

### 3 Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt

#### 3.1 Grenzfläche Halbleiter-Elektrolyt im Gleichgewicht

##### 3.1.a Im Dunkeln

Weiterführende Darstellungen des Verhaltens von Halbleitern im Elektrolyten können in der verwendeten Literatur gefunden werden (S. Morrison, S. Chandra, Y. Pleskov, R. Memming).<sup>158,159,160,161</sup>

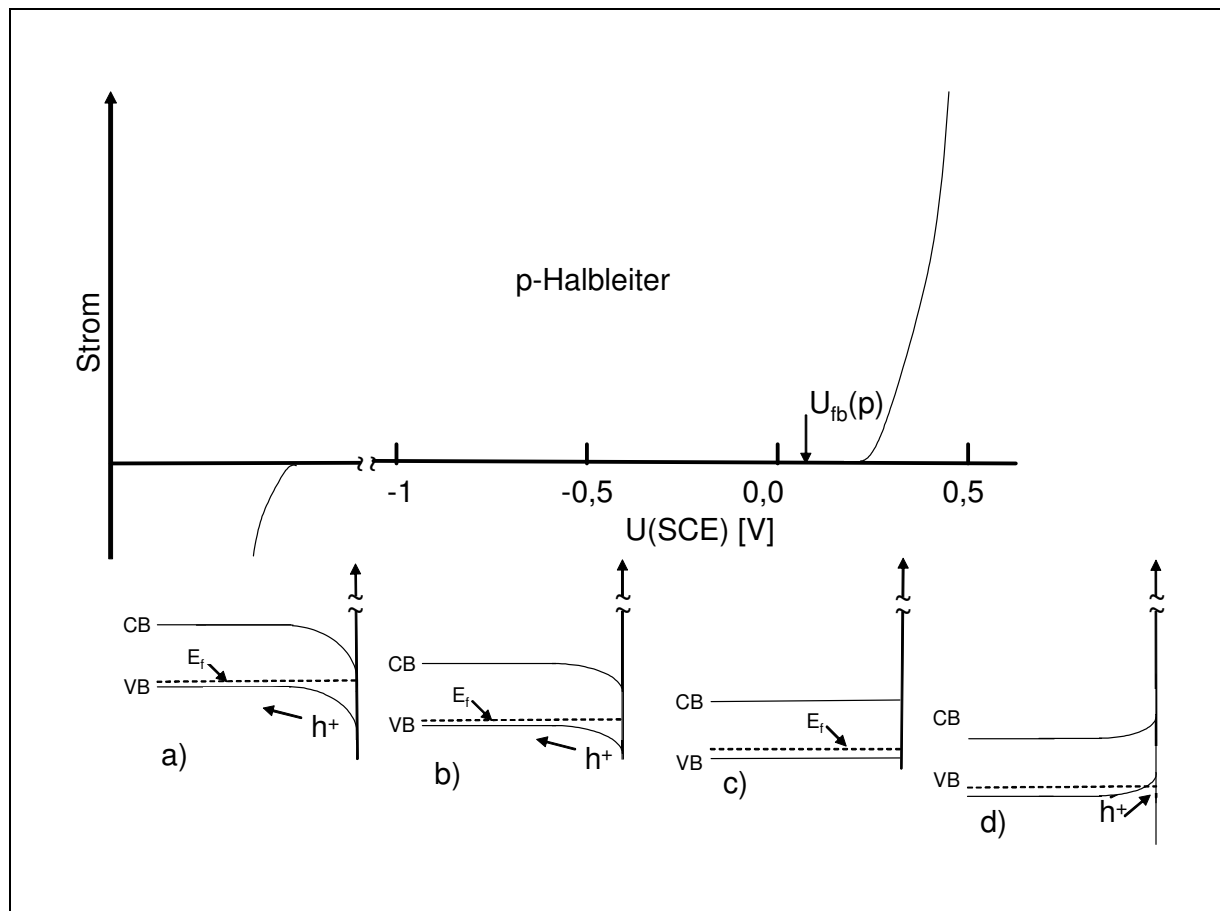


Abbildung 3.1: Stromspannungskennlinie für einen p-Halbleiter im Dunkeln (GaAs) im Dunkeln, (ausführliche Erklärung im Text)

In Abbildung 3.1 ist exemplarisch das Verhalten eines p-Halbleiters beim Anlegen eines bestimmten Potentials im Dunkeln dargestellt. Durch das Anlegen eines Potentials wird die Fermienergie im Halbleiter verändert.

