhere Lichtintensität, im Vergleich zum Bereich des SPV-Signalmaximums, zu einer größeren Anregungswahrscheinlichkeit führt. Das Signalverhältnis zwischen verschiedenen Punkten des Spektrums ist also im Allgemeinen nicht proportional der Absorption.

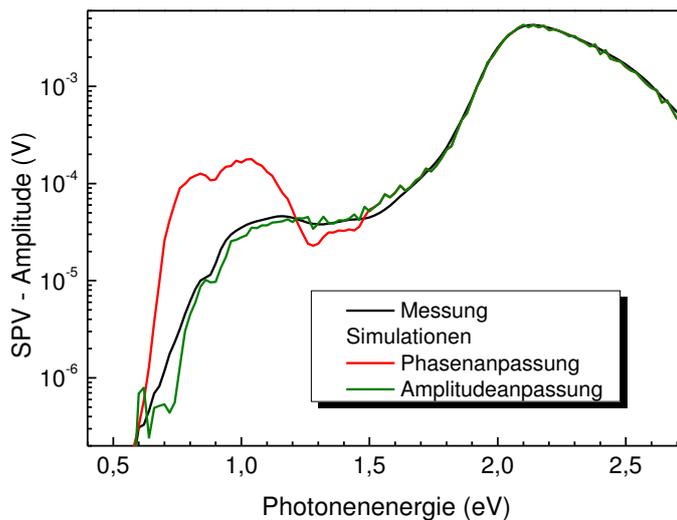


Abbildung 6.8: Gemessene und simulierte Spektren der SPV-Amplitude einer SubPc/MoO<sub>3</sub>-Probe.

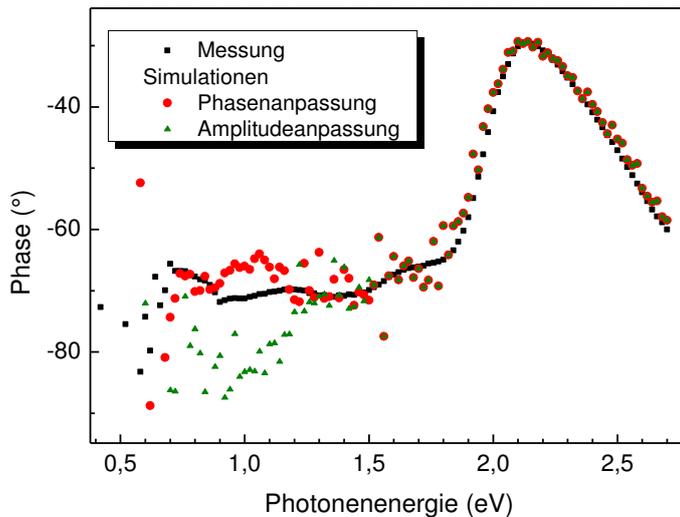


Abbildung 6.9: Gemessene und simulierte Phasen von SPV-Spektren einer SubPc/MoO<sub>3</sub>-Probe.

Abbildung 6.8 zeigt das gemessene Amplitudenspektrum der SubPc/MoO<sub>3</sub>-Probe, sowie zwei simulierte Spektren. Die logarithmische Auftragung zeigt für das gemessene Spektrum ein Einsetzen des Signals bei 0,6 eV. Das Messsignal erreicht bei etwa 1 eV einen Sattelpunkt, sowie bei etwa 2 eV sein Maximum. Das Signal ist im Maximum etwa 100 mal stärker als im Sattelpunkt. Das sehr kleine Signal im Bereich des Sattelpunktes, welches mehr als ein eV vor dem zum Maximum führenden Anstieg einsetzt, deutet auf Zustände hin, die sich entweder etwa 1 eV von den HOMO oder LUMO-Zuständen entfernt innerhalb der HOMO-LUMO-Lücke befinden, oder auf ein Paar von CT-Zuständen, die ihrerseits zu einer reduzierten Bandlücke führen. Bereits bei der Auswertung der transienten SPV-Messungen der Probe hatte es keinen klaren Hinweis auf CT-Zustände zwischen Fermienergie und LUMO Zuständen gegeben. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die CT-Zustände zwischen HOMO-Zuständen und Fermienergie liegen.

Abbildung 6.9 zeigt die gemessene Phase, sowie die Phase der simulierten Messungen. Der Vergleich mit Abbildung 6.8 zeigt, dass mit ansteigender/abfallender Intensität der SPV-Amplitude die Werte der Phase gegen 0°/90° streben. Der Grund ist, dass mit steigender SPV-Amplitude die Aufladung der Probe zunimmt und tiefere, den Transport behindernde Zustände, gesättigt werden. In Folge dessen läuft der modulierte Ladungstransport schneller, womit die Rekombination nach kürzeren Zeiten passiert und somit die Signalphase Werte näher 0° annimmt.

Die Phase zeigt im Bereich des Sattelpunktes um 1 eV Werte die im Vergleich zum restlichen Spektrum vergleichsweise langsam sind. Die Phase besitzt im gesamten Spektrum Werte zwischen 0° und 90°, was bedeutet, dass es keinen Vorzeichenwechsel gibt. Somit geschieht im Bereich des Sattelpunktes die Ladungstrennung in die gleiche Richtung wie im restlichen

Spektrum. Würde ein CT-Zustand nun 1 eV näher an der Fermienergie liegen als die LUMO-Zustände, wäre dies ein tiefer Defekt, aus dem der Ladungsträger durch bei der bei Raumtemperatur durchgeführten Messung nicht mehr thermisch in die LUMO-Zustände angeregt werden könnte. Ein Signal würde also nur durch die räumliche Trennung des Loches in das Substrat möglich sein. Das Elektron würde sich dann etwa im Abstand einer Bindungslänge zum Loch befinden, was zu einem erheblich schnelleren Signal führen würde. Ähnliches gilt für den Fall der reduzierten Bandlücke. Hier würden beide Ladungsträger für eine unbestimmte (da von der nicht bekannten Tiefe des angenommenen Zustandes abhängigen) Zeit am gleichen Ort gefangen sein, was zu einer noch schnelleren Rekombination und zu einer gegen null gehenden Phase führen würde. Zusätzlich würden die Ladungsträger während ihrer Zeit in den die reduzierte Bandlücke erzeugenden CT-Zuständen aufgrund des gleichen Ortes beider kein Signal erzeugen. Man kann also festhalten, dass CT-Zustände nahe der LUMO-Zustände zu einer Beeinflussung des Transportes der Elektronen führen würden. Die CT-Zustände würden im Bereich des Sattelpunktes zu einer Phase führen, die einen schnelleren Prozess anzeigen würde als dies für die SPV-Signalamplitude im Vergleich mit dem restlichen Spektrum der Fall wäre, da diese CT-Zustände in Bereichen des Spektrums mit höherer Signalamplitude aufgrund der höheren Aufladung wenigstens teilweise gesättigt wären. Mit zunehmender Sättigung der CT-Zustände würde dann bei gleicher Signalamplitude ein langsames SPV-Signal gemessen werden (Werte der Phase näher an  $90^\circ$ ). Somit kann also einfach durch Vergleich der Amplituden-Phasen-Wertepaare erkannt werden, ob im Bereich der Transportzustände CT-Zustände vorliegen.

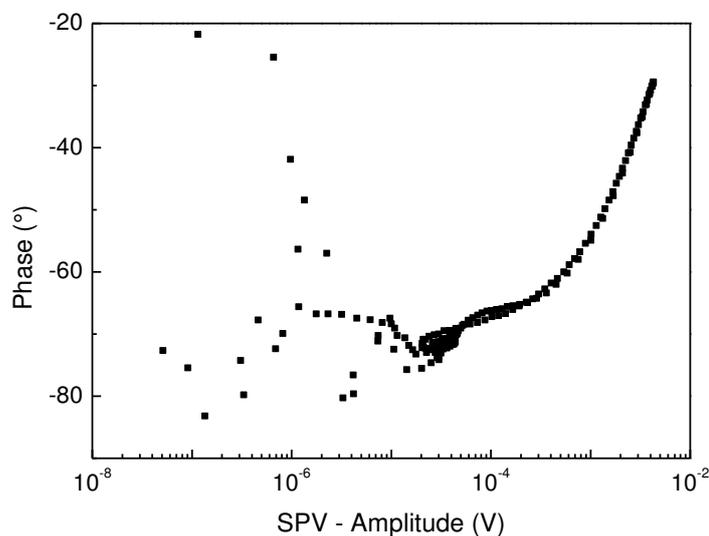


Abbildung 6.10: Phasen-Amplituden-Abhängigkeiten für SubPc/MoO<sub>3</sub> und C<sub>60</sub>/MoO<sub>3</sub>.

Für einen einfachen Vergleich der Amplituden-Phasen-Wertepaare sind in Abbildung 6.10 für die SubPc/MoO<sub>3</sub>-Probe die Amplitudenwerte (R) logarithmisch gegen die Werte der Phase ( $\Phi$ ) aufgetragen. Der Vergleich mit Abbildung 6.8 zeigt, dass die R- $\Phi$ -Abhängigkeit im gesamten Spektrum quasi unabhängig von der Photonenenergie ist. Unter Berücksichtigung der Vorüberlegungen kann somit gefolgert werden, dass die Ursache des Signals im Bereich des Sattelpunktes CT-Zustände unterhalb der Fermienergie sind und keine CT-Zustände, die

den Transport der Elektronen beeinflussen. Somit also keine Zustände zwischen Fermienergie und LUMO-Zuständen liegen. Die Abweichungen im monotonen Verlauf der R- $\Phi$ -Abhängigkeit im Bereich kleiner R-Signale zwischen  $1 \cdot 10^{-5}$  und  $1 \cdot 10^{-4}$  mV sind auf die in der Beschreibung der Phase erwähnten Prozesse zurück zu führen.

Bei der Anpassung der Spektren muss, neben der Variation der Parameter, die auch bei der Anpassung der transienten Messungen berücksichtigt werden müssen, zusätzlich auch die Generationsrate variiert werden, um das Absorptionsverhalten und die Aufladung der Probe zu berücksichtigen. Da die Rechenzeit eines einzelnen Spektrum bereits mindestens im Minutenbereich liegt, war keine Anpassung, wie zuvor für die transienten Messungen durchgeführt, möglich. Stattdessen wurden die Parametersätze händisch bis zum Erreichen einer qualitativen Übereinstimmung von Messung und Simulation variiert. Für einen gewählten Parametersatz wurde dann durch das Simulationsprogramm nacheinander für jeden Punkt des simulierten Spektrums die Generationsrate in der Art variiert, dass eine möglichst gute Übereinstimmung zwischen Phase der Messung und Phase der Simulation erreicht wurde. Im Anschluss kann durch Vergleich der normierten Amplitudenspektren der Messung und der Simulation oder durch Vergleich der Amplituden-Phasen-Abhängigkeiten beurteilt werden, ob der gewählte Parametersatz die Messung beschreiben kann. Dies ist dann der Fall, wenn die normierten Amplitudenspektren, bzw. die Amplituden-Phasen-Abhängigkeiten, übereinstimmen. Der Grund ist, dass die Abhängigkeit zwischen Amplitude, Phase und Anregungsenergie zusammen mit der Abhängigkeit zwischen Photonenenergie und Vorzeichen des Inphasensignals die gesamte Messung charakterisiert. Das Vorzeichen des Inphasensignals ist im Rahmen der Simulation allerdings nicht von Belangen, sofern es sich nicht innerhalb des Spektrums ändert, da es für die Simulation unerheblich ist, ob Elektronen oder Löcher simuliert werden. Die Abhängigkeit zwischen Phase und Photonenenergie wird durch die Simulation unabhängig vom Parametersatz angepasst und ist somit, für eine genügend große Anzahl Samples und eine prinzipielle Beschreibbarkeit der Messung seitens des verwendeten Modells, immer hinreichend erfüllt. Somit muss lediglich noch die Amplitude mit der Photonenenergie oder der Phase in Relation gesetzt werden. Das in Abbildung 6.8 mit Phasenanpassung titulierte Amplitudenspektrum zeigt das simulierte Spektrum, für dessen Parametersatz die beste Übereinstimmung mit dem gemessenen Spektrum erreicht wurde. Ab einer Photonenenergie von 1,5 eV zeigt es bis zum Ende des Spektrums eine gute Übereinstimmung mit der Messung. Für kleinere Photonenenergien besteht keine Übereinstimmung der Spektren. In Abbildung 6.9 ist die zugehörige simulierte Phase dargestellt. Es ist zu erkennen, dass simulierte und gemessene Phase im Bereich von etwa 0,8 eV bis 1,2 eV deutlich voneinander abweichen. In diesem Bereich beschreibt das Modell die Messung nicht hinreichend. Mögliche Gründe hierfür sind eine unzureichende Beschreibung der Verteilung der Transportzustände, eine Entladung der Probe, sowie eine Auffüllung von tiefen Defektzuständen oder Rekombinationszentren. Die Entladung kann durch eine vorherige Aufladung der Probe durch Bestrahlung während des Einbaus der Probe in die Messapparatur passieren. Diese, in der Probe verbliebene Aufladung, baut sich dann zu Beginn der Messung ab, was zu einem Signal führen kann, ohne dass die Probe beleuchtet wird. In diesem Fall würde die Phase einen sich mit der Zeit verlangsamenden Prozess zeigen, der mit einer sich verringernden Amplitude einhergeht. Dieser Effekt ist am schwächsten und für die meisten Proben völlig zu vernachlässigen. Die Messung zeigt keine

Anhaltspunkte für diesen Effekt. Verunreinigungen der SubPc-Schicht können als Rekombinationszentren wirken. Die Rekombinationszentren stellen mit einer von Abstand ihres Energieniveaus zur Fermienergie abhängigen Rate Löcher zur Verfügung. Ist die Generationsrate freier Ladungsträger durch Photoanregung klein gegen die Rate der durch Rekombinationszentren zur Verfügung gestellten Löcher, werden die in die SubPc-Schicht getrennten Löcher mit großer Wahrscheinlichkeit mit einem dieser Löcher rekombinieren, was zu einem schnellen Signal führt, da die Elektronen nicht erst zu den Löchern im Substrat gelangen müssen um zu rekombinieren. Erhöht sich die Generationsrate photogenerierter Ladungsträger, werden die Löcher zunehmend abgesättigt. Infolge dessen werden die Elektronen vermehrt erst am Substrat rekombinieren, was die Rekombinationsgeschwindigkeit reduziert. Gleichzeitig steigt die Amplitude aufgrund der größeren Anzahl photogenerierter Ladungsträger in der Probe. Rekombination an Rekombinationszentren zeichnet sich also durch eine ansteigende Amplitude bei gleichzeitig fallender Rekombinationsgeschwindigkeit innerhalb des Defektbereiches ab. Daher deutet der Bereich zwischen 0,7 – 0,9 eV auf Rekombination an Defektzentren hin. Im simulierten Spektrum gleicht das Anpassungsprogramm die schnellen Effekte durch eine höhere Generationsrate am Anfang des Spektrums aus, da im Modell eine stärkere Aufladung zu einer schnelleren Phase führt. Infolge der höheren Generationsrate ist das simulierte SPV-Signal in diesem Bereich zu hoch. Nach der starken Verlangsamung der Phase zwischen 0,7 und 0,9 eV steigt die Geschwindigkeit der Phase in der Messung ab 0,9 eV an, bevor sie sich ab 1,2 eV wieder verlangsamt. Ab 1,2 eV stimmen die Phasen der Simulation und der Messung überein. Jedoch führt die Phase in der Simulation zu einer, im Vergleich zu der Messung, zu geringen Amplitude. Die Ursache ist, wie bereits zuvor, der zusätzliche Beitrag des fallenden Signals zu Geschwindigkeit der Phase. Dass die Signalverringerng nicht etwa auf Defekte zurückzuführen ist, erkennt man leicht an der Anpassung der Amplitude.

Das zweite, mit Amplitudenanpassung betitelte Spektrum in Abbildung 6.8, wurde auf Grundlage des phasenangepassten Spektrums angepasst. Aus der Phasenanpassung ist die maximale simulierte Amplitude des Spektrums bekannt, für deren Photonenenergie sowohl die Amplitude, als auch die Phase im Trend des jeweiligen Spektrums liegen. Mit diesem Wert kann für jeden Punkt des simulierten Spektrums durch Normierung der zu erwartende Wert der Amplitude berechnet werden. Im Anschluss wird als Bezugsgröße für die Anpassung das so erhaltene Amplitudenspektrum genutzt. Als Anpassungsergebnis erhält man dann das Phasenspektrum. Das Referenzamplitudenspektrum ist also das mit einer Konstante gewichtete gemessene Amplitudenspektrum. Das mit Amplitudenanpassung bezeichnete Spektrum zeigt somit, wie gut durch Variation der Generationsrate das gemessene Amplitudenspektrum angepasst werden konnte. In Abbildung 6.8 ist zu erkennen, dass dies über etwa 3 Größenordnungen möglich war. Das erhaltene Phasenspektrum ist in Abbildung 6.9 mit Amplitudenanpassung bezeichnet. Es ist zu erkennen, dass zur Simulation des Spektrums unter Annahme des Modells die Generationsrate so geregelt werden muss, dass die Phase zu Beginn des Spektrums langsam ansteigt. Die aus der Amplitudenanpassung bestimmte Phase erreicht bei etwa 1,2 eV die gemessene Phase und ist bis zum Ende des Spektrums mit der gemessenen Phase identisch. Somit beschreibt das Modell die Messung ab 1,2 eV, während vor 1,2 eV nicht durch das Modell berücksichtigte Effekte auftreten.

Um die langsamere Phase einzustellen, reduziert das Anpassungsprogramm die Generationsrate. Dennoch kann die simulierte Phase nicht an die gemessene angepasst werden. Die Ursache liegt in der Entladung der simulierten Probe. Auch eine sich stetig verringernde Generationsrate kann zu einer gleichbleibenden Phase führen, da das abfallende, nicht modulierte (absolute) Signal ebenfalls zu einem modulierten Signal führt. Dies ist identisch mit der zuvor beschriebenen Entladung der Probe zu Beginn der Messung.