Im Fall b) wird negatives Potential angelegt. Das Valenzband und das Leitungsband verbiegen sich an der Grenzfläche nach unten. Dadurch wird an der Oberfläche des Halbleiters ein elektrisches Feld ausgebildet, in dem die Löcher in das Volumen des

Halbleiters beschleunigt werden. Da in einem p-Halbleiter die Leitung überwiegend durch die Löcher zustande gebracht wird, verarmt die Oberfläche an Ladungsträgern („Verarmungszone“ an der Oberfläche des Halbleiters). In diesem Fall sperrt der Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt den Strom, ähnlich wie in einem Schottky-Kontakt zwischen Halbleiter und Metall.

Fall a) ist ein Spezialfall von b), wo in Prinzip kein Strom fließen sollte. Wenn das negative Potential eine bestimmte Höhe erreicht, können jedoch die Elektronen die vorhandene Energiebarriere durchtunneln. Es kommt zu einer sprunghaftigen Stromzunahme. Da die getunelten Elektronen Minoritätsladungsträger sind, wird von einer Inversionsschicht an der Oberfläche des Halbleiters gesprochen.

Im Fall c) wird ein positives Potential angelegt, welches dem sog. Flachbandpotential entspricht. Bei diesem Potential ist der Verlauf der Bänder genau eben. Da das Fermi-niveau eines p-Halbleiters dicht an der Valenzbandkante liegt, und das Fermi-niveau eines n-Halbleiters dicht an der Leitungsbandkante, kann bei einem Material, das unterschiedlich dotiert ist, über die Unterschiede in den Flachbandpotentialen die Bandlücke herausgefunden werden.

Im Fall d) wird ein stark positives Potential angelegt. In diesem Fall verbiegen sich die Bänder an der Oberfläche nach oben. Löcher sammeln sich an der Oberfläche und können (soweit vorhanden und mit passendem Redoxpotential ausgestattet – siehe Kapitel 3.2) durch den Elektrolyten abgeführt werden. Das Halbleiter-Elektrolyt-System kann ähnlich einer Diode in Durchlassrichtung betrieben werden. Es wird von einer „Anreicherungszone“ an der Oberfläche des Halbleiters gesprochen.

Im Ausschnitt b und c von Abbildung 3.2 wurden auch die Elektronenaffinität des Materials und die Austrittsarbeit eingezeichnet. Wenn sich die Austrittsarbeit im gesamten Halbleiter nach der Kontaktierung mit dem Elektrolyten dem Redoxpotential des Elektrolyten angleicht, kann die sich einstellende Bandverbiegung leicht erkannt werden als:

$$\Phi_B = E_{(Red/Ox)} - \chi_{SC} \quad \text{Formel 3.1.1}$$

Für einen p-Halbleiter gilt dementsprechend:

$$\Phi_B = \chi_{SC} + E_G - E_{(Red/Ox)} \quad \text{Formel 3.1.2}$$

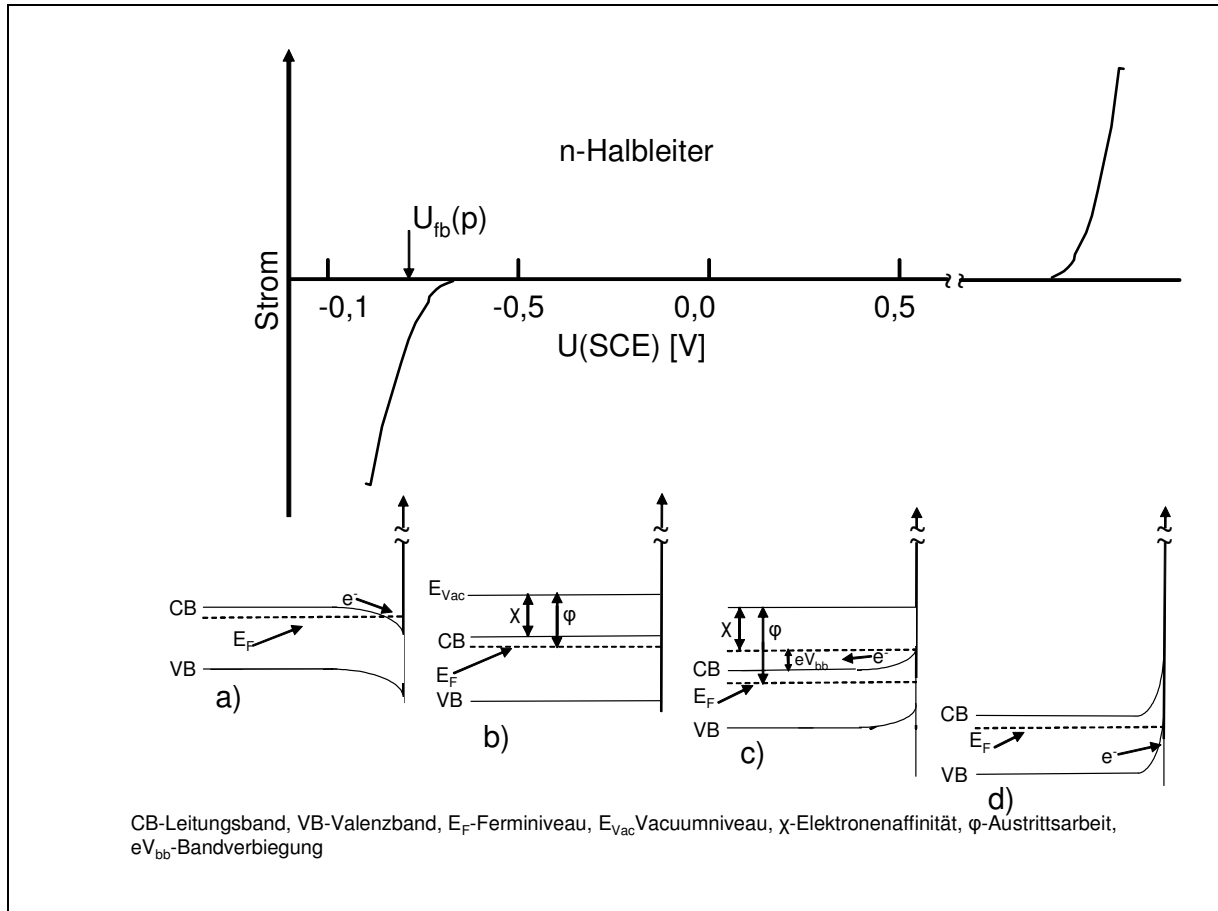


Abbildung 3.2: Stromspannungskennlinie für einen n-Halbleiter im Dunkeln, (ausführliche Erklärung im Text)

In Abbildung 3.2 ist der Fall eines n-Halbleiters bei Elektrolyt-Kontakt dargestellt. Es werden 4 Fälle unterschieden. Im Fall a) ist die Halbleiterelektrode kathodisch gepolt. Das Fermi-niveau ist nach oben verschoben und die Bänder sind an der Oberfläche nach unten verbogen. In dem entstandenen elektrischen Feld werden die Elektronen zur Oberfläche beschleunigt, reichern sich dort an bzw. werden vom Elektrolyten aufgenommen. In letztem Fall fließt ein kathodischer Strom.