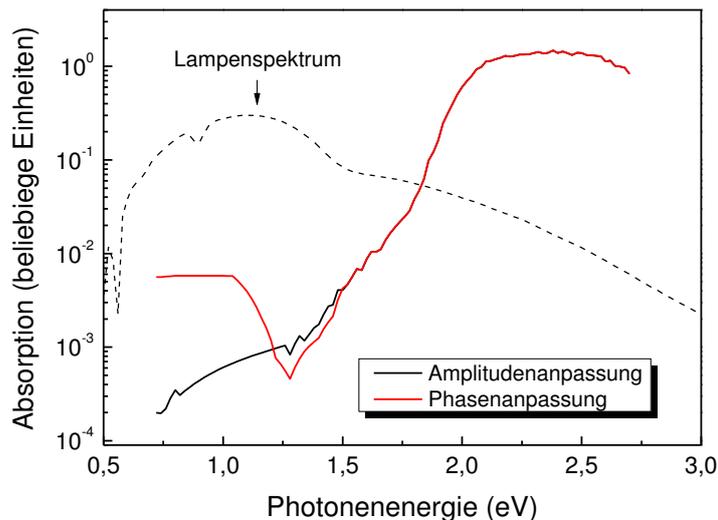


Abbildung 6.11: Aus den Anpassungen erhaltene Absorptionsspektren. Die Absorptionsspektren weichen von gemessenen Absorptionsspektren ab, da die Simulation Absorption durch einen bereits angeregten Ladungsträger vernachlässigt.

Die Generationsrate ist das Produkt aus Anregungsintensität und Absorption. Das Lampenspektrum, welches der Anregungsintensität entspricht, wurde gemessen und ist in Abbildung 6.11 zusammen mit den berechneten Absorptionsspektren aufgetragen. Es ist nicht zu erwarten, dass die aus der Simulation erhaltenen Absorptionsspektren quantitativ gemessenen Absorptionsspektrum entsprechen, da in der Simulation die erneute Anregung bereits angeregter Ladungsträger vernachlässigt wird. Für Photonenenergien für die die gemessene Phase und die simulierte Phase der Amplitudenanpassung übereinstimmen, sind die Absorptionsspektren erwartungsgemäß gleich, während im Bereich in dem die Simulation die Messung nur unzureichend beschreibt sich die Spektren unterscheiden.

Abbildung 6.12 zeigt die aus der Anpassung der spektralen Messung gewonnenen Verteilungen der LUMO- und der Substratzustände. Die Lage der Fermienergie deutet eine Besetzung der Ausläufer der LUMO-Zustände an. Für den Rekombinationsschritt müssen die Elektronen im Mittel eine Energie von 500 meV aufbringen.

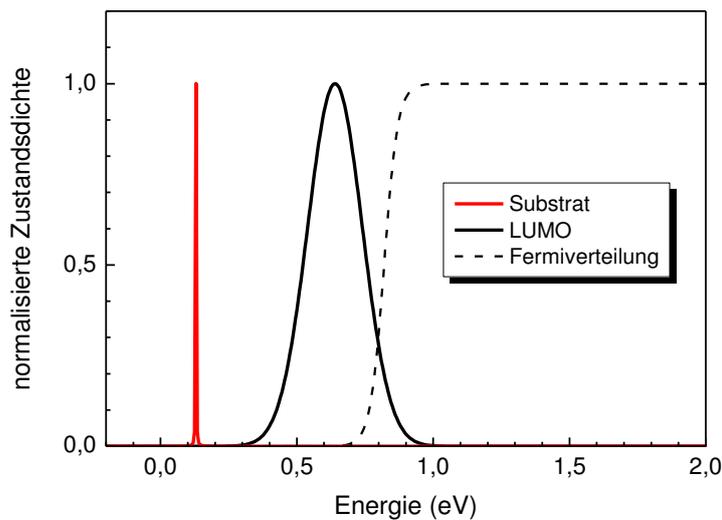


Abbildung 6.12: Aus der Anpassung der in Abbildung 6.8 dargestellten modulierten spektralen SPV-Messung an SubPc/MoO<sub>3</sub> gewonnene Verteilungen der Substrat- und LUMO-Zustände, sowie Lage der Fermienergie.

### 6.2.2. C<sub>60</sub>/MoO<sub>3</sub>-Grenzfläche

Abbildung 6.13 zeigt das gemessene Amplitudenspektrum einer C<sub>60</sub>/MoO<sub>3</sub>-Probe, sowie ein simuliertes Amplitudenspektrum. Die Spektren sind durch das Einsetzen des SPV-Signals bei einer Photonenenergie von 1,7 eV und ein Maximum bei 2,7 eV charakterisiert. Für die Simulation wurde sowohl Parametersätze ausprobiert bei denen die erste Lage Molekülzustände mit den Folgelagen identische Verteilungsparameter besaß, als auch solche mit abweichenden Verteilungsparametern der ersten Moleküllage. Dem negativen in Phase gemessenen SPV-Signal (s. Abbildung 6.23) kann entnommen werden, dass die Elektronen zur Oberfläche hin getrennt werden. Der Annahme einer an der Grenzfläche zwischen Substrat und erster Moleküllage erfolgenden Ladungstrennung folgend, wurde für das Modell daher angenommen, dass die Löcher auf dem Substrat gefangen werden.

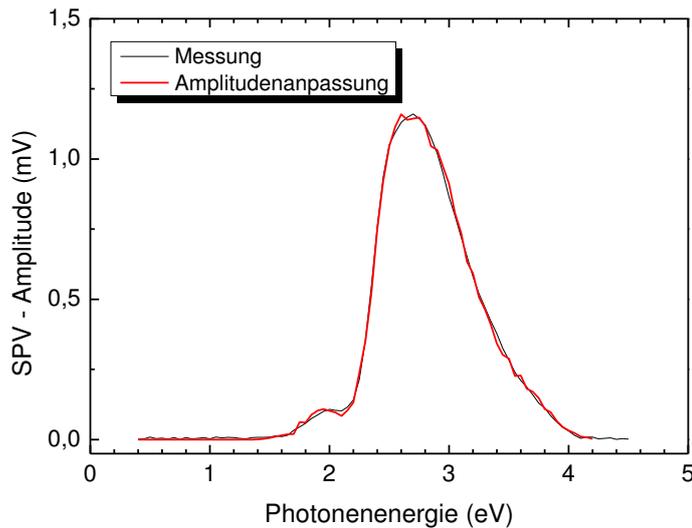


Abbildung 6.13: Gemessenes und simuliertes Amplitudenspektrum einer  $C_{60}/MoO_3$ -Probe.

Abbildung 6.14 stellt die gemessene und die aus der Amplitudenanpassung gewonnene Signalphase dar. Für Photonenergien oberhalb 2,2 eV stimmen beide Phasen überein, während die Phasen für kleinere Photonenergien voneinander abweichen. Damit beschreiben die Modellannahmen unterhalb 2,2 eV die Probe unzureichend. Dennoch stimmen beide Phasen qualitativ dahingehend überein, dass beide zwischen Photonenergien von 1,8 und 2,2 eV, unabhängig von der Signalstärke, konstant sind.

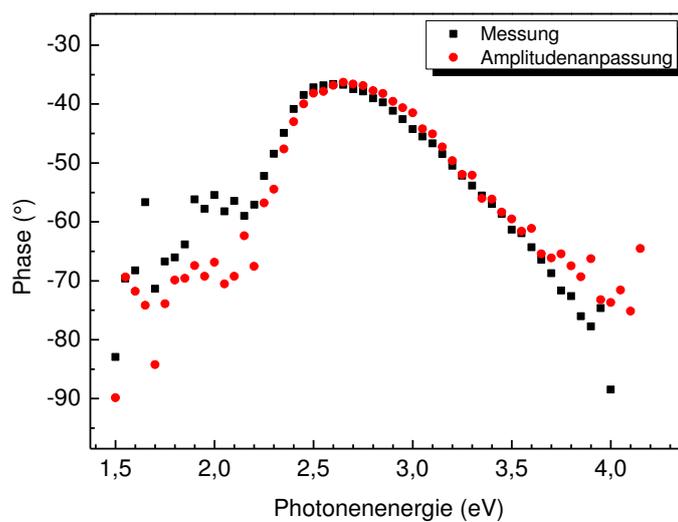


Abbildung 6.14: Gemessene und simulierte Phasen einer  $C_{60}/MoO_3$ -Probe.

Abbildung 6.15 zeigt die R- $\Phi$ -Abhängigkeit des Spektrums der C<sub>60</sub>/MoO<sub>3</sub> Probe, welche bei gleicher Amplitude im Bereich kleiner Anregungsenergien Phasenwerte deutlich näher an 0° besitzt als im Bereich großer Anregungsenergien. Bei einer geringeren Sättigung tiefer (potentieller CT-Zustände) zu Beginn der Messung ist die Rekombination bei gleicher Amplitude also schneller als bei einer höheren Sättigung zu Ende der Messung.

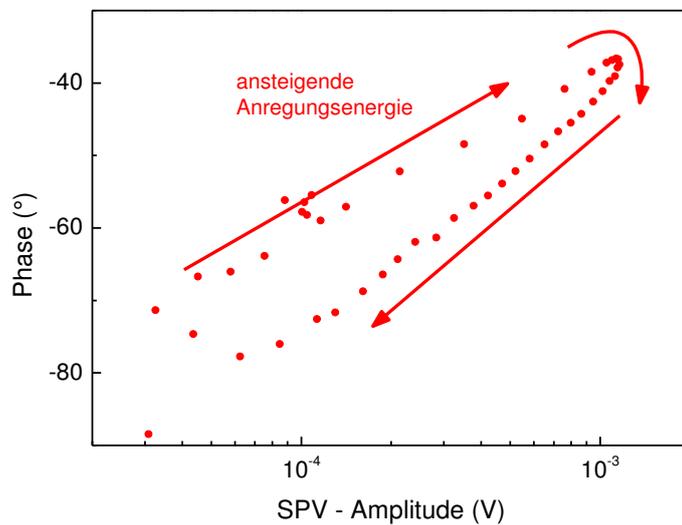


Abbildung 6.15: R- $\Phi$ -Abhängigkeit des Spektrums der C<sub>60</sub>/MoO<sub>3</sub> Probe.

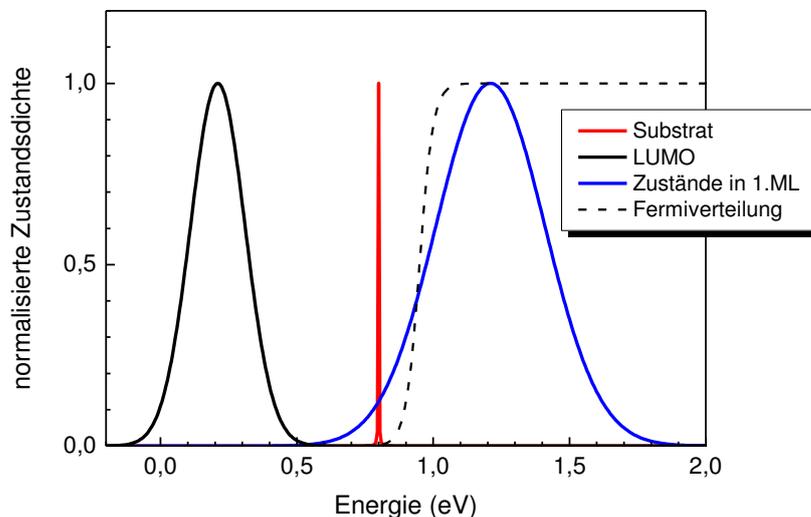


Abbildung 6.16: Aus der Anpassung der in Abbildung 6.13 dargestellten modulierten spektralen SPV-Messung an C<sub>60</sub>/MoO<sub>3</sub> gewonnene Verteilungen der Substrat- und Molekülzustände, sowie Lage der Fermienergie. Die Verteilung der Molekülzustände der ersten Lage wurde abweichend von jener der folgenden Lagen angenommen.

Für die Anpassung, die zu der geringsten Abweichung zwischen gemessenen und simulierten Phasensignal geführt hat, wurden die in Abbildung 6.16 dargestellten Verteilungsparameter angenommen, wobei die erste Lage Molekülzustände mit abweichenden

Verteilungsparametern angenommen wurde. Die Fermienergie liegt ca. 700 meV unter dem Maximum der LUMO-Zustände in der Verteilung der Zustände der ersten Moleküllage. Die Verteilung der LUMO-Zustände liegt energetisch oberhalb jener der Substratzustände.

### 6.2.3. C<sub>60</sub>/AZO- und C<sub>60</sub>/ITO-Grenzfläche

Im Weiteren wurde versucht, modulierte SPV-Messungen an C<sub>60</sub>-Lagen, abgeschieden auf AZO bzw. ITO, anzupassen. Die in Phase und 90 ° phasenverschobenen gemessenen Signale dieser Proben sind in der Zusammenfassung in Abbildung 6.23 dargestellt. Den Spektren kann entnommen werden, dass im Bereich von Photonenenergien größer 1,5 eV die Elektronen in der Probe abgeschieden auf AZO zum Substrat getrennt werden, während sie bei der Probe auf ITO zur Oberfläche hin getrennt werden. Unterhalb einer Photonenenergie von 1,5 eV geschieht die Elektronentrennung bei AZO ebenfalls in Richtung Substrat, während bei ITO in diesem Bereich zwei zu einer einander entgegengesetzten Ladungstrennung führenden Prozesse ablaufen. Unter der Annahme, dass die Ladungstrennung an der Grenzfläche zwischen Substrat und erster Monolage geschieht, müssen also sowohl Elektronen als auch Löcher auf dem ITO-Substrat eingefangen werden. Eine direkte Beschreibung mit dem genutzten Modell ist somit für C<sub>60</sub> abgeschieden auf ITO nicht möglich.

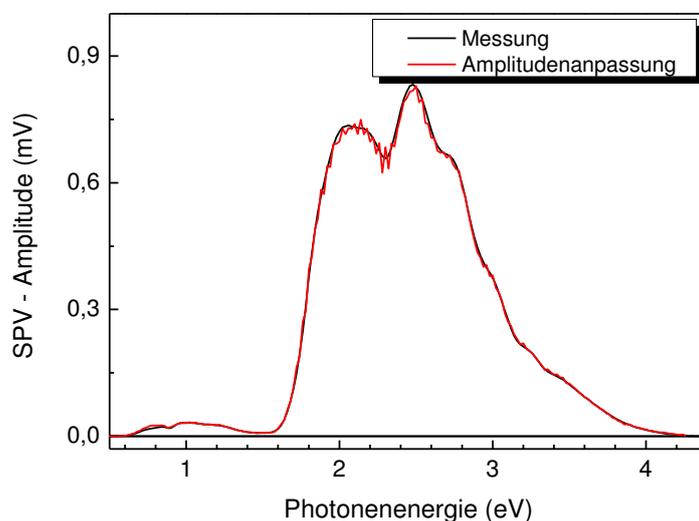


Abbildung 6.17: Gemessenes und simuliertes Amplitudenspektrum einer C<sub>60</sub>/AZO-Probe.

Abbildung 6.17 zeigt das gemessene und das simulierte Amplitudenspektrum der modulierten SPV-Messung an C<sub>60</sub>/AZO. Das SPV-Signal setzt bei 0,6 eV ein und erreicht sein Maximum bei 2,5 eV. Die gemessene Phase in Abbildung 6.18 zeigt vom Einsetzen des Signals bis zum Erreichen des Signalanstiegs bei 1,6 eV tendenziell eine Verlangsamung der zum Signal führenden Prozesse. Diese Tendenz wird von der Abhängigkeit der Phase von der

Dichte der angeregten Ladungsträger überlagert. Eine Erhöhung der Dichte angeregter Ladungsträger führt zu einer Verringerung der mittleren Lebensdauer der Ladungsträger und infolge dessen zu einer Verschiebung der Phasenwerte in Richtung  $0^\circ$ , wenn die Phase vorher bereits Werte kleiner  $90^\circ$  besaß.

Die Übereinstimmung der gemessenen Phase und der aus der Amplitudenanpassung gewonnenen simulierten Phase in Abbildung 6.18 zeigt, dass die Modellparameter die Messung zwischen 1,6 und 3,6 eV beschreiben können.

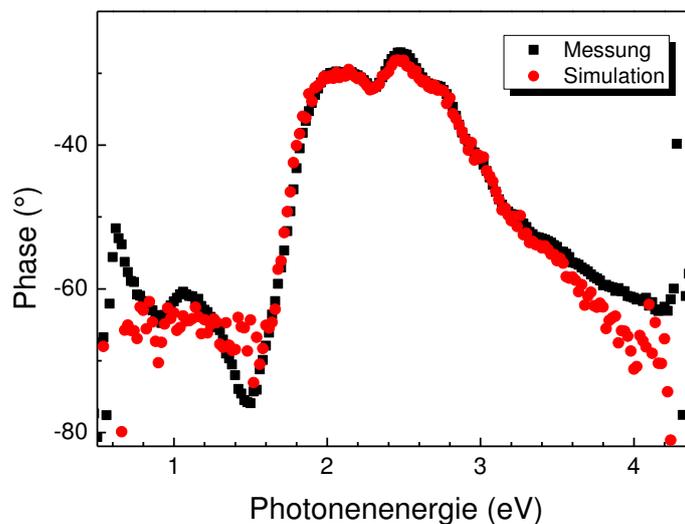


Abbildung 6.18: Gemessene und simulierte Phasen einer  $C_{60}/AZO$ -Probe.

Abbildung 6.19 zeigt die aus der Anpassung des Spektrums erhaltenen Verteilungen der CT- und HOMO, sowie der Substratzustände, als auch die Fermiverteilung. Die Fermienergie und die Substratzustände besitzen für die angenommenen Parameter die gleiche Energie. Die Fermienergie liegt in den CT-Zuständen, während die Verteilung der HOMO-Zustände vollständig unter der Fermienergie liegt, womit die HOMO-Zustände vollständig für den Transport der Löcher zur Verfügung stehen. Die Maxima von HOMO- und CT-Zuständen liegen 1 eV auseinander, was dem energetischen Abstand des Einsetzens des Signals im Defektbereich des Amplitudenspektrums vom Einsetzen des HOMO-LUMO-Bereich entspricht.

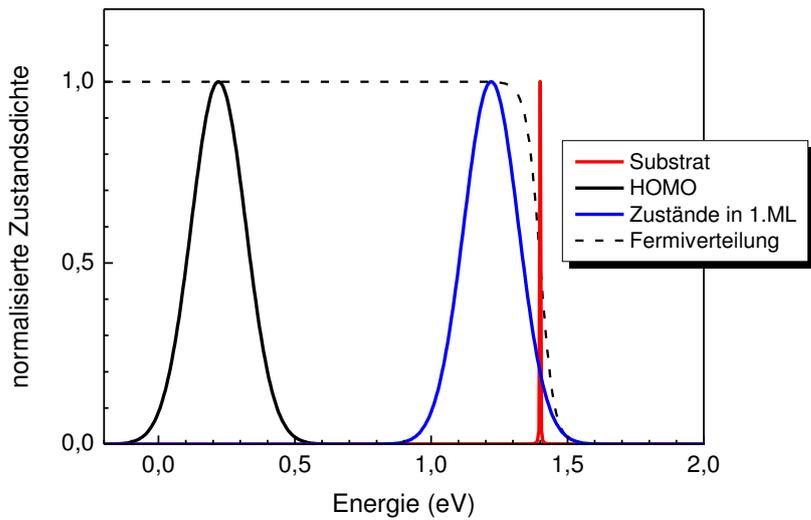


Abbildung 6.19: Aus der Anpassung der Phase einer modulierten SPV-Messung an  $C_{60}/AZO$  erhaltene Verteilungen der CT-, HOMO und Substratzustände, sowie die Fermiverteilung.

In Abbildung 6.20 sind das an einer  $C_{60}/ITO$ -Probe gemessene Amplitudenspektrum sowie ein simuliertes Spektrum aufgetragen. Das gemessene Spektrum zeigt einen qualitativ ähnlichen Verlauf zu jenem der  $C_{60}/AZO$ -Probe. Im Folgenden wurde nun versucht, den Teil des Signals zu simulieren, der durch die Bewegung der Elektronen durch die  $C_{60}$ -Schicht erzeugt wird. Da es sich um den gleichen Absorber handelt, wurde davon ausgegangen, dass sich auch das Absorptionsspektrum nicht ändert. Daher wurde für die Simulation der Messung an  $C_{60}/ITO$  das zuvor für  $C_{60}/AZO$  ermittelte Absorptionsspektrum verwendet.

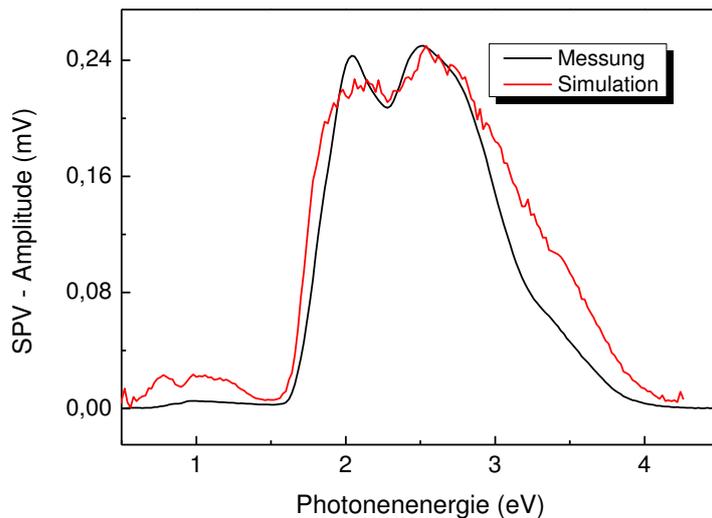


Abbildung 6.20: Gemessenes und simuliertes Amplitudenspektrum einer  $C_{60}/ITO$ -Probe.

Die Verteilungsparameter der Zustände wurden offen gelassen, da im Gegensatz zu  $C_{60}/AZO$  bei  $C_{60}/ITO$  die Elektronen, und nicht die Löcher, in die  $C_{60}$ -Schicht getrennt werden. Für den Parametersatz, der die beste Übereinstimmung der gemessenen und der simulierten Phase erbrachte, sind die gemessene und der simulierte Phasen in Abbildung 6.21 dargestellt. Das zugehörige simulierte Amplitudenspektrum ist in Abbildung 6.20 dargestellt. Beim Vergleich des simulierten mit dem gemessenen Spektrum ist zu berücksichtigen, dass die Simulation nur den einen zum Spektrum beitragenden Signalanteil erfasst. Der nicht simulierte Signalanteil führt zu einem Signal mit entgegengesetzten Vorzeichen, was zu einer Verringerung des Wertes des Gesamtsignals im betreffenden Bereich führt. Das simulierte Spektrum kann somit durchaus dem durch die Elektronenbewegung durch die  $C_{60}$ -Schicht zugehörigen Signalanteil entsprechen. Der Vergleich der Phasen zeigt, dass eine Anpassung der Phase über weite Bereiche möglich ist. In den grün markierten Bereichen war keine Anpassung möglich. Im Bereich kleiner Photonenenergien ist dies direkt auf den Vorzeichenwechsel des X-Signals zurückzuführen, wie am Nulldurchgang der Phase zu erkennen ist. In diesem Bereich besitzt der nicht simulierte Signalanteil nur geringen Einfluss. Im Bereich höherer Photonenenergien wird der nicht simulierte Signalanteil ab dem Nulldurchgang bei 4 eV dominant.

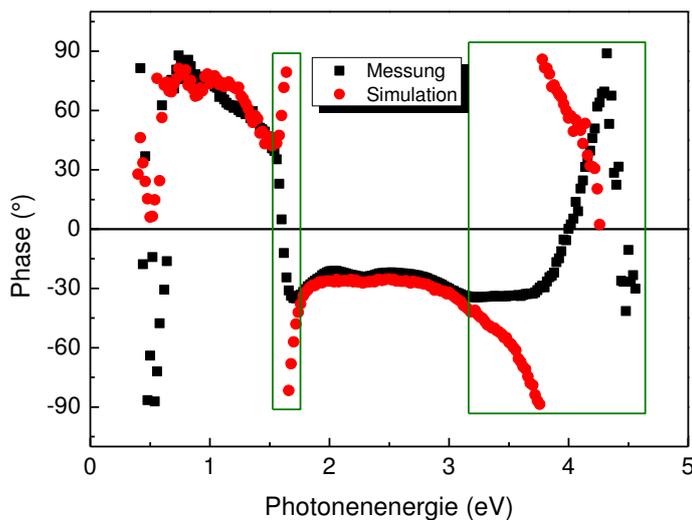


Abbildung 6.21: Gemessene und simulierte Phasen einer  $C_{60}/ITO$ -Probe.

Die für die Simulation verwendeten Verteilungsparameter sind in Abbildung 6.22 dargestellt. Aufgrund der Lage der Fermiverteilung ist auch hier der größte Anteil der Verteilung der CT-Zustände verfügbar. Der Abstand zwischen Maximum der CT- und der LUMO-Zustände ist mit 1 eV identisch dem Abstand der CT- und HOMO-Zustände in der  $C_{60}/AZO$ -Simulation. Lediglich die Lage der Substratzustände unterscheidet sich signifikant von der  $C_{60}/AZO$ -Simulation.

Selbstverständlich sind die erhaltenen Parameter nur ihrer qualitativen Aussage nach belastbar, da der nicht simulierte Signalanteil eine zu große Unsicherheit ausmacht. Leider ist dies ein generelles Problem, dem auch mit der Simulation des zweiten Teilsignals nicht

beizukommen ist, da die Summe zweier voneinander unabhängiger Teilsignale eine weite Variabilität der zur Anpassung führenden Parametersätze mit sich bringt.

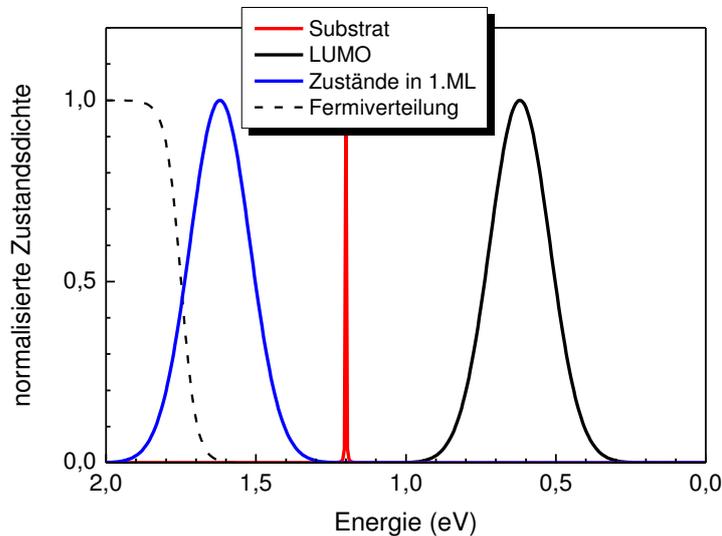


Abbildung 6.22: Aus der Anpassung der Phase einer modulierten SPV-Messung an  $C_{60}$ /ITO erhaltene Verteilungen der CT-, HOMO und Substratzustände, sowie die Fermiverteilung.

### 6.3. Zusammenfassung und Vergleich hybrider Grenzflächen

Im Folgenden sollen die Unterschiede in der Ladungstrennung für  $C_{60}$ -Schichten, abgeschieden auf verschiedenen Substraten, zusammengefasst werden. Hierzu werden modulierte SPV-Messungen von  $C_{60}$ -Schichten abgeschieden auf AZO, ITO,  $TiO_2$  und  $MoO_3$  miteinander verglichen. Anschließend wird der Effekt des Substrates auf ZnPc-Schichten analysiert, wozu modulierte SPV-Messungen an ZnPc-Schichten, abgeschieden auf AZO, ITO und  $TiO_2$ , ausgewertet werden.

In Abbildung 6.23 sind die in Phase (X) und  $90^\circ$  phasenverschobenen (Y) Signale der modulierten SPV-Messungen von  $C_{60}$ -Molekülschichten, abgeschieden auf AZO, ITO,  $TiO_2$  und  $MoO_3$ , aufgetragen. Jeweils neben den Spektren sind Schemata dargestellt, die qualitativ die Lage der HOMO-, LUMO-, CT- und Substratzustände aus der qualitativen Analyse der Spektren zusammenfassen. Zusätzlich sind in den Schemata die zu einem SPV-Signal führenden Übergänge eingezeichnet. Hierbei steht der blaue Pfeil jeweils für die Anregung aus CT-Zuständen unterhalb der Fermienergie in LUMO-Zustände. Der grüne Pfeil markiert den Übergang von HOMO-Zuständen in CT-Zustände oberhalb der Fermienergie, während der rote Pfeil für Anregung über die HOMO-LUMO-Lücke steht. Die Spektren sind jeweils entsprechend der drei Übergänge in drei Bereiche unterteilt, die mit Zahlen von eins bis drei, unterlegt in der jeweiligen Farbe des Pfeiles des Überganges, numeriert sind. Für  $C_{60}$ /ITO ist ein zusätzlicher Übergang eingezeichnet, der im ersten Bereich des Spektrums

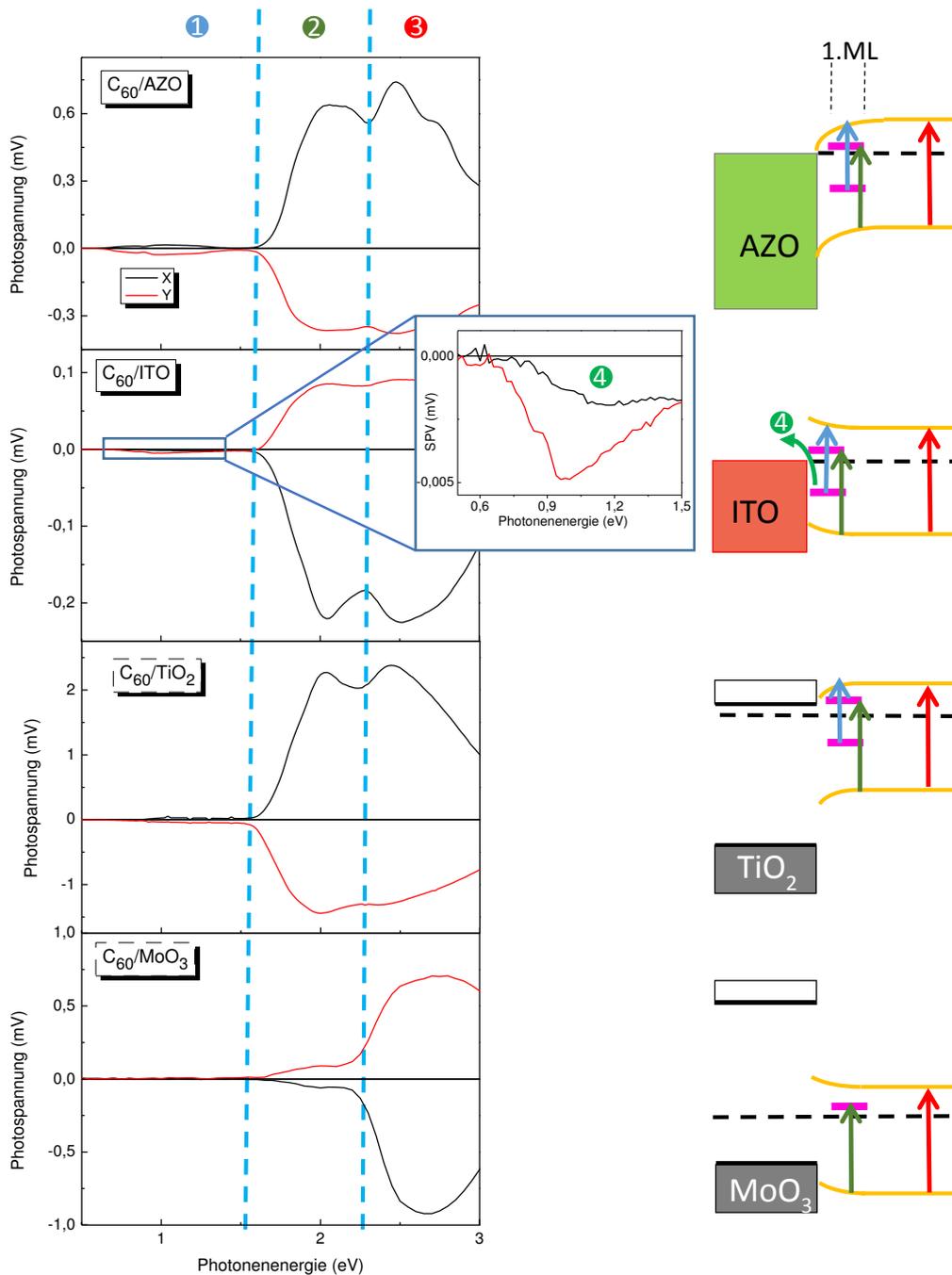


Abbildung 6.23: Spektrale SPV-Messungen an Schichten aus C<sub>60</sub>-Molekülen, abgeschieden auf transparenten leitfähigen (AZO, ITO) und undotierten (TiO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>) Metalloxiden, mit aus den Messungen abgeleiteten qualitativen Banddiagrammen. Die Pfeile in den Banddiagrammen kennzeichnen die zur Ladungstrennung führende Anregung von CT-Zuständen unter der Fermienergie in LUMO-Zustände (blau), von HOMO-Zuständen in CT-Zuständen über der Fermienergie (grün), von HOMO- in LUMO-Zustände (rot). Die zugehörigen Bereiche in den Spektren sind farblich unterlegt numeriert.

auftritt. Zum besseren Verständnis ist der erste Bereich dieses Spektrums in einer Ausschnittsvergrößerung gezeigt.

Alle Spektren zeigen für Photonenenergien größer 1,5 eV entgegengesetzte Vorzeichen des in Phase befindlichen X- und des 90 ° phasenverschobenen Y-Signals. Alle dominanten Prozesse führen in diesem Bereich bei der jeweiligen Probe zu Ladungstrennung in gleicher Richtung. Für die Substrate AZO und TiO<sub>2</sub> zeigt das positive X-Signal an, so dass der Schwerpunkt der Elektronen näher am Substrat als der Schwerpunkt der Löcher ist. Bei ITO und MoO<sub>3</sub> sammeln sich die Löcher hingegen näher am Substrat als die Elektronen. Alle Messungen sind oberhalb von 1,5 eV durch einen Doppelpeak charakterisiert, wobei der Peak bei kleineren Energien im Fall von MoO<sub>3</sub> im Unterschied zu den anderen Messungen gegenüber dem zweiten Peak deutlich kleiner ausfällt und den Eindruck einer Schulter vermittelt. Dies bedeutet, dass, verglichen mit den anderen Substraten, im Fall von MoO<sub>3</sub> der Übergang der zum ersten Peak führt zu einer weniger effizienten Ladungstrennung führt. Im ersten Bereich unter 1,5 eV zeigen alle Messungen, abgesehen von der Messung an C<sub>60</sub> abgeschieden auf MoO<sub>3</sub>, ebenfalls Signale, die im Fall von C<sub>60</sub> abgeschieden auf AZO bzw. TiO<sub>2</sub> eine Ladungstrennung in der selben Richtung wie bei höheren Energien anzeigen. Für ITO besitzen im ersten Bereich X- und Y-Signal das gleiche Vorzeichen, was das Vorhandensein von zwei Prozessen anzeigt, die zu Ladungstrennung in entgegengesetzten Richtungen führen. Das gleiche Vorzeichen beider Signale bedeutet außerdem, dass die Einzelsignale, die beide Prozesse zum gemessenen Signal beitragen, von der gleichen Größenordnung sind. AZO und ITO besitzen metallischen Charakter; die Fermienergie liegt bei ihnen also im Leitungsband. Dies ermöglicht, unter Berücksichtigung der Bandverbiegung der organischen Komponente, Ladungsaustausch in der Höhe des Fermi-niveaus. Der energetisch höchste Übergang (3) muss zwangsweise zu einer Anregung über die HOMO-LUMO-Lücke führen, was zu einem Transport des Exzitons über die HOMO- und LUMO-Zustände führt. Erreicht das Exziton eine Grenzfläche, die die Exziton-bindungsenergie zur Verfügung stellen kann, kann das Exziton in freie Ladungsträger dissoziieren. Das Exziton muss sich also zuerst zu einer Grenzfläche bewegen. Die Richtung der Ladungstrennung in diesem Anregungsbereich wird also durch die Bandverbiegung an der Grenzfläche bestimmt. Die schwerpunktmäßige Verlagerung der in diesem Photonenbereich angeregten Elektronen in Richtung des Substrates / der Oberfläche zeigt also für AZO/ITO eine Verbiegung des HOMO- und LUMO-Bandes nach unten/oben an. Dass der zum ersten Peak führende Prozess zu keiner Anregung über die HOMO-LUMO-Lücke führen kann, zeigt die Messung auf MoO<sub>3</sub>. Würde der Übergang im zweiten Bereich des Spektrums, der zum ersten Peak führt, zu einer Anregung über die HOMO-LUMO-Lücke führen, würden die nach der Trennung des Exzitons erzeugten freien Ladungsträger unabhängig vom Substrat mit gleicher Effizienz wie die zum zweiten Peak führenden Ladungsträger getrennt werden und beide Peaks wären, auch bei MoO<sub>3</sub>, vergleichbar hoch. Die allgemein von der gleichen Größenordnung seiende Signalstärke von ersten und zweiten Peak bedeutet die gleiche Größenordnung des Absorptionsquerschnitts des ersten und zweiten Überganges. Der Absorptionsquerschnitt des zweiten Überganges geht hierbei nur als effektiver Absorptionsquerschnitt ein, da lediglich die Exzitonen die nah genug an der Grenzfläche erzeugt werden auch diese erreichen können. Es kann daher geschlossen werden, dass der erste Peak durch einen Übergang zwischen HOMO oder LUMO und einen Zustand

geringerer Zustandsdichte zustande kommt, der sich in der HOMO-LUMO-Lücke befindet. Dieser Zustand muss sich in unmittelbarer Nähe zum Substrat befinden, da er zu einer effizienteren Ladungstrennung führen muss als der HOMO-LUMO-Übergang, um ein vergleichbares Signal zu erzielen. Aus diesen Überlegungen heraus kann es sich bei dem Zustand lediglich um einen Charge Transfer (CT) Zustand zwischen Substrat und Organik handeln.