Das Halbleiter-Elektrolyt-System wird in „Vorwärtsrichtung“ betrieben. In Folge dessen entsteht an der Oberfläche des Halbleiters die sog. Anreicherungszone.

Im Fall b) wird das Flachbandpotential angelegt. Bei diesem Potential fließt ein kleiner, negativer Strom.

Im Fall c) wird ein positives (anodisches) Potential angelegt. Das Fermi-niveau wird nach unten verschoben, wodurch sich die Bänder an der Oberfläche nach oben verbiegen. In dem so entstandenen elektrischen Feld werden die Elektronen in das Volumen des Halbleiters beschleunigt und die Oberfläche selbst verarmt an Ladungsträgern. Nun sperrt die Grenzfläche und es kann kein Strom fließen. Man spricht von der sog. Verarmungszone.

Im Fall d) wird ein stark positives Potential angelegt. Das Fermi-niveau bewegt sich nach unten und befindet sich unter der Valenzbandkante. Die Bänder des Halbleiters verbiegen sich an der Oberfläche sehr stark nach unten, was einen Elektronenfluss aus dem Valenzband ins Innere des Halbleiters bewirkt. Die so entstandene Schicht wird Inversionsschicht genannt, weil sie positive Ladungen (Löcher) enthält, sich aber in einem n-Halbleiter befindet.

Wenn die Halbleiterelektrode potentialfrei mit dem Elektrolyten in Kontakt gebracht wird, stellt sich ein Gleichgewicht ein. Dabei bestimmt das Redoxpotential des Elektrolyten das Fermi-niveau im Halbleiter. Je nach relativer Lage des Redoxpotentials bezogen auf das ursprüngliche Fermi-niveau im Halbleiter, werden die Bänder an der Oberfläche nach oben oder unten verbogen, ähnlich der Kontaktierung eines Halbleiters mit einem Metall.

Die Bandverbiegung an der Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche steht für den Potentialabfall, der durch den Ladungsaustausch verursacht wird. In Folge dessen entsteht ein elektrisches Feld. Dieses hat die gleiche Stärke wie der Diffusionsstrom, ist ihm aber entgegengesetzt, so dass der Nettostromfluss über die Grenzfläche Null ist.