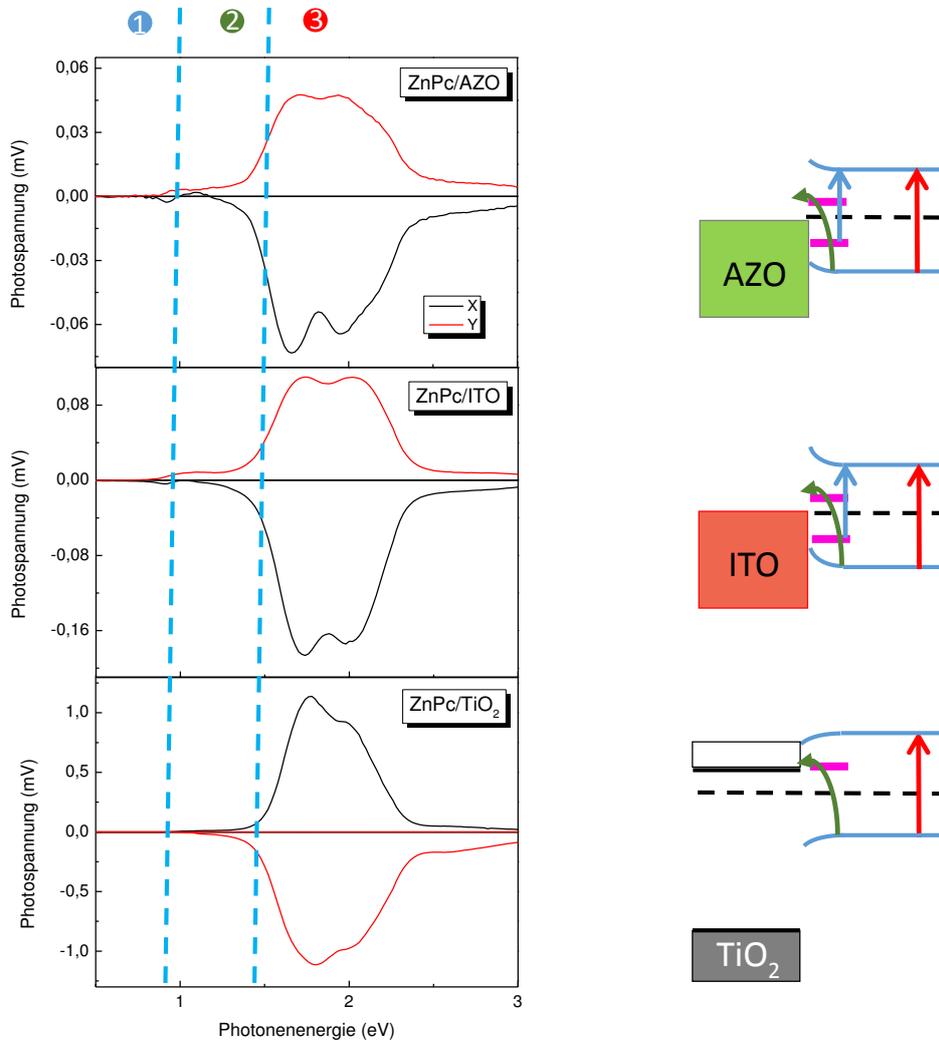


Abbildung 6.24: Spektrale SPV-Messungen an Schichten aus SubPc-Molekülen abgeschieden auf AZO, ITO und TiO Substraten und aus den Messungen abgeleiteten qualitativen Banddiagrammen. Die Pfeile in den Banddiagrammen kennzeichnen die zur Ladungstrennung führende Anregung von CT-Zuständen unter der Fermienergie in LUMO-Zustände (blau), von HOMO-Zuständen in CT-Zuständen über der Fermienergie (grün), von HOMO- in LUMO-Zustände (rot). Die zugehörigen Bereiche in den Spektren sind farblich unterlegt numeriert.

Abbildung 6.24 stellt nach dem Schema von Abbildung 6.23 modulierte Messungen an ZnPc-Schichten, abgeschieden auf AZO, ITO und TiO<sub>2</sub> zusammen mit qualitativen Bandschemata dar. Die Messung an ZnPc/AZO und ZnPc/ITO zeigen einen qualitativ gleichen Verlauf. Das SPV-Signal setzt bei einer Photonenergie von 0,80 eV ein und erreicht sein Maximum bei 1,73 eV. Das X-Signal ist vom Einsetzen des Messsignals bis 0,96 eV negativ (1), womit es

anzeigt, dass die Löcher in Richtung Substrat getrennt werden. Anschließend ist das X-Signal bis 1,1 eV für AZO positiv und für ITO faktisch null (2). In diesem Bereich wird der Prozess, der bereits das Einsetzen des Messsignals ausgelöst hat, von einem weiteren Prozess mit entgegengesetztem Vorzeichen überlagert. Für größere Photonenenergien verliert dieser Prozess wieder an Einfluss und der nun dominante Prozess führt wieder zu einer Trennung der Löcher in Richtung Substrat. Die Messung an ZnPc/TiO<sub>2</sub> zeigt ein späteres Einsetzen des Messsignals bei 1 eV. Das Vorzeichen des X-Signals zeigt über das gesamte Spektrum eine Trennung der Elektronen in Richtung Substrat. Das Maximum des SPV-Signals ist, übereinstimmend mit den anderen Messungen, bei 1,73 eV. Außerdem ist der Prozess im zweiten Bereich der Spektren allen Messungen gemeinsam, der zu einer Trennung von Elektronen in Richtung Substrat führt, wobei das Einsetzen dieses Prozesses bei ZnPc/TiO<sub>2</sub> um etwa 200 meV verzögert geschieht. Für die hochdotierten Metalloxide AZO und ITO befindet sich die Fermienergie im Leitungsband, während sie beim undotierten TiO<sub>2</sub> unterhalb des Leitungsbandes in der Bandlücke liegt. Werden nun im ZnPc Elektronen in Grenzflächenzustände direkt oberhalb der Fermienergie angeregt, so können sie ohne Aufbringen zusätzlicher Energie in Zustände im ITO oder AZO gelangen. Im TiO<sub>2</sub> liegt die Fermienergie einige 100 meV unterhalb des Leitungsbandes. Elektronen, die von Zuständen nahe der Fermienergie ins Leitungsband angehoben würden, könnten diese Energie bei Raumtemperatur nur in marginaler Zahl erhalten, so dass aus Zuständen nahe der Fermienergie nahezu kein Transport von Elektronen ins Leitungsband von TiO<sub>2</sub> passiert. Mit ansteigender Photonenenergie werden auch Grenzflächenzustände, die weiter oberhalb der Fermienergie liegen, angeregt. Werden auch Zustände angeregt, die Energieniveaus nahe der Unterkante des Leitungsbandes oder höher angeregt, können, ohne zusätzlich aufzubringende Energie, Elektronen von den Grenzflächenzuständen in das Leitungsband von TiO<sub>2</sub> wechseln. Aus dem um etwa 200 meV verschobenen Einsetzen des SPV-Signals kann also geschlussfolgert werden, dass das Leitungsband des verwendeten TiO<sub>2</sub>-Substrates etwa 200 meV oberhalb der Fermienergie beginnt. Im ersten Bereich erfolgt die Trennung der Elektronen für ZnPc/AZO und ZnPc/ITO in Richtung Oberfläche und damit in der gleichen Richtung wie im Bereich der HOMO-LUMO-Anregung. Der zuvor besprochene, im zweiten Bereich des Spektrums auftretende Prozess, führt aufgrund des Einflusses des Substrates zu einer Trennung der Elektronen in Richtung des Substrates. Daher muss die Richtung der Ladungstrennung des ersten Prozess durch die Bandverbiegung vorgegeben sein. Da eine Anregung von HOMO-Zuständen in CT-Zustände zu einer Trennung der Elektronen in Richtung des Substrates führen würden, muss die Anregung von CT-Zustände in LUMO-Zustände passieren.

#### **6.4. HOMO- und LUMO-Fehlanpassung am Akzeptor-Donator-Heteroübergang**

In rein organischen Solarzellen werden Mischabsorber bestehend aus einem Akzeptor- und einem Donormaterial verwendet. Die Durchmischung beider organischer Materialien auf molekularer Ebene führt zur Ausbildung einer internen Grenzfläche, die bei geeigneter Wahl

der Materialien, zur Aufspaltung der im Absorber erzeugten Exzitonen führt. Ob eine bestimmte Materialkombination geeignet ist, hängt zum einen davon ab, ob die Fehlanpassung der LUMO und/oder HOMO-Niveaus zwischen Akzeptor und Donator die Exzitonenbindungsenergie aufbringen können. Zum anderen muss die Grenzfläche zu einer gerichteten Trennung der bei der Exzitonenaufspaltung erhaltenen Ladungsträger führen. Eine gerichtete Trennung meint hierbei, dass die Elektronen in die LUMO-Zustände der Akzeptormoleküle abgeführt werden, während die Löcher in die HOMO-Zustände der Donatormoleküle getrennt werden. Während die Aufspaltung der Exzitonen an jeder Grenzfläche mit einer energetischen Fehlanpassung der Zustände der aneinander grenzenden Materialien, die größer der Exzitonenbindungsenergie ist, geschehen kann, erfordert die gerichtete Trennung die Ausbildung eines Typ 2 Heteroüberganges an der Grenzfläche. Kann man Ladungstrennung an der Akzeptor-Donator-Grenzfläche nachweisen, ist gezeigt, dass die Fehlanpassungen an der Grenzfläche groß genug sind, um die Exzitonen der betreffenden Materialien aufzuspalten. Mit einer Vermessung der Fehlanpassungen ist es möglich, die Art des Heteroüberganges zu bestimmen. Beides ist mit der modulierten SPV-Messung mit einer Genauigkeit im Bereich von wenigen meV möglich. Dies soll im Folgenden an den zwei Akzeptor-Donator-Paaren SubPc/C<sub>60</sub> und MgPc/C<sub>60</sub> veranschaulicht werden.

Abbildung 6.25 zeigt exemplarisch transiente SPV-Messungen für die Untersuchung des SubPc/C<sub>60</sub>-Paares. Dargestellt sind Transienten gemessen an C<sub>60</sub>/MoO<sub>3</sub>, SubPc/MoO<sub>3</sub> und SubPc:C<sub>60</sub>/MoO<sub>3</sub>. Die Anregung der Transienten erfolgte mit Laserpulsen einer Wellenlänge von 500 nm und einer Pulsweite von 5 ns. Das Maximum der Pulse ist im Graphen markiert. Die Transienten zeigen ein über die gesamte Messzeit negatives SPV-Signal, was bedeutet, dass in allen Proben die Elektronen in Richtung Oberfläche getrennt werden, während die Löcher zum MoO<sub>3</sub>-Substrat hin getrennt werden. Der Transient gemessen an C<sub>60</sub>/MoO<sub>3</sub> erreicht sein Betragsmaximum bereits während der Anregung der Probe. Sein Verlauf ist durch einen schnellen Signalabfall innerhalb der ersten 20 ns nach Erreichen des Maximums der Anregung gefolgt von einer langsamen Signalverringerng mit einer Halbwertszeit im Bereich von etwa 100 µs. Der schnelle Signalabfall zu Beginn der Messung folgt der abfallenden Laserintensität. Während der Anregung ist das Signal in etwa proportional der Laserintensität. Über kurze Zeiten kann die räumliche Trennung der Ladungsträger voneinander als konstant angenommen werden. Die Änderung des SPV-Signals ist daher im Bereich der Anregung proportional der Anzahl aufgespaltener Exzitonen. Der schnelle Signalabfall bedeutet daher, dass die Aufspaltung der Exzitonen in einer, zum Vergleich zur Auflösung der Messung von 10 ns, kurzen Zeit nach der Anregung geschieht. Die schnelle Rekombination ist dann auf die hohe Dichte angeregter Ladungsträger nahe der Grenzfläche zurück zu führen. Der Beginn des langsameren Signalabfalls markiert den Zeitpunkt zu dem sich die Elektronen im Mittel weit genug in die C<sub>60</sub> Schicht bewegt haben, um die Rekombinationsrate mit den Löchern auf dem MoO<sub>3</sub>-Substrat signifikant zu verringern. Der an SubPc/MoO<sub>3</sub> gemessene Transient erreicht sein Betragsmaximum nach etwa 3 µs. Sein Signal folgt nicht der Anregungsintensität. Zum Zeitpunkt, an dem die Anregungsintensität des Lasers ihr Maximum erreicht, ist fast noch kein SPV-Signal messbar. Da aufgrund des durchgehend negativen SPV-Signals davon auszugehen ist, dass die Trennung der Ladung nur in eine Richtung erfolgt, kann die Abwesenheit des Signals lediglich darauf zurückzuführen

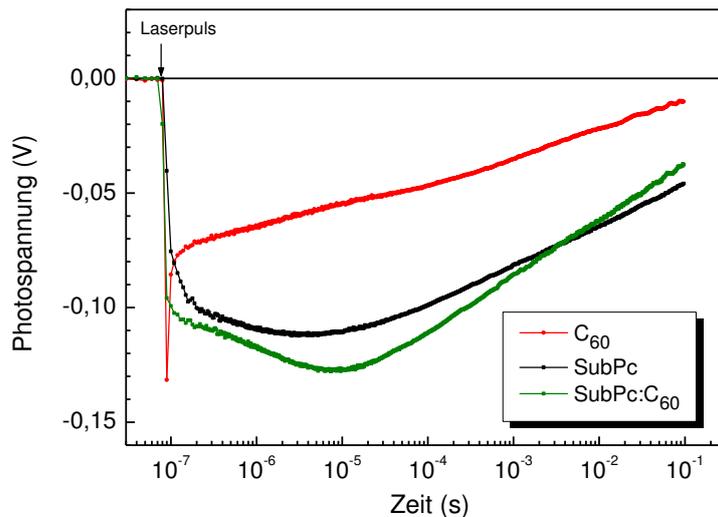


Abbildung 6.25: Transiente SPV-Messungen an Schichten aus  $C_{60}$ , SubPc und SubPc: $C_{60}$  abgeschieden auf  $MoO_3$ . Die Transienten wurden mit Laserpulsen einer Wellenlänge von 500 nm angeregt.

sein, dass noch keine separierten Ladungen vorhanden sind. Lediglich die durch den Laser angeregten Exzitonen sind bereits in der Probe. Der Signalanstieg zu kurzen Zeiten bis 200 ns ist daher hauptsächlich auf die Aufspaltung der Exzitonen zurückzuführen, während der langsamere Anstieg zu längeren Zeiten hauptsächlich auf räumliche Trennung der Ladung zurückzuführen ist. Der an SubPc: $C_{60}/MoO_3$  gemessene Transient besitzt einen, im Rahmen der Messgenauigkeit, spontanen Anstieg zu Beginn der Messung und ist für längere Zeiten qualitativ dem Transienten gemessen an SubPc / $MoO_3$  ähnlich, wobei er sein Betragsmaximum bei 10  $\mu s$  erreicht. Der spontane Anstieg ist, wie bei  $C_{60}/MoO_3$ , auf eine schnelle Aufspaltung der Exzitonen zurückzuführen. Dafür, dass es aber im Gegensatz  $C_{60}/MoO_3$  keinen schnellen Signalabfall gibt, sind zwei Gründe verantwortlich. Da die Trennung der Exzitonen bei SubPc: $C_{60}/MoO_3$  primär an der über das gesamte Absorbervolumen verteilten Akzeptor-Donator-Grenzfläche passiert, ist auch die separierte Ladung im Augenblick ihrer Entstehung über den gesamten Absorber verteilt, während sie bei der  $C_{60}/MoO_3$  bei ihrer Entstehung nur die Substratoberfläche und die erste Moleküllage besetzt. Daraus resultiert eine geringere maximale Dichte angeregter Ladungsträger, wodurch die Rekombination reduziert ist. Der hauptsächliche Grund aus dem kein schneller Signalabfall passieren kann ist allerdings, dass dieser erst auftreten kann, nachdem das SPV-Signal durch eine gerichtete Abführung der Ladung erzeugt wurde. Da Akzeptor- und Donatormoleküle im Absorber allerdings räumlich statistisch verteilt sind, führen die im Absorber ungerichtet getrennten Ladungsträger zu keinem Signal. Eine gerichtete Ladungstrennung kommt erst zustande, sobald Löcher das Substrat erreichen und dort eingefangen werden. Daher kann aus der Messung abgeleitet werden, dass bereits nach einer Zeit kleiner der Messgenauigkeit von 10 ns die Aufspaltung der Exzitonen, sowie die Abführung der Mehrzahl der Löcher, die das Substrat erreichen werden, stattgefunden hat. Die Halbwertszeit für den Transport von Löchern zum Substrat ist also kleiner als 10 ns. Der

Anstieg des Signals bis zu einer Zeit von 10  $\mu\text{s}$  kommt durch Löcher zustande, die das Substrat später erreichen. Die Halbwertszeit des Transienten von etwa einer Millisekunde ist durch die zum Substrat laufenden Elektronen und die darauffolgende Rekombination selbiger mit den dort befindlichen Löchern bestimmt. Daraus kann abgeleitet werden, dass die Position des Betragsmaximums des Transienten hauptsächlich durch den deutlich schnelleren Prozess des Transportes der Löcher zum Substrat bestimmt ist und nur geringfügig durch die Rekombination der zum Substrat laufenden Elektronen verschoben wird. Die Position des Betragsmaximums wird daher durch die Lebensdauer der Löcher im Absorber und die zeitabhängige Löcherdichte im Absorber bestimmt. Betrachtet man den Bereich des langsamen Anstieges, der durch die nachlaufenden Löcher bestimmt ist, fällt auf, dass dieser keinem einfach exponentiellen Verlauf folgt, sondern an eine gestreckte Exponentialfunktion erinnert. Die der gestreckten Exponentialfunktion zugrundeliegende Verteilung ist voraussichtlich die Verteilung der Zeit, nach der die Löcher das Substrat erreichen. Ein Einfluss durch die Lebensdauer der Löcher kann erst nahe dem Betragsmaximum auftreten, da bis zu Zeiten nahe dem Betragsmaximum der Anstieg zunimmt, während der Anstieg sich durch eine Lebensdauer der Löcher im Absorber kleiner der Zeit des Maximums verringern müsste.

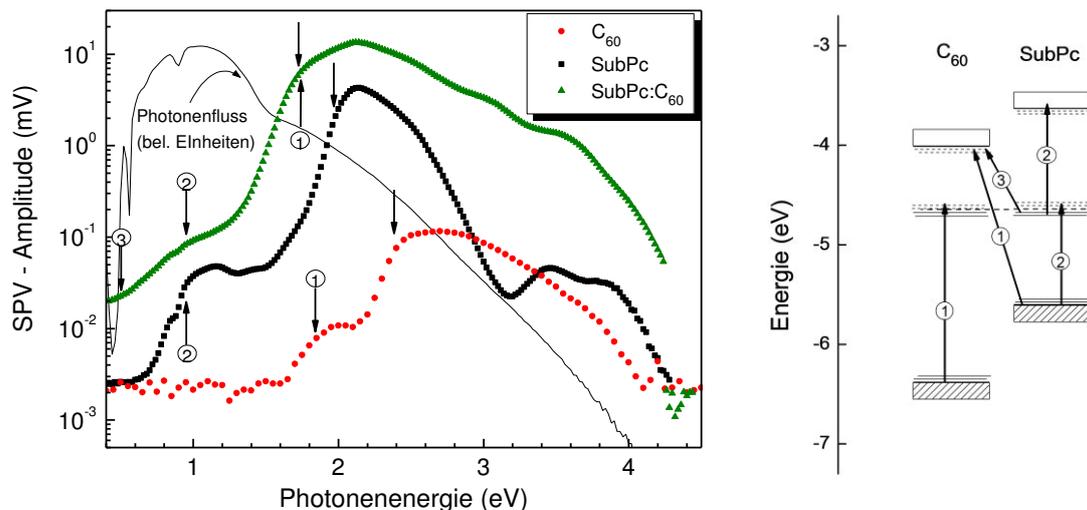


Abbildung 6.26: Amplitudenspektren spektraler modulierter SPV-Messungen an Schichten aus C<sub>60</sub>, SubPc und SubPc:C<sub>60</sub> abgeschieden auf MoO<sub>3</sub>, sowie, unter Berücksichtigung von Literaturwerten, aus den Spektren abgeleitete Energieniveaus von HOMO-, LUMO- und CT-Zuständen.

Die Lebensdauer der Löcher im Absorber ist also länger als die Zeit, nach der sich der Anstieg wieder verringert, was für 3  $\mu\text{s}$  der Fall ist. Die Lebensdauer der Löcher im SubPc:C<sub>60</sub>-Absorber liegt demnach bei über 3  $\mu\text{s}$ .

Im Graphen in Abbildung 6.26 sind Amplitudenspektren modulierter SPV-Messungen an Schichten von C<sub>60</sub>, SubPc und SubPc:C<sub>60</sub> abgeschieden auf MoO<sub>3</sub> logarithmisch zusammen

mit dem Photonenfluss aufgetragen. In selbiger Abbildung werden ebenfalls die aus der Auswertung der Spektren abgeleiteten Subbandübergänge in einem Energieschema dargestellt. Das Schema wurde unter Nutzung von Literaturwerten und den aus den Spektren bestimmten HOMO- und LUMO-Fehlanpassungen erstellt. Die im Schema eingezeichneten Übergänge sind ebenfalls in den Spektren mit Pfeilen markiert und sind anhand ihrer jeweiligen Nummer zu identifizieren. Zusätzlich sind in den Spektren die HOMO-LUMO-Übergänge mit Pfeilen, ohne Nummern, eingezeichnet. Das Spektrum von  $C_{60}/MoO_3$  wurde bereits diskutiert und ist in der Abbildung lediglich der Vollständigkeit halber und zum leichteren Vergleich mit den anderen Spektren erneut aufgetragen. Die Bestimmung der HOMO-LUMO-Übergänge, sowie der Subbandübergänge, erfolgte in der Weise, dass der Punkt des Anstieges der zugehörigen Kante im Spektrum als Übergangsenergie definiert wurde, an dem der Anstieg seinen Verlauf von exponentiell nach nahezu linear ändert. Zur Ermittlung dieses Punktes wurden die Spektren in der Nähe des HOMO-LUMO-Überganges mit Exponentialfunktionen angepasst. Diese Methode erlaubt eine sehr genaue Definition der Energie der Bandlücke mit einer Standardabweichung von unter 10 meV [Fengler2015]. Auf diese Weise kann für das  $C_{60}/MoO_3$ -Spektrum eine HOMO-LUMO-Lücke von 2,37 eV und einen Subbandübergang von 1,85 eV bestimmt werden. Für das SubPc/ $MoO_3$ -Spektrum wurde eine HOMO-LUMO-Lücke von 1,97 eV und ein Subbandübergang von 0,96 eV bestimmt. Die Kante im SubPc/ $MoO_3$ -Spektrum bei 0,8 eV kann durch Vergleich mit dem Spektrum des Photonenflusses leicht der Lichtintensität zugeordnet werden, so dass keine weiteren nennenswerten Kanten im Spektrum vorhanden sind, die einem Übergang zugeordnet werden können. Da die Fermienergie durch Zustände in der HOMO-LUMO-Lücke gehalten werden muss, und 0,96 eV von den HOMO- oder LUMO-Zuständen die CT-Zustände liegen müssen, die einen Übergang bei 0,96 eV ermöglichen, was gerade der Mitte der HOMO-LUMO-Lücke entspricht, müssen diese CT-Zustände in der Mitte der Lücke liegen. Da eine Anregung mit der Hälfte der Energie der HOMO-LUMO-Lücke möglich ist, muss die Fermienergie etwa in der Mitte der HOMO-LUMO-Lücke liegen. Da die CT-Zustände nahe der Fermienergie als teilbesetzt angenommen werden können, sind sowohl Anregungen aus den HOMO-Zuständen in die CT-Zustände, als auch Anregungen aus den CT-Zuständen in die LUMO-Zustände denkbar. Da beide Übergänge dieselbe minimale Anregungsenergie benötigen, sind sie im Spektrum bei derselben Photonenenergie zu finden und sind daher im Spektrum nicht voneinander zu unterscheiden (2). Das SubPc: $C_{60}/MoO_3$ -Spektrum zeigt sowohl die Übergänge des SubPc/ $MoO_3$ - als auch jene des  $C_{60}/MoO_3$ -Spektrums. Die HOMO-LUMO-Lücke befindet sich bei der gleichen Photonenenergie wie die Anregung der HOMO-Zustände in die CT-Zustände in der  $C_{60}$ -Schicht (1). Die HOMO-LUMO-Lücke wird aus den LUMO-Zuständen der  $C_{60}$ -Moleküle und den HOMO-Zuständen der SubPc-Moleküle gebildet und besitzt eine Energie von 1,64 eV. Der Subbandübergang bei 0,96 eV ist SubPc zugehörig. Das Spektrum von SubPc: $C_{60}$  besitzt gegenüber jenen von SubPc und  $C_{60}$  mit 13 mV gegenüber 4 mV und 0,12 mV die größte SPV-Amplitude.

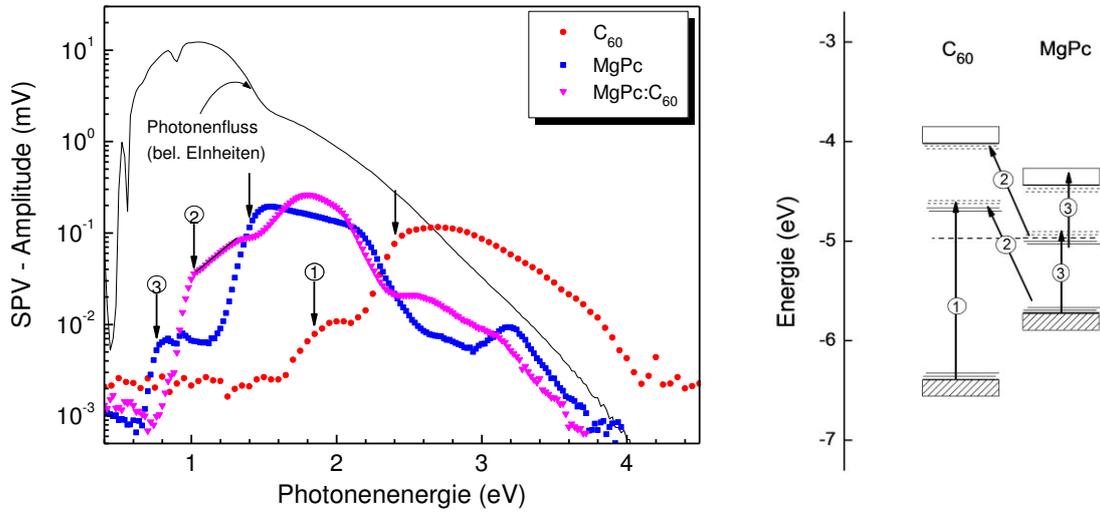


Abbildung 6.27: Amplitudenspektren spektraler modulierter SPV-Messungen an Schichten aus C<sub>60</sub>, MgPc und MgPc:C<sub>60</sub> abgeschieden auf MoO<sub>3</sub>, sowie, unter Berücksichtigung von Literaturwerten, aus den Spektren abgeleitete Energieniveaus von HOMO-, LUMO- und CT-Zuständen.

In Abbildung 6.27 sind die Amplitudenspektren modulierter SPV-Messungen an Schichten von C<sub>60</sub>, MgPc und MgPc:C<sub>60</sub> abgeschieden auf MoO<sub>3</sub> logarithmisch aufgetragen. Die Abbildung folgt der gleichen Systematik wie Abbildung 6.26. Im Spektrum der MgPc/MoO<sub>3</sub>-Probe ist bei 0,75 eV ein Subbandübergang zu erkennen, der, äquivalent zu SubPc, Übergängen zwischen HOMO-/LUMO-Zuständen und CT-Zuständen zugeordnet werden kann. Der HOMO-LUMO-Übergang ist bei 1,37 eV zu finden. Das MgPc:C<sub>60</sub>/MoO<sub>3</sub>-Spektrum enthält die Übergänge der MgPc/MoO<sub>3</sub>- und C<sub>60</sub>/MoO<sub>3</sub>-Spektren. Das Spektrum zeigt keine reduzierte HOMO-LUMO-Lücke, sondern eine erhöhte effektive HOMO-LUMO-Lücke von 1,7 eV. Das Spektrum von MgPc:C<sub>60</sub> besitzt gegenüber jenen von MgPc und C<sub>60</sub> mit 0,26 mV gegenüber 0,19 mV und 0,12 mV ein vergleichbar starke maximale SPV-Amplitude.

Für die Akzeptoren (A) und Donatoren (D) können die HOMO-Fehlanpassungen  $\Delta E_H(D - A)$  dann aus der Differenz der Bandlücke des Akzeptors  $E_{HL}(A)$  und der effektiven Bandlücke aus Akzeptor und Donator  $E_{HL}(D : A)$  bestimmt werden. Die LUMO-Fehlanpassungen  $\Delta E_L$  werden aus der Differenz der Bandlücke des Donators  $E_{HL}(D)$  und der effektiven Bandlücke  $E_{HL}(D : A)$  bestimmt:

$$\Delta E_H(\text{SubPc} - \text{C}_{60}) = E_{HL}(\text{C}_{60}) - E_{HL}(\text{SubPc} : \text{C}_{60}) \quad (6.1)$$

$$\Delta E_L(\text{SubPc} - \text{C}_{60}) = E_{HL}(\text{SubPc}) - E_{HL}(\text{SubPc} : \text{C}_{60}) \quad (6.2)$$

$$\Delta E_H(\text{MgPc} - \text{C}_{60}) = E_{HL}(\text{C}_{60}) - E_{HL}(\text{MgPc} : \text{C}_{60}) \quad (6.3)$$

$$\Delta E_L(\text{MgPc} - \text{C}_{60}) = E_{HL}(\text{MgPc}) - E_{HL}(\text{MgPc} : \text{C}_{60}) \quad (6.4)$$

Tabelle 6.2 fasst die Energien der Subbandübergänge und der Bandlücken zusammen. Die aus den Formeln (6.1) - (6.4) resultierenden HOMO- und LUMO-Fehlanpassungen sind ebenfalls aufgeführt. Für die SubPc:C<sub>60</sub>-Mischung betragen die HOMO- und LUMO-Fehlanpassungen 0,73, bzw. 0,33 eV. Da beide Fehlanpassungen ein positives Vorzeichen besitzen, befinden sich die HOMO- und LUMO-Zustände von SubPc jeweils auf höheren Energieniveaus als jene von C<sub>60</sub>. Folglich bildet sich an der SubPc-C<sub>60</sub>-Grenzfläche ein Typ 2 Heteroübergang aus. Im Falle der MgPc:C<sub>60</sub>-Mischung sind die HOMO- und LUMO-Fehlanpassungen 0,67, bzw. -0,33 eV. Die HOMO-Zustände von MgPc liegen damit oberhalb jenen von C<sub>60</sub>, während die LUMO-Zustände von MgPc unterhalb jenen von C<sub>60</sub> liegen. Zwischen MgPc und C<sub>60</sub> bildet sich also eine Typ 1 Heterogrenzfläche aus. Aus der Literatur sind für die HOMO-Zustände gegenüber dem Vakuumniveau Energien von 5,6 eV für SubPc [Mutolo2006], 6,2 eV für C<sub>60</sub> [Sista2007][Mutolo2006] und 5,4 eV für MgPc [Breeze2002] bekannt. Daraus ergeben sich für  $\Delta E_H(\text{SubPc} - C_{60}) = 0,6 \text{ eV}$  und für  $\Delta E_H(\text{MgPc} - C_{60}) = 0,8 \text{ eV}$ .

Damit sind die eingangs gestellten Fragen geklärt. Beide Akzeptor-Donator-Mischungen besitzen Bandfehlanpassungen, deren Energien größer als die Exzitonenbindungsenergien sind. Die SubPc:C<sub>60</sub>-Mischung bildet in der Art eine zur gerichteten Ladungstrennung führende Grenzfläche aus, dass die Elektronen in den Akzeptor (C<sub>60</sub>) getrennt werden, während die Löcher nach der Exzitonentrennung in den Donator (SubPc) übergehen. Die sich in der MgPc:C<sub>60</sub>-Mischung ausbildende Grenzfläche führt dazu, dass Elektronen und Löcher in den Donator (MgPc) getrennt werden, wodurch keine Separation der getrennten Ladungsträger in der MgPc:C<sub>60</sub>-Mischung passiert. Die dadurch begünstigte Rekombination führt für die MgPc:C<sub>60</sub>-Mischung auch zu einem, im Vergleich zu der SubPc:C<sub>60</sub>-Mischung, um den Faktor 50 kleineren SPV-Signal.

Schicht	E <sub>HL</sub> (eV)	E <sub>SB</sub> (eV)	ΔE <sub>L</sub> (eV)	ΔE <sub>H</sub> (eV)
C <sub>60</sub>	2,37	1,85		
SubPC	1,97	0,96		
MgPc	1,37	0,75		
SubPc:C <sub>60</sub>	1,64	0,96	0,33	0,73
MgPc:C <sub>60</sub>	1,70	1,00	-0,33	0,67

Tabelle 6.2: Zusammenfassung der Energien der Bandlücken (E<sub>HL</sub>), der Subbandübergänge (E<sub>SB</sub>), der LUMO-Fehlanpassungen (ΔE<sub>L</sub>) und der HOMO-Fehlanpassungen (ΔE<sub>H</sub>) (siehe auch [Fengler2015]).

## Zusammenfassung und Ausblick

Zielsetzung dieser Arbeit war das Erlangen eines tieferen Verständnisses der Ladungstrennung an organisch/organischen und anorganisch/organischen Grenzflächen. Lagen aus kleinen organischen Molekülen wurden mit Gasphasenabscheidung, sowie CdSe-Quantenpunktschichten mittels Tauchbeschichtung präpariert. An Molekülschichten und Substraten wurden Oberflächenbeschaffenheit und Austrittsarbeit mit Hilfe der Kelvinsondenkraftmikroskopie gemessen. Eingehend wurde mittels transienter und spektraler modulierter Oberflächenphotospannungsmessungen die Ladungstrennung an organisch/organischen und anorganisch/organischen Grenzflächen untersucht.