### 3.1.b Bei Belichtung

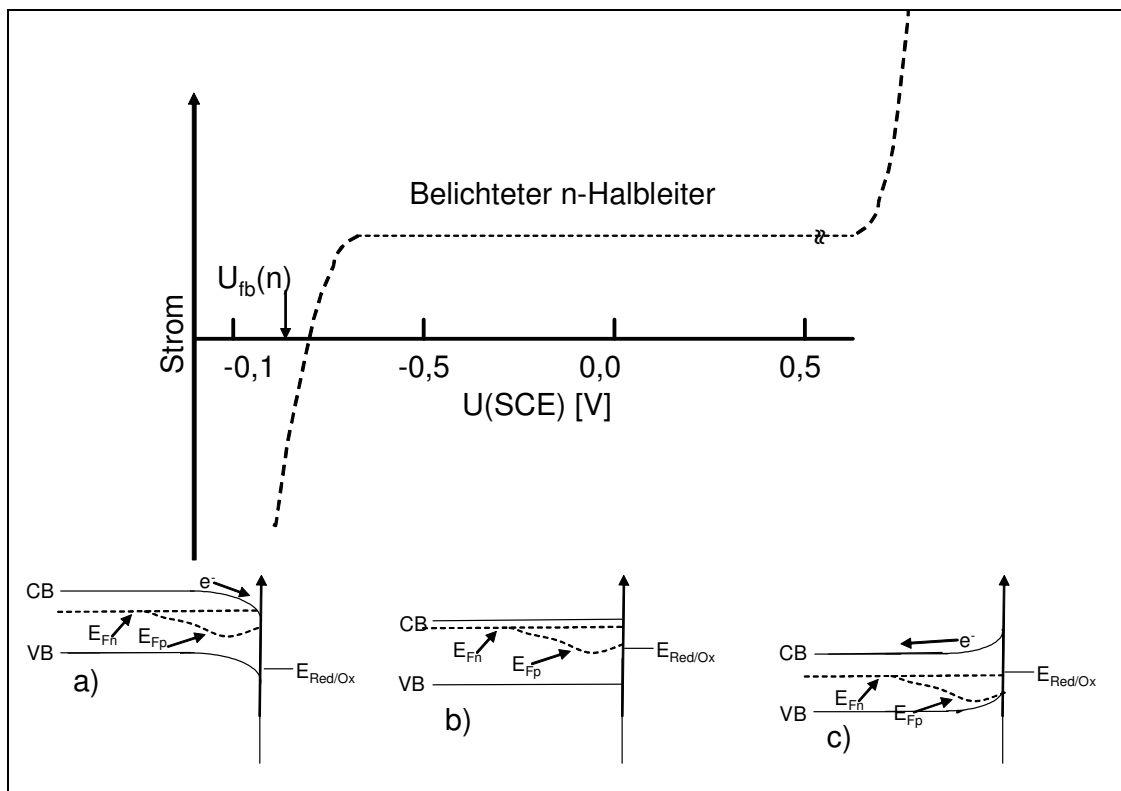


Abbildung 3.3: Oben: Strom-Spannungskennlinie belichteter n-Halbleiter, unten Bandverbiegung und Fermi-niveau, (ausführliche Erklärung im Text)

In Abbildung 3.3 ist der Fall eines belichteten n-Halbleiters exemplarisch bei verschiedenen Potentialen dargestellt. Bei Belichtung spaltet sich das Fermi-niveau der Elektronen und der Löcher in sog. „Quasifermi-niveaus“, dies ist auf die veränderte Anzahl der Ladungsträger im Vergleich zum unbelichteten Zustand zurückzuführen.<sup>162</sup>

Es gilt für die Elektronen:

$$n^* = n + \Delta n \quad \text{Formel 3.1.3}$$

und für Löcher:

$$p^* = p + \Delta p \quad \text{Formel 3.1.4}$$

die tatsächliche Fermienergie der Elektronen wird beschrieben als:

$${}_n E_F^* = E_c + kT \ln \frac{n + \Delta n}{N_c} = {}_n E_F + kT \ln \left( 1 + \frac{\Delta n}{n} \right)$$

Formel 3.1.5

für die Löcher gilt dementsprechend:

$${}_p E_F^* = E_v - kT \ln \frac{p + \Delta p}{N_c} = {}_p E_F - kT \ln \left( 1 + \frac{\Delta p}{p} \right)$$

Formel 3.1.6

In der Abbildung 3.3 (b) ist der Fall dargestellt, bei dem sich die einander entgegengesetzten Flüsse an Elektronen und Löchern aufheben. Dadurch kann zwischen der Frontelektrode und der Rückelektrode kein Strom gemessen werden, obwohl die Elektronen an der Grenzfläche in den Elektrolyten und die Löcher aus dem Elektrolyten in den Halbleiter fließen. Um diesen Fall zu erreichen, muss das Flachbandpotential um einen kleinen Betrag überschritten werden, da der tatsächliche Photostrom wegen der Rekombinationsverluste immer niedriger ausfällt als theoretisch bestimmt.

Wenn das Potential weiter erniedrigt wird (c) und in den positiven Bereich geht, kommt es zu einer größeren Bandverbiegung an der Grenzfläche. Die Elektronen bewegen sich in Richtung des Volumens des Halbleiters. Nur die durch das Licht erzeugten Löcher bewegen sich zur Grenzfläche und können dort vom Elektrolyten aufgenommen werden. In diesem Fall sind es ausschließlich Minoritätsladungsträger, die zum Photostrom beitragen. Der gemessene, positive Strom ist dabei potentialunabhängig. Bei noch höheren anodischen Potentialen Abbildung 3.3 (Kennlinie ganz rechts, kein Bänderschema) können die Elektronen – analog den Vorgängen im Dunkeln - die Barriere im Halbleiter durchtunneln. Der Strom steigt sprunghaft an. Das exakte Einsetzen dieses Stroms ist schwer zu bestimmen und durchaus nicht nur von der Bandlücke des Halbleiters abhängig, sondern auch z.B. von Faktoren wie der Leitfähigkeit und der Stärke der Dotierung. Dieser hohe, positive Strom ist potentialabhängig.