Dabei zeigte die qualitative Auswertung der Messdaten, dass die Dissoziation von Exzitonen sowohl an organisch/organischen als auch an anorganisch/organischen Grenzflächen möglich ist. Für Lagen aus CdSe-Quantenpunkten mit verschiedenen Liganden abgeschieden auf ITO wurde gezeigt, dass unabhängig von den an die Quantenpunkte angelagerten Liganden Exzitonentrennung in der ersten Monolage und eine initiale Trennung der Elektronen zum Substrat passiert, während die Löcher bis zur Rekombination im Quantenpunkt verbleiben. Aus Messreihen von SPV-Transienten konnten über Temperaturbereiche von 150 K Aktivierungsenergien für die Rekombination ermittelt werden. Mit der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Oberflächenphotospannungsmessung nicht nur für die qualitative Analyse von Grenzflächenbereichen geeignet ist, sondern basierend auf Simulationen auch eine quantitative Auswertung erlaubt. Auf Grundlage des Miller-Abrahams hopping transports wurde das Modell des isolierten Quantenpunktes erstellt, das die Bewegung eines Ladungsträgers über lokalisierte Zustände auf der Quantenpunktoberfläche und den delokalisierten Zustand innerhalb des Quantenpunktes beschreibt. Der Sprung des Loches zum Substrat wird als Rekombination des simulierten Loches mit dem auf dem Substrat angenommenen Elektron angesehen. In den Betrachtungen zu gestreckten Exponentialfunktionen wurde anhand von Simulationen gezeigt, dass sobald die zum Messergebnis führende Größe einer im mathematischen Sinne glatten Verteilungsfunktion unterliegt die Messung mit ein oder zwei gestreckten Exponentialfunktionen angepasst werden kann. Dabei wurde die Gaußverteilung als einzige Verteilungsfunktion gefunden, die zu Transienten führt, die mit einer einzelnen gestreckten Exponentialfunktion angepasst werden können. Selbiges gilt für Verteilungsfunktionen die lediglich aus den abgeschnittenen Ausläufern von Gaußverteilungen bestehen. Außerdem konnte eine direkte Korrelation zwischen Parametern der zur Anpassung des simulierten Transienten benötigten gestreckten Exponentialfunktion und der Breite der gaußartigen Verteilungen der zum Messsignal führenden Größe gezeigt werden, was eine Rekonstruktion der zugrundeliegenden gaußartigen Verteilung ermöglicht. Eine Anpassung von Transienten einer Messreihe durch gestreckte Exponentialfunktionen zwecks Systematisierung der Transienten der Messreihe war damit gerechtfertigt. Temperaturreihen transienter SPV-Messungen aufgenommen an Quantenpunktschichten abgeschieden auf ITO wurden infolge dessen mit gestreckten Exponentialfunktionen angepasst und die erhaltenen Parameter für die Anpassung mittels Simulation aufgearbeitet. Für Transienten gemessen an Monolagen von Quantenpunkten abgeschieden auf ITO wurde gezeigt, dass jene Transienten die durch

eine einzelne gestreckte Exponentialfunktion angepasst werden konnten, durch das Modell des isolierten Quantenpunktes beschrieben werden konnten. Transienten gemessen an Monolagen zu deren Anpassung mindestens zwei gestreckte Exponentialfunktionen nötig waren, konnten mit einem erweiterten Modell, das den Rücksprung des Elektrons auf den Quantenpunkt beinhaltet, angepasst werden. Die quantitative Auswertung der transienten SPV-Messungen mittels Anpassung simulierter Transienten an Transienten gemessen an Monolagen von CdSe-Quantenpunkten abgeschieden auf ITO zeigte, dass die ermittelte Aktivierungsenergie der Energie entspricht, die im Mittel aufgebracht werden muss um Löcher aus der Defektverteilung in den delokalisierten Zustand anzuheben. Das bedeutet, dass für die untersuchten Systeme die Anregung der Löcher in den delokalisierten Zustand der die Rekombination limitierende Prozess ist und der Rekombinationsschritt hauptsächlich aus dem delokalisierten Zustand heraus und nur zu einem geringen Anteil aus Defekten auf der Quantenpunktoberfläche geschieht. Die aus Anpassungen der an Monolagen gemessenen SPV-Transienten gewonnenen Parameter physikalischer Größen wurden für Simulationen von Systemen mit mehrlagigen Quantenpunktschichten verwendet. An mehrlagigen Systemen gemessene Transienten konnten generell mit zwei gestreckten Exponentialfunktionen angepasst werden. Für mehrlagige Systeme wurde gezeigt, dass zusätzlich zur initialen Ladungstrennung an der Grenzfläche zwischen Substrat und erster Monolage auch die Trennung von Ladungsträgern zwischen exponierter Quantenpunktlage und der an diese angrenzende innere Lage berücksichtigt werden muss. Beide Prozesse wurden für die Simulation als voneinander unabhängig angenommen und einzeln berechnet. Dabei zeigte sich, dass die zwei zur Anpassung von Transienten mehrlagiger Systeme benötigten gestreckten Exponentialfunktionen nicht die Einzeltransienten der beiden Einzelprozesse beschreiben. Aus den Anpassungen an transiente SPV-Messungen an mehrlagigen Systemen lässt sich ableiten, dass die Defektverteilung der exponierten Quantenpunktlage sich von jenen im Inneren der Quantenpunktschicht i. A. signifikant unterscheidet. Auf Metalloxidsubstraten abgeschiedene Schichten kleiner organischer Moleküle zeigten in SPV-Messungen eine vom Substrat abhängige Richtung der Ladungstrennung. Für Lagen kleiner organischer Moleküle abgeschieden auf Metalloxidsubstraten wurde neben der Anpassung transienter Messungen auch die Anpassung von spektralen modulierten Messungen mittels Simulation gezeigt. Die Anpassung der spektralen Messungen wurde durch Einführung der Absorption als Anpassungsparameter ermöglicht. Die organisch/organische Grenzfläche wurde exemplarisch an Mischschichten aus SubPc:C<sub>60</sub> und MgPc:C<sub>60</sub> untersucht. Hierzu wurden spektrale modulierte SPV-Messungen an Schichten aus SubPc, MgPc, C<sub>60</sub> und den Mischschichten, abgeschieden auf MoO<sub>3</sub>, ausgewertet. Für MgPc:C<sub>60</sub>/MoO<sub>3</sub> zeigte sich dabei eine reduzierte Bandlücke gegenüber MgPc/MoO<sub>3</sub> und C<sub>60</sub>/MoO<sub>3</sub> und kein signifikant größeres SPV-Signal, während für SubPc:C<sub>60</sub>/MoO<sub>3</sub> die Bandlücke jener von SubPc/MoO<sub>3</sub> entsprach und Sub:C<sub>60</sub>/MoO<sub>3</sub> gegenüber den Signalen von Sub/MoO<sub>3</sub> und C<sub>60</sub>/MoO<sub>3</sub> ein signifikant größeres SPV-Signal besaß. Aus den SPV-Spektren konnte die relative Lage der Niveaus von HOMO-, LUMO- und CT-Zuständen zueinander abgeleitet und die Fehlanpassungen bestimmt werden. Es konnte die Schlussfolgerung getroffen werden, dass sich zwischen Mg und C<sub>60</sub> eine Typ 1 Heterogrenzfläche und zwischen SubPc und C<sub>60</sub> eine Typ 2 Heterogrenzfläche ausbildet.

Die Kombination aus lokalisierten und delokalisierten Zuständen erlaubt sowohl die Beschreibung der Effekte zwischen einzelnen (lokalisierten) Zuständen, als auch das Zusammenfassen einer beliebig großen Menge von Zuständen als einzelnen delokalisierten Zustand. Diese Herangehensweise ermöglicht bei vielen Systemen eine signifikante Vereinfachung des zur Beschreibung des Systems verwendeten Modells bis zu dem Punkt an dem eine Simulation schnell genug ist um als Referenz für die Anpassung von Messdaten zu fungieren. Mit den lokalisierten Zuständen werden Zustände beschrieben deren Lebensdauern kürzer als die Messdauer sind. Delokalisierte Zustände können alle Effekte zusammenfassen die in Zeiträumen kleiner der Messauflösung ablaufen. Das Abschneiden von Verteilungen durch die Fermienergie führt zu einer weiteren Verringerung des Rechenaufwandes, da hierdurch Zustände, deren Lebensdauern länger als die Messdauer sind, nicht berücksichtigt werden müssen. Die Nacheinanderberechnung der Ladungsträgertrajektorien unter Zuhilfenahme einer effektiven Fermienergie (Kapitel 4.4) stellt eine Näherungsmethode dar, um in einer Simulation für eine Anpassung auch eine größere Anzahl von Ladungsträgern berücksichtigen zu können. Diese Methode der Auswertung von SPV-Messungen besitzt damit nicht nur das Potential mit zunehmender Rechenleistung immer stärker an die Realität angelehnte komplexere Modelle zur Beschreibung von Systemen zu nutzen. Es besteht auch die Möglichkeit die Kombination aus SPV-Messung und Simulation zu einem Standardverfahren zur Analyse von Grenzflächen zu machen. Wie für die SPV, können auch Messungen anderer Messmethoden aus der Simulation berechnet werden und mit Messdaten verglichen werden. Dabei erhöht jede weitere Messmethode die Aussagekraft der aus der Anpassung hervorgehenden Daten. Besonders Messmethoden die, wie zum Beispiel die Photolumineszenz-Spektroskopie der SPV-Messung gegenüber komplementär sind, bieten dabei einen hohen Informationsgewinn.

## Abkürzungsverzeichnis

AM	amplitudenmoduliert
a-Si:H	amorphes Silizium
c-Si	kristallines Silizium
CdS	Cadmiumsulfid
CdSe	Cadmiumselenid
CPD	Kontaktpotentialdifferenz
CPD <sub>G</sub>	Gesamtkontaktpotentialdifferenz
CuSCN	Kupferthiocyanat
Dithiol	1,3-Benzoldithiol
et al.	und andere
FM	frequenzmoduliert
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital
In <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Indiumsulfid
KPFM	Kelvinsondenkraftmikroskop
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
MgPc	Magnesiumphthalocyanin
MoO <sub>3</sub>	Molybdäntrioxid
OVPD	organische Gasphasenabscheidung
PbS	Bleisulfid
pin	positiv intrinsisch negativ
QD	Quantenpunkt
SiO <sub>2</sub>	Siliziumdioxid
SubPc	Subphthalocyanin
TiO <sub>2</sub>	Titandioxid
UPS	Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie
ZnO	Zinkoxid
ZnPc	Zinkphthalocyanin

## Symbolverzeichnis

$\alpha$	Tunnellänge
$A$	Amplitude
$A_E$	Elektrodenfläche
$a_0$	Bohrradius
$a_{Ex}$	Exzitonenradius
$b$	exponentieller Vorfaktor
$B$	Amplitude
$\beta$	Streckungsparameter
$\chi^2$	Fehlerquadrat
$d$	Elektrodenabstand
$D$	Diffusionskoeffizient
$\delta$	Streckungsparameter
$\Delta E$	Energiedifferenz
$dF$	Resonanzfrequenzverschiebung
$e$	Elementarladung
$\varepsilon$	Permittivität
$E_F^e$	Ferminiveau der Elektronen
$E_F^h$	Ferminiveau der Löcher
$\varepsilon_0$	Permittivität des Vakuums
$E_b$	Energie der Bandkante
$E_f$	Energie des Zielzustandes
$E_i$	Energie des Startzustandes
$E_I$	Ionisierungsenergie
$E_n$	Energieeigenwerte
$\varepsilon_r$	relative Permittivität
$\varepsilon_r^{Ex}$	Permittivität des Materials, in dem sich das Exziton befindet
$E_s$	Energie eines Zustandes
$F$	Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit

$f_1$	erste Resonanzfrequenz
$f_2$	zweite Resonanzfrequenz
$\Phi_P$	Probenpotential
$\Phi_S$	Spitzenpotential
$h$	plancksches Wirkungsquantum
$\hbar$	reduziertes plancksches Wirkungsquantum
$I$	Umladungsstrom
$I_0$	Maximalintensität des Lasers
$k$	Wellenzahl
$k_B$	Boltzmannkonstante
$k_R$	Reaktionsrate
$L$	Diffusionslänge
$M$	Matrix
$m_e$	Masse des Elektrons
$m_i$	Vektor der Übergangswahrscheinlichkeiten
$m_l$	Masse des Loches
$\mu$	Mobilität
$\mu_{eff}$	effektive Masse
$n(x, t)$	Ladungsträgerflächendichte
$N_{Schritte}$	Anzahl Schritte pro Sample
$\nu_{if}$	Übergangswahrscheinlichkeit von Zustand i nach Zustand f
$\omega$	Konstante
$P_i$	Parameter i
$\Psi$	Wellenfunktion
$q(x)$	Ladungsverteilung
$r_{QD}$	Quantenpunktradius
$\rho$	Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte
$R$	Zufallszahl
$S$	Stoffumsatzverhältnis
$\sigma$	Verteilungsbreite

$t$	Zeit
$t_0$	Elementarzeit
$t_e$	Zeit bis Rücksprung
$T$	Temperatur
$t_{\text{einzel}}$	Simulationszeit mit Neuberechnung
$t_M$	Simulationszeit mit Matrix
$t_{\text{Matrix}}$	Zeit für Berechnung der Matrix
$t_{\text{Schritt}}^{\text{Matrix}}$	Zeit pro Schritt unter Verwendung der Matrix
$t_{\text{sample}}$	Zeit für das Erstellen des Samples
$t_{\text{Schritt}}^{\text{neu}}$	Zeit für Neuberechnung von Schritten
$\tau$	Zeitkonstante
$\tau_L$	Lebensdauer
$V(r)$	Potential
$V_b$	Biasspannung
$V_i$	Variable i
$V_{OC}$	Leerlaufspannung
$W_P$	Austrittsarbeit der Probe
$W_S$	Austrittsarbeit der Messspitze
$Z$	gewichtete Summe der Übergangswahrscheinlichkeiten
$a, c, f, u$	Funktionen

## Literaturverzeichnis

- [Adikaari2010] Adikaari, A. A. D. T., Dissanayake, D. M. N. M., Silva, S. R. P. (2010), Organic–Inorganic Solar Cells: Recent Developments and Outlook, *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron*, 16, S. 1595-1606
- [Alivisatos1996] Alivisatos, A. P. (1996), Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots, *Science*, 271, S. 933-937
- [Ansari-Rad2012] Ansari-Rad, M., Abdi, Y., Arzi, E. (2012), Monte Carlo Random Walk Simulation of Electron Transport in Dye-Sensitized Nanocrystalline Solar Cells: Influence of Morphology and Trap Distribution, *J. Phys. Chem. C*, 116, S. 3212-3218
- [Anta2008] Anta, J. A., Morales-Flórez, V. (2008), Combined Effect of Energetic and Spatial Disorder on the Trap-Limited Electron Diffusion Coefficient of Metal-Oxide Nanostructures, *J. Phys. Chem. C*, 112, S. 10287-10293
- [Arici2004] Arici, E., Sariciftci, N. S., Meissner, D. (2004), Hybrid Solar Cells, *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, 3, S. 929-944
- [Balestra1976] Balestra, C. L., Lagowski, J., Gatos, H. C. (1977), Determination of Surface State Parameters from Surface Photovoltage Transients, *Surf. Sci.*, 64, S. 457-464
- [Bawendi1992] Bawendi, M. G., Carroll, P. J., Wilson, W. L., Brus, L. E. (1992), Luminescence properties of CdSe quantum crystallites: Resonance between interior and surface localized states, *J. Chem. Phys.*, 96, S. 946-954
- [Beek2005] Beek, W. J. E., Wienk, M. M., Kemerink, M., Yang, X., Janssen, R. A. J. (2005), Hybrid Zinc Oxide Conjugated Polymer Bulk Heterojunction Solar Cells, *J. Phys. Chem. B*, 109, S. 9505-9516
- [Blom2007] Blom, P. W. M., Mihailetchi, V. D., Koster, L. J. A., Markov, D. E. (2007), Device Physics of Polymer:Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells, *Adv. Mater.*, 19, S. 1551-1566
- [Bokdam2011] Bokdam, M., Çakır, D., Brocks, G. (2011), Fermi level pinning by integer charge transfer at electrode-organic semiconductor interfaces, *Appl. Phys. Lett.*, 98, 113303
- [Bouclé2010] Bouclé, J., Snaith, H. J., Greenham, N. C. (2010), Simple Approach to Hybrid Polymer/Porous Metal Oxide Solar Cells from Solution-Processed ZnO Nanocrystals, *J. Phys. Chem. C*, 114, S. 3664-3674
- [Braun1907] Braun, A., Tscherniac, J. (1907), Über die Produkte der Einwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid, *Ber.Deut.Chem.Ges.*, 40, S. 2709-2714
- [Braun2007] Braun, S., Salaneck, W. R. (2007), Fermi level pinning at interfaces with tetrafluorotetracyanoquinodimethane (F4-TCNQ): The role of integer charge transfer states, *Chem. Phys. Lett.*, 438, S. 259-262

- [Braun2009] Braun, S., Salaneck, W. R., Fahlman, M. (2009), Energy-Level Alignment at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces, *Adv. Mater.*, 21, S. 1450-1472
- [Breeze2002] Breeze, A. J., Salomon, A., Ginley, D. S., Gregg, B. A., Tillmann, H., Hörhold, H.-H. (2002), Polymer-perylene diimide heterojunction solar cells, *Appl. Phys. Lett.*, 81, S. 3085-3087
- [Brillson1977] Brillson, L. J., Griffiths, C. H. (1978), Surface photovoltage spectroscopy of defects and impurities in trigonal selenium, *J. Vac. Sci. Technol.*, 15, S. 529-532
- [Brus1983] Brus, L. E. (1983), A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites, *J. Chem. Phys.*, 79, S. 5566-5571
- [Brus1984] Brus, L. E. (1984), Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state, *J. Chem. Phys.*, 80, S. 4403-4409
- [Brütting2012] Brütting, W., Adachi, C., eds. (2012), *Physics of Organic Semiconductors*, Wiley- VCH, 657 S.
- [Burschka2013] Burschka, J., Pellet, N., Moon, S.-J., Humphry-Baker, R., Gao, P., Nazeeruddin, M. K., Grätzel, M. (2013), Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells, *Nature*, 499, S. 316–319
- [Canham1990] Canham, L. T. (1990), Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers, *Appl. Phys. Lett.*, 57, S. 1046-1048
- [Chamberlain1983] Chamberlain, G. A. (1983), Organic solar cells: A review, *Solar Cells*, 8, S. 47-83
- [Cho2008] Cho, S., Lee, J. K., Moon, J. S., Yuen, J., Lee, K., Heeger, A. J. (2008), Bulk heterojunction bipolar field-effect transistors processed with alkane dithiol, *Organic Electronics*, 9, S. 1107-1111
- [Choi2006] Choi, S.-H., Song, H., Park, I. K., Yum, J.-H., Kim, S.-S., Lee, S., Sung, Y.-E. (2006), Synthesis of size-controlled CdSe quantum dots and characterization of CdSe-conjugated polymer blends for hybrid solar cells, *J. Photochem. Photobiol. A*, 179, S. 135-141
- [Chuang2014] Chuang, C.-H. M., Brown, P. R., Bulović, V., Bawendi, M. G., Improved performance and stability in quantum dot solar cells through band alignment engineering, *Nat. Mater.*, 13, S. 796–801
- [Cicoira2013] Cicoira, F., Santato, C., eds. (2013), *Organic Electronic: Emerging Concepts and Technologies*, Wiley- VCH, 464 S.

- [Cody1981] Cody, G., Tiedje, T., Abeles, B., Moustakas, T., Brooks, B., Goldstein, Y. (1981), Disorder and the optical absorption edge of hydrogenated amorphous silicon, *Journal de Physique Colloques*, 42, S. C4-301-C4-304
- [Coropceanu2007] Coropceanu V., Cornil, J., da Silva Filho, D. A., Olivier, Y., Silbey, R., Brédas, J.-L. (2007), Charge Transport in Organic Semiconductors, *Chem. Rev.*, 107, S. 926-952
- [Crispin2002] Crispin, X., Geskin, V., Crispin, A., Cornil, L., Lazzaroni, R., Salaneck, W. R., Brédas, J.-L. (2002), Characterization of the Interface Dipole at Organic/Metal Interfaces, *J. Am. Chem. Soc.*, 124, S. 8131-8141
- [Crispin2006] Crispin, A., Crispin, X., Fahlman, M., Berggren, M., Salaneck, W. R. (2006), Transition between energy level alignment regimes at a low band gap polymer-electrode interfaces, *Appl. Phys. Lett.*, 89, 213503
- [Dayal2010] Dayal, S., Kopidakis, N., Olson, D. C., Ginley, D. S., Rumbles, G. (2010), Photovoltaic Devices with a Low Band Gap Polymer and CdSe Nanostructures Exceeding 3% Efficiency, *Nano Lett.*, 10, S. 239-242
- [Dennler2006] Enhanced spectral coverage in tandem organic solar cells, Dennler, G., Prall, H.-J., Koeppe, R., Egginger, M., Autengruber, R., Sariciftci, N. S. (2006), *Appl. Phys. Lett.*, 89, 073502
- [Dittrich2008] Dittrich, Th., Bönisch, S., Zabel, P., Dube, S. (2008), High precision differential measurement of surface photovoltage transients on ultrathin CdS layers, *Rev Sci Instrum.*, 79, 113903
- [Dittrich2011] Dittrich, Th., Belaidi, A., Ennaoui, A. (2011), Concepts of inorganic solid-state nanostructured solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. C.*, 95, S. 1527-1536
- [Drechsel2005] Drechsel, J., Männig, B., Kozłowski, F., Pfeiffer, M., Leo, K., Hoppe, H. (2005), Efficient organic solar cells based on a double p-i-n architecture using doped wide-gap transport layers, *Appl. Phys. Lett.*, 86, 244102
- [Duzhko2001] Duzhko, V., Timoshenko, V. Y., Koch, F., Dittrich, Th. (2001), Photovoltage in nanocrystalline porous TiO<sub>2</sub>, *Phys. Rev.*, 64, 075204
- [Duzhko2002] Duzhko, V., Photovoltage phenomena in nanoscale materials, Doktorarbeit
- [Dyck1981] Van Dyck, B. S., Jr., Schwinberg, P. B. (1981), Preliminary Proton/Electron Mass Ratio using a Compensated Quadrupole Penning Trap, *Phys. Rev. Lett.*, 47, S. 395-398
- [Eggert1968] Eggert, J., Hock, L., Schwab, G.-M. (1968), Lehrbuch der physikalischen Chemie, *S. Hirzel Verlag*
- [Einstein1905] Einstein, A. (1905), Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen, *Annalen der Physik*, 322, S. 549-560

- [Fang2010] Fang, T.-H., Kang, S.-H. (2010), Preparation and characterization of Mg-doped ZnO nanorods, *J. Alloys Compd.*, 492, S. 536-542
- [Fengler2013] Fengler, S., Zillner, E., Dittrich, Th. (2013), Density of Surface States at CdSe Quantum Dots by Fitting of Temperature-Dependent Surface Photovoltage Transients with Random Walk Simulations, *J. Phys. Chem. C*, 117, S. 6462–6468
- [Fengler2015] Fengler, S., Dittrich, Th., Rusu, M. (2015), Electronic transitions and band offsets in C<sub>60</sub>:SubPc and C<sub>60</sub>:MgPc on MoO<sub>3</sub> studied by modulated surface photovoltage spectroscopy, *J. Appl. Phys.*, 118, 035501
- [Frenkel1931] Frenkel, J., On the transformation of light into heat in solids I, *Phys. Rev.*, 47, S. 17-44
- [Glatzel2002] Glatzel, Th., Fuertes Marrón, D., Schedel-Niedrig, Th., Sadewasser, S., Lux-Steiner, M. Ch. (2002), CuGaSe<sub>2</sub> solar cell cross section studied by Kelvin probe force microscopy in ultrahigh vacuum, *Appl. Phys. Lett.*, 81, S. 2017-2019
- [Glatzel2008] Glatzel, Th., Rusu, M., Sadewasser, S., Lux-Steiner, M. Ch. (2008), Surface photovoltage analysis of thin CdS layers on polycrystalline chalcopyrite absorber layers by Kelvin probe force microscopy, *Nanotechnology*, 19, 145705
- [Greenham1996] Greenham, N. C., Peng, X., Alivisatos, A. P. (1996), Charge separation and transport in conjugated-polymer/semiconductor-nanocrystal composites studied by photoluminescence quenching and photoconductivity, *Phys. Rev. B*, 54, S. 17628-17637
- [Gruenewald2015] Gruenewald, M., Schirra, L. K., Winget, P., Kozlik, M., Ndione, P. F., Sigdel, A. K., Berry, J. J., Foraker, R., Brédas, J.-L., Fritz, T., Monti, O. L. A. (2015), Integer Charge Transfer and Hybridization at an Organic Semiconductor/Conductive Oxide Interface, *J. Phys. Chem. C*, 119, S. 4865-4873
- [Günes2007a] Günes, S., Neugebauer, H., Sariciftci, N. S. (2007), Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells, *Chem. Rev.*, 107, S. 1324-1338
- [Günes2007b] Günes, S., Fritz, K. P., Neugebauer, H., Sariciftci, N. S., Kumar, S., Scholes, G. D. (2007), Hybrid solar cells using PbS nanoparticles, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 91, S. 420-423
- [Günes2008] Hybrid solar cells, S. Günes, N. S. Sariciftci (2008), *Inorg. Chim. Acta*, 361, S. 581-588
- [Guyot-Sionnest1999] Guyot-Sionnest, P., Shim, M., Matranga, C., Hines, M. (1999), Intraband relaxation in CdSe quantum dots, *Phys. Rev. B*, 60, S. 2181-2184
- [Guyot-Sionnest2012] Guyot-Sionnest, P. (2012), Electrical transport in colloidal quantum dot films, *J. Phys. Chem. Lett.*, 3, S. 1169-1175
- [Haddon1986] Haddon, R. C.; Brus, L. E.; Raghavachari, K. (1986), Electronic structure and bonding in icosahedral C<sub>60</sub>, *Chem. Phys. Lett.*, 125, S. 459-464

- [Hadipour2008] Organic Tandem and Multi-Junction Solar Cells, Hadipour, A., de Boer, B., Blom, P. W. M. (2008), *Adv. Funct. Mater.*, 18, S. 169-181
- [Halls1996] Exciton diffusion and dissociation in a poly(p-phenylenevinylene)/C<sub>60</sub> heterojunction photovoltaic cell, Halls, J. J. M., Pichler, K., Friend, R. H., Moratti, S. C., Holmes, A. B. (1996), *Appl. Phys. Lett.*, 68, S. 3120-3122
- [Hames2010] Electrochemically grown ZnO nanorods for hybrid solar cell applications, Hames, Y., Alpaslan, Z., Kösemen, A., San, S. E., Yerli, Y. (2010), *Solar Energy*, 84, S. 426-431
- [Han2006] Han, L., Qin, D., Jiang, X., Liu, Y., Li Wang, Chen, J., Cao, Y. (2006), Synthesis of high quality zinc-blende CdSe nanocrystals and their application in hybrid solar cells, *Nanotechnology*, 17, S. 4736-4742
- [Haugeneder1999] Haugeneder, A., Negas, M., Kallinger, C., Spirkl, W., Lemmer, U., Feldmann, J., Scherf, U., Harth, E., Gügel, A., Müllen, K. (1999), Exciton diffusion and dissociation in conjugated polymer/fullerene blends and heterostructures, *Phys. Rev. B*, 59, S. 15346-15351
- [Hebard1991] Hebard, A. F., Rosseinsky, M. J., Haddon, R. C., Murphy, D. W., Glarum, S. H., Palstra, T. T. M., Ramirez, A. P., Kortan, A. R. (1991), Superconductivity at 18 K in potassium-doped C<sub>60</sub>, *Nature*, 350, S. 600-601
- [Hoff1896] van 't Hoff, J. H. (1896), Studien zur chemischen Dynamik. *W. Engelmann*
- [Hoppe2004a] Hoppe, H., Glatzel, T., Niggemann, M., Hinsch, A., Lux-Steiner, M. Ch., Sariciftci, N. S. (2004), Kelvin Probe Force Microscopy Study on Conjugated Polymer/Fullerene Bulk Heterojunction Organic Solar Cells, *Nano Lett.*, 5, S. 269-274
- [Hoppe2004b] Hoppe, H., Sariciftci, N. S. (2004), Organic solar cells: An overview, *J. Mater. Res.*, 19, S. 1924-1945
- [Huynh2002] Huynh, W. U., Dittmer, J. J., Alivisatos, A. P. (2002), Hybrid Nanorod-Polymer Solar Cells, *Science*, 295, S. 2425-2427
- [Inal2010] Inal, S., Schubert, M., Sellinger, A., Neher, D. (2010), The Relationship between the Electric Field-Induced Dissociation of Charge Transfer Excitons and the Photocurrent in Small Molecular/Polymeric Solar Cells, *J. Phys. Chem. Lett.*, 1, 982-986
- [Ishii1999] Ishii, H., Sugiyama, K., Ito, E., Seki, K. (1999), Energy Level Alignment and Interfacial Electronic Structures at Organic/Metal and Organic/Organic Interfaces, *Adv. Mater.*, 11, S. 605-625
- [Jeong2012] Jeong, S., Garnett, E. C., Wang, S., Yu, Z., Fan, S., Brongersma, M. L., McGehee, M. D., Cui, Y. (2012), Hybrid Silicon Nanocone – Polymer Solar Cells, *Nano Lett.*, 12, S. 2971-2976

- [Johnson1957] Johnson, E. O. (1957), Measurement of Minority Carrier Lifetimes with the Surface Photovoltage, *J. Appl. Phys.*, 28, S. 1349-1353
- [Kasap1991] Kasap, S. O. (1991), Handbook of Imaging Materials, *Marcel Dekker*
- [Katari1994] Katari, J. E. B., Colvin, V. L., Alivisatos, A. P. (1994), X-ray Photoelectron Spectroscopy of CdSe Nanocrystals with Applications to Studies of the Nanocrystal Surface, *J. Phys. Chem.*, 98, S. 4109-4117
- [Kieven2008] Kieven, D., Dittrich, T., Belaidi, A., Tornow, J., Schwarzburg, K., Allsop, N., Lux-Steiner, M. (2008), Effect of internal surface area on the performance of ZnO/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/CuSCN solar cells with extremely thin absorber, *Appl. Phys. Lett.*, 92, 153107
- [Kim2011] Kim, T.-H., Cho, K.-S., Lee, E. K., Lee, S. J., Chae, J., Kim, J. W., Kim, D. H., Kwon, J.-Y., Amaratunga, G., Lee, S. Y., Choi, B. L., Kuk, Y., Kim, J. M., Kim, K. (2011), Full-colour quantum dot displays fabricated by transfer printing, *NATURE PHOTONICS*, 5, S. 176-182
- [Kittel2006] Kittel, Ch. (2006), Einführung in die Festkörperphysik, 14. Deutsche Ausgabe, *Oldenburg Verlag (München)*, 754 S.
- [Klauk2002] Klauk, H., Halik, M., Zschieschang, U., Schmid, G., Radlik, W., Weber, W. (2002), High-mobility polymer gate dielectric pentacene thin film transistors, *J. Appl. Phys.*, 92, S. 5259-5263
- [Klimov2000] Klimov, V. I. (2000), Optical Nonlinearities and Ultrafast Carrier Dynamics in Semiconductor Nanocrystals, *J. Phys. Chem. B*, 104, S. 6112 – 6123
- [Knowles2010] Knowles, K. E., Tice, D. B., McArthur, E. A., Solomon, G. C., Weiss, E. A. (2010), Chemical Control of the Photoluminescence of CdSe Quantum Dot - Organic Complexes with a Series of Para-Substituted Aniline Ligands, *J. Am. Chem. Soc.*, 132, S. 1041-1050
- [Ko2014] Ko, D.-K., Brown, P. R., Bawendi, M. G., Bulovic', V. (2014), p-i-n Heterojunction Solar Cells with a Colloidal Quantum-Dot Absorber Layer, *Adv. Mater.*, 26, 4845-50
- [Koch2013] Koch, N., Ueno, N., Wee, A. T. (2013), The Molecule-Metal Interface, *Wiley-VCH*, 255 S.
- [Kohlrausch1854] Kohlrausch, R. (1854), Theorie des elektrischen Rückstandes in der Leidener Flasche, *Annalen der Physik und Chemie*, 167, S. 179-214
- [Kohlrausch1863] Kohlrausch, F. (1863), Über die elastische Nachwirkung bei der Torsion, *Annalen der Physik und Chemie*, 195, S. 337-368
- [Könenkamp1999] Könenkamp, R., Priebe, G., Pietzak, B. (1999), Carrier mobilities and influence of oxygen in C<sub>60</sub> films, *Phys. Rev. B*, 60, S. 11804-11808
- [Kröger2009] Kröger, M., Hamwi, S., Meyer, J., Riedl, T., Kowalsky, W., Kahn, A. (2009), P-type doping of organic wide band gap materials by transition metal oxides: A case-study on Molybdenum trioxide, *Org. Electron.*, 10, S. 932-938

- [Kronik1998] Surface States and Photovoltaic Effects in CdSe Quantum Dot Films, Kronik, L., Ashkenasy, N., Leibovitch, M., Fefer, E., Shapira, Y. (1998), *J. Electrochem. Soc.*, 145, S. 1748-1755
- [Kronik1999] Kronik, L., Shapira, Y. (1999), Surface photovoltage phenomena: theory, experiment, and applications, *Surf. Sci. Rep.*, 37, S. 1-206
- [Kroto1985] Kroto, H. W., Heath, J. R., O'Brien, S. C., Curl, R. F., Smalley, R. E. (1985), C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene, *Nature*, 318, S. 162-163
- [Kyaw2008] Kyaw, A. K. K., Sun, X. W., Jiang, C. Y., Lo, G. Q., Zhao, D. W., Kwong, D. L. (2008), An inverted organic solar cell employing a sol-gel derived ZnO electron selective layer and thermal evaporated MoO<sub>3</sub> hole selective layer, *Appl. Phys. Lett.*, 93, 221107
- [Lagowski1971] Lagowski, J., Balestra, C. L., Gatos, H. C. (1971), Determination of Surface State Parameters from Surface Photovoltage Transients: CdS, *Surf. Sci.*, 29, S. 203-212
- [Lee1993] Lee, C. H., Yu, G., Moses, D., Pakbaz, K., Zhang, C., Sariciftci, N. S., Heeger, A. J., Wudl, F. (1993), Sensitization of the photoconductivity of conducting polymers by C<sub>60</sub>: Photoinduced electron transfer, *Phys. Rev. B*, 48, S. 15425-15433
- [Lemke1996] Lemke, N., Campbell, I. A. (1996), Random walks in a closed space, *Physica A*, 230, S. 554-562
- [Leung1999] Leung, K., Whaley, K. B. (1999), Surface relaxation in CdSe nanocrystals, *J. Chem. Phys.*, 110, S. 11012-11022
- [Liang1970] Excitons, Liang, W. Y. (1970), *Physics Education*, 5, S. 226-228
- [Linstead1933] Linstead, R. P. (1933), The phthalocyanines: a new class of synthetic colours, *Brit. Assoc. Advance. Sci. Rep.*, S. 465-466
- [Linstead1934] Linstead, R.P., Lowe, A.R. (1934), Phthalocyanines (Part 1 - 3), *J.Chem.Soc.*, S. 1016-1027
- [Liu2000] Characterization of CdSe and CdSe=CdS core=shell nanoclusters synthesized in aqueous solution, Liu, S.-M., Guo, H.-Q., Zhang, Z.-H., Li, R., Chen, W., Wang, Z.-G. (2000), *Physica E*, 8, S. 174-178
- [Marcus1959] Marcus, R. A. (1959), On the theory of electrochemical and chemical electron transfer processes, *Can. J. Chem.*, 37, S. 155-163
- [Markov2005] Markov, D. E., Amsterdam, A., Blom, P. W. M., Sieval, A. B., Hummelen, J. C. (2005), Accurate measurement of the exciton diffusion length in a conjugated polymer using a heterostructure with a side-chain cross-linked fullerene layer, *J.Phys. Chem. A*, 109, S. 5266-5274
- [Mead1962] Mead, C. A. (1962), Electron Transport Mechanisms in Thin Insulating Films, *Phys. Rev.*, 128, S. 2088-2093

- [Miller1960] Miller, A., Abrahams, E. (1960), Impurity Conduction at Low Concentrations, *Phys. Rev.*, 120, S. 745-755
- [Mora-Seró2006] Mora-Seró, I., Dittrich, Th., Garcia-Belmonte, G., Bisquert, J. (2006), Determination of spatial charge separation of diffusing electrons by transient photovoltage measurements, *J. Appl. Phys.*, 100, 103705
- [Mora-Seró2010] Mora-Seró, I., Gross, D., Mittereder, T., Lutich, A. A., Susha, A. S., Dittrich, Th., Belaidi, A., Caballero, R., Langa, F., Bisquert, J., Rogach, A. L. (2010), Nanoscale Interaction Between CdSe or CdTe Nanocrystals and Molecular Dyes Fostering or Hindering Directional Charge Separation, *small*, 6, S. 221-225
- [Moser1964] Moser, F. H., Thomas, A. L. (1964), Phthalocyanine compounds, *J. Chem. Educ.*, 41, S. 245-249
- [Mutolo2006] Mutolo, K. L., Mayo, E. I., Rand, B. P., Forrest, S. R., Thompson, M. E. (2006), *J. Am. Chem. Soc.*, 128, S. 8108-8109
- [Nonnenmacher1991] Nonnenmacher, M., O'Boyle, M. P., Wickramasinghe, H. K. (1991), Kelvin probe force microscopy, *Appl. Phys. Lett.*, 58, S. 2921-2923
- [Nozik2002] Nozik, A.J. (2002), Quantum dot solar cells, *Physica E*, 14, S. 115-120
- [Oosterhout2009] Oosterhout, S. D., Wienk, M. M., van Bavel, S. S., Thiedmann, R., Koster, L. J. A., Gilot, J., Loos, J., Schmidt, V., Janssen, R. A. J. (2009), The effect of three-dimensional morphology on the efficiency of hybrid polymer solar cells, *Nat. Mater.*, 8, S. 818-824
- [Palaniappan2009] Palaniappan, K., Murphy, J. W., Khanam, N., Horvath, J., Alshareef, H., Quevedo-Lopez, M., Biewer, M.C., Park, S. Y., Kim, M. J., Gnade, B. E., Stefan, M. C. (2009), Poly(3-hexylthiophene) - CdSe Quantum Dot Bulk Heterojunction Solar Cells: Influence of the Functional End-Group of the Polymer, *Macromolecules*, 42, S. 3845-3848
- [Pandey2008] Pandey, A., Guyot-Sionnest, P. (2008), Slow Electron Cooling in Colloidal Quantum Dots, *Science*, 322, S. 929-932
- [Patil1988] PATIL, A. O., HEEGER, A. J., WUDL, F. (1988), Optical Properties of Conducting Polymers, *Chem. Rev.*, 88, S. 183-200
- [Peumans2003] Peumans, P., Yakimov, A., Forrest, S. R. (2003), Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells, *J. Appl. Phys.*, 93, S. 3693-3723
- [Plass2002] Plass, R., Pelet, S., Krueger, J., Grätzel, M. (2002), Quantum Dot Sensitization of Organic - Inorganic Hybrid Solar Cells, *J. Phys. Chem. B*, 106, S. 7578-7580
- [Pokrant1999] Pokrant, S., Whaley, K.B. (1999), Tight-binding studies of surface effects on electronic structure of CdSe nanocrystals: the role of organic ligands, surface reconstruction, and inorganic capping shells, *Eur. Phys. J. D*, 6, S. 255-267

- [Pope1992] Pope M., Swenberg, C. E. (1992), *Electronic Process in Organic Crystals*, Clarendon Press
- [Prajongtat2015] Prajongtat, P., Dittrich, Th. (2015), Precipitation of  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  in  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  and Its Impact on Modulated Charge Separation, *J. Phys. Chem. C*, 119, S. 9926-9933 (SUPPORTING INFORMATION)
- [Prins2006] Prins, P., Grozema, F. C., Schins, J. M., Patil, S., Scherf, U., Siebbeles, L. D. A. (2006), High Intrachain Hole Mobility on Molecular Wires of Ladder-Type Poly(p-Phenylenes), *Phys. Rev. Lett.*, 96, 146601
- [Radychev2011] Radychev, N., Lokteva, I., Witt, F., Kolny-Olesiak, J., Borchert, H., Parisi, J. (2011), Physical Origin of the Impact of Different Nanocrystal Surface Modifications on the Performance of CdSe/P3HT Hybrid Solar Cells, *J. Phys. Chem. C*, 115, S. 14111-14122
- [Rajesh2014] Rajesh, K. R., Kannan, V., Kim, M. R., Chae Y. S., Rhee, J. K. (2014), High mobility polymer gated organic field effect transistor using zinc phthalocyanine, *Bull. Mater. Sci.*, 37, S. 95-99
- [Rand2005] Rand, B. P., Xue, J., Uchida, S., Forrest, S. R. (2005), Mixed donor-acceptor molecular heterojunctions for photovoltaic applications. I. Material properties, *J. Appl. Phys.*, 98, 124902
- [Rand2007] Rand, B. P., Burk, D. P. (2007), Offset energies at organic semiconductor heterojunctions and their influence on the open-circuit voltage of thin-film solar cells, *Phys. Rev. B*, 75, 115327
- [Reyes-Coronado2008] Reyes-Coronado, D., Rodriguez-Gattorno, G., Espinosa-Pesqueira, M. E., Cab, C., de Coss, R., Oskam, G. (2008), Phase-pure  $\text{TiO}_2$  nanoparticles: anatase, brookite and rutile, *Nanotechnology*, 19, 145605
- [Riedel2014] Hybrid solar cells with ZnO-nanorods and dry processed small molecule absorber, Riedel, W., Wiesner, S., Greiner, D., Hinrichs, V., Rusu, M., Lux-Steiner, M. Ch. (2014), *Appl. Phys. Lett.*, 104, 173503
- [Rosenwaks2004] Rosenwaks, Y., Shikler, R., Glatzel, Th., Sadewasser, S. (2004), Kelvin probe force microscopy of semiconductor surface defects, *Phys. Rev. B*, 70, 085320
- [Rosseinsky1992] Rosseinsky, M. J., Murphy, D. W., Fleming, R. M., Tycko, R., Ramirez, A. P., Siegrist, T., Dabbagh, G., Barrett, S. E. (1992), Structural and selctronic properties of sodium-intercalated  $\text{C}_{60}$ , *Nature*, 356, S. 416-418
- [Rusu2008a] Rusu, M., Wiesner, S., Mete, T., Blei, H., Meyer, N., Heuken, M., Lux-Steiner, M.Ch., Fostiropoulos, K. (2008), Organic donor, acceptor and buffer layers of small molecules prepared by OVPD technique for photovoltaics, *Renewable Energy*, 33, S. 254-258

[Rusu2008b] Rusu, M., Gasiorowski, J., Wiesner, S., Meyer, N., Heuken, M., Fostiropoulos, K., Lux-Steiner, M.Ch. (2008), Fine tailored interpenetrating donor – acceptor morphology by OVPD for organic solar cells, *Thin Solid Films*, 516, S. 7160 – 7166

[Sariciftci1992] Sariciftci, N.S., Smilowitz, L., Heeger, A. J., Wudl, F. (1992), Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene, *Science*, 258, S. 1474-1476

[Saunders2008] Saunders, B. R., Turner, M. L. (2008), Nanoparticle – polymer photovoltaic cells, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 138, S. 1-23

[Shrotriya2006] Shrotriya, V., Li, G., Yao, Y., Chu, C.-W., Yang, Y. (2006), Transition metal oxides as the buffer layer for polymer photovoltaic cells, *Appl. Phys. Lett.*, 88, 073508

[Sista2007] Sista, S., Yao, Y., Yang, Y. (2007), Enhancement in open circuit voltage through a cascade-type energy band structure, *Appl. Phys. Lett.*, 91, 223508

[Song1993] Song, L.W., Fredette, K.T., Chung, D.D.L., Kao, Y.H. (1993), Superconductivity in interhalogen-doped fullerenes, *Solid State Communications*, 87, S. 387-391

[Srikant1998] Srikant, V., Clarke, D. R. (1998), On the optical band gap of zinc oxide, *J. Appl. Phys.*, 83, S. 5447-5451

[Steim2008] Steim, R., Choulis, S. A., Schilinsky, P., Brabec, C. J. (2008), Interface modification for highly efficient organic photovoltaics, *Appl. Phys. Lett.*, 92, 093303

[Steim2010] Steim, R., Kogler, F. R., Brabec, C. J. (2010), Interface materials for organic solar cells, *J. Mater. Chem.*, 20, S. 2499-2512

[Sumi1977] Sumi, A. (1977), Phase Diagram of an Exciton in the Photon Field, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 43, S. 1286-1294

[Takagahara1992] Takagahara, T., Takeda, K. (1992), Theory of the quantum confinement effect on excitons in quantum dots of indirect-gap materials, *Phys. Rev. B*, 46, S. 15578-15581

[Talapin2001] Talapin, D. V., Rogach, A. L., Kornowski, A., Haase, M., Weller, H. (2001), Highly luminescent monodisperse CdSe and CdSe/ZnS nanocrystals synthesized in a hexadecylamine-trioctylphosphine oxide-trioctylphosphine mixture, *Nano Lett.*, 1, S. 207-211

[Tang1986] C. W. Tang (1986), Two-layer organic photovoltaic cell, *Appl. Phys. Lett.*, 48, S. 183-185

[Tengstedt2006] Tengstedt, C., Osikowicz, W., Salaneck, W. R., Parker, I. D., Hsu, C.-H., Fahlman, M. (2006), Fermi-level pinning at conjugated polymer interfaces, *Appl. Phys. Lett.*, 88, 053502

[Tran-Thi1997] Tran-Thi, T.-H. (1997), Assemblies of phthalocyanines with porphyrins and porphyrazines: ground and excited state optical properties, *Coord. Chem. Rev.*, 160, S. 53-91

- [Umrath1998] Umrath, W. 1998, Fundamentals of Vacuum Technology, *Oerlikon*
- [Vanmaekelbergh2005] Vanmaekelbergh, D., Liljeroth, P. (2005), Electron-conducting quantum dot solids: novel materials based on colloidal semiconductor nanocrystals, *Chem. Soc. Rev.*, 34, S. 299-312
- [Waldauf2006] Waldauf, C., Morana, M., Denk, P., Schilinsky, P., Coakley, K., Choulis, S. A., Brabec, C. J. (2006), Highly efficient inverted organic photovoltaics using solution based titanium oxide as electron selective contact, *Appl. Phys. Lett.*, 89, 233517
- [Weller1993] Weller, H. (1993), Quantized Semiconductor Particles: A Novel State of Matter for Materials Science, *Adv. Mater.*, 5, S. 88-95
- [Wise2000] Wise, F. W. (2000), Lead Salt Quantum Dots: the Limit of Strong Quantum Confinement, *Acc. Chem. Res.*, 33, S. 773-780
- [Yablonovitch1986] Yablonovitch, E., Allara, D. L., Chang, C. C., Gmitter, T., Bright, T. B. (1986), Unusually Low Surface-Recombination Velocity on Silicon and Germanium Surfaces, *Phys. Rev. Lett.*, 57, S. 249-252
- [Yip2008] Yip, H.-L., Hau, S. K., Baek, N. S., Jen, A. K.-Y. (2008), Self-assembled monolayer modified ZnO/metal bilayer cathodes for polymer/fullerene bulk-heterojunction solar cells, *Appl. Phys. Lett.*, 92, 193313
- [Yu2003] Yu, W. W., Qu, L., Guo, W., Peng, X. (2003), Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals, *Chem. Mater.*, 15, S. 2854-2860
- [Zabel2009] Zabel, P., Dittrich, Th., Funes, M., Durantini, E. N., Otero, L. (2009), Charge Separation at Pd-Porphyrin/TiO<sub>2</sub> Interfaces, *J. Phys. Chem. C*, 113, S. 21090-21096
- [Zhou2006] Zhou, Y., Li, Y., Zhong, H., Hou, J., Ding, Y., Yang, C., Li, Y. (2006), Hybrid nanocrystal/polymer solar cells based on tetrapod-shaped CdSe<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub> nanocrystals, *Nanotechnology*, 17, S. 4041-4047
- [Zhou2010] Zhou, Y., Riehle, F. S., Yuan, Y., Schleiermacher, H.-F., Niggemann, M., Urban, G. A., Krüger, M. (2010), Improved efficiency of hybrid solar cells based on non-ligand-exchanged CdSe quantum dots and poly(3-hexylthiophene), *Appl. Phys. Lett.*, 96, 013304
- [Zillner2011] Zillner, E., Dittrich, Th. (2011), Surface photovoltage within a monolayer of CdSe quantum dots, *Phys. Stat. Sol. RRL*, 5, S. 256-258
- [Zillner2012] Zillner, E., Fengler, S., Niyamakom, P., Rauscher, F., Köhler, K., Dittrich, Th. (2012), Role of Ligand Exchange at CdSe Quantum Dot Layers for Charge Separation, *J. Phys. Chem. C*, 116, S. 16747-16754

## Publikationsliste des Autors

### Veröffentlichungen in referierten Fachzeitschriften mit Bezug zur Dissertationsschrift

Fengler, S., Dittrich, Th., Rusu, M. (2015), Electronic transitions and band offsets in C<sub>60</sub>:SubPc and C<sub>60</sub>:MgPc on MoO<sub>3</sub> studied by modulated surface photovoltage spectroscopy, *J. Appl. Phys.*, 118, 035501

Fengler, S., Zillner, E., Dittrich, Th. (2013), Density of Surface States at CdSe Quantum Dots by Fitting of Temperature-Dependent Surface Photovoltage Transients with Random Walk Simulations, *J. Phys. Chem. C*, 117, S. 6462–6468

Zillner, E., Fengler, S., Niyamakom, P., Rauscher, F., Köhler, K., Dittrich, Th. (2012), Role of Ligand Exchange at CdSe Quantum Dot Layers for Charge Separation, *J. Phys. Chem. C*, 116, S. 16747-16754

### Weitere Veröffentlichungen in referierten Fachzeitschriften

Juma, A. O., Pistor, P., Fengler, S., Dittrich, Th., Wendler, E. (2012), Copper diffusion in thin In 2 S 3 layers investigated by Rutherford Backscattering Spectroscopy, *Thin Solid Films*, 520, S. 6740-6743

Lin, X. Z., Dittrich, Th., Fengler, S., Lux-Steiner, M. Ch., Ennaoui, A. (2013), Correlation between processing conditions of Cu<sub>2</sub>ZnSn(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub> and modulated surface photovoltage, *Appl. Phys. Lett.*, 102, 143903

Herrmann-Geppert, I., Bogdanoff, P., Radnik, J., Fengler, S., Dittrich, Th., Fiechter, S. (2013), Surface aspects of sol-gel derived hematite films for the photoelectrochemical oxidation of water, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15, 1389

Klein, D., Ohm, W., Fengler, S., Kunst, M. (2014), Comparison between transient and frequency modulated excitation: Application to silicon nitride and aluminum oxide coatings of silicon, *Rev. Sci. Instrum.*, 85, 065105

### Konferenzbeiträge

Fengler, S., von Morzé, N., Wiesner, S., Dittrich, Th., Rusu, M., Lux-Steiner, M. Ch. (2014), Modulated charge separation at MoO<sub>x</sub> / organic interfaces containing C<sub>60</sub> and/or phthalocyanines, *EMRS 2014 (Spring Meeting)*, Lille (Vortrag)

Fengler, S., von Morzé, N., Dittrich, Th., Lux-Steiner, M.Ch., Rusu, M. (2014), Investigation of Exciton Dissociation at Hybrid Interfaces by Surface Photovoltage Spectroscopy, *EUPVSEC 2014*, Amsterdam (Vortrag)

Fengler, S., Zillner, E., Dittrich, Th. (2012), Temperature dependent relaxation of separated charge carriers at CdSe-QD / ITO interfaces, *DPG Frühjahrstagung 2012*, Berlin (Vortrag)

Jeong, A. R., Fengler, S., Wiesner, S., Liao, X., Wilks, R.G., Gluba, M. A., Bär, M., Rusu, M. (2015), Temperature induced morpho-structural and electronic changes of MoO<sub>3</sub> thin films, *EMRS Spring Meeting 2015*, Lille (ausgezeichnetes Poster)

Herrmann-Geppert, I., Bogdanoff, P., Fengler, S., Dittrich, Th., Fiechter, S. (2013), Photoelectrooxidation of Water on Hematite Thin Films, *ECS Transactions*, 45, S. 137-147 (Konferenzschrift)

von Morzé, N., Fengler, S., Dittrich, Th., Wiesner, S., Münchenberg, T., Kaufmann, C. A., Rusu, M., Lux-Steiner, M. Ch. (2014), Charge separation at small organic molecule/CuInSe<sub>2</sub> hybrid interfaces and the influence of sodium, *EMRS 2014 (Spring Meeting)*, Lille (Vortrag)

Lin, X., Fengler, S., Dittrich, Th., Kavalakkatt, J., Lux-Steiner, M. Ch., Ennaoui, A. (2014), High quality kesterite absorber from binary and ternary nanoparticle precursors for thin film solar cells, *EMRS 2014 (Spring Meeting)*, Lille (Vortrag)

Hinrichs, V., Lascova, R., Kulyuk, L., Fengler, S., Dittrich, Th., Lux-Steiner, M. Ch., Rusu, M. (2014), Modulated charge separation at PbS-quantum dot / metal oxide interfaces, *EMRS 2014 (Spring Meeting)*, Lille (Vortrag)

Hinrichs, V., Fengler, S., Lascova, R., Kulyuk, L., Dittrich, Th., Lux-Steiner, M. Ch., Rusu, M. (2013), Charge generation and selective separation at PbS-quantum dot / metal oxide interfaces, *28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (EUPVSEC 2013)*, S. 349-351 (Konferenzschrift)

Zillner, E., Fengler, S., Dittrich, Th. (2012), Role of ligand exchange at CdSe quantum dot layers for charge separation, *Quantsol 2012*, Bad Gastein (Vortrag)

Dittrich, Th., Fengler, S., Zillner, E. (2012), Investigation of quantum dot contact systems by pulsed surface photovoltage, *Quantsol 2012*, Bad Gastein (Vortrag)

Zillner, E., Fengler, S., Dittrich, Th. (2012), Role of surfactants and defect generation in CdSe quantum dot layers for separation of photo-generated charge carriers, *DPG Frühjahrstagung 2012*, Berlin (Vortrag)

## Danksagung

Mein besonderer Dank für die Betreuung, die Unterstützung bei allen Belangen bezüglich der Dissertation und dabei im Speziellen für die vielen hilfreichen Diskussionen und die Zusammenarbeit im Labor, geht an PD. Dr. Thomas Dittrich und Dr. Marin Rusu. PD. Dr. Thomas Dittrich möchte ich darüber hinaus auch für die Zusammenarbeit im Vorfeld der Dissertation, sowie auch besonders für die Unterstützung im Zeitraum des Erstellens der Dissertationsschrift danken.

Prof. Fumagalli danke ich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

Dr. Elisabeth Zillner danke ich für die gute experimentelle Zusammenarbeit und die hilfreichen Diskussionen während der Untersuchungen der CdSe-Quantenpunktschichten.

Ich danke Sven Wiesner für Probenpräparation organischer Schichten und tatkräftige Unterstützung bei technischen Problemen während des Erstellens dieser Arbeit. Jörg Beckmann danke ich für das Lösen vieler technischer Probleme.

Ah Reum Jeong und Sergiu Vatavu danke ich für die gute Zusammenarbeit. Michael Kirsch danke ich für manchen Rat und technische Unterstützung.