### 3.2 Elektronentransfer zwischen Halbleiter und Elektrolyt

#### 3.2.a Das Model von Gerischer

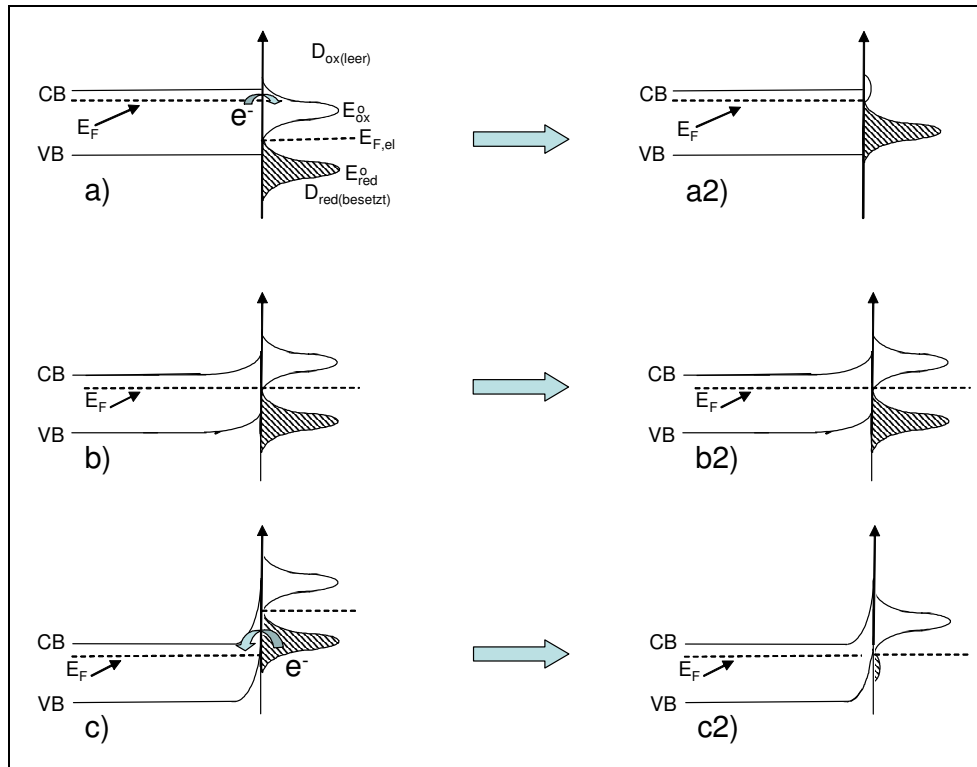


Abbildung 3.4: Energie-Diagramm für Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche im Gleichgewicht für verschiedene Elektrolytkonzentrationen

In Abbildung 3.4 wird in einem Schema die von Gerischer 1960 aufgestellte Theorie des Elektronentransfers an der Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche vorgestellt, dieses Thema wird ausführlich in der Literatur behandelt.<sup>163,164,165,166,167,168,169</sup> Dabei werden die Energieniveaus der Elektronen der oxidierten und der reduzierten Spezies mit  $E_{ox}^0$  bzw.  $E_{red}^0$  bezeichnet. Das Redoxpotential des Elektrolyten, das dem Fermi-niveau in einem Festkörper entspricht, wird mit  $E_{F,el}^0$  bezeichnet.

Zur Bestimmung der energetischen Lage des Redoxpotentials bezogen auf das Fermi-niveau kann folgende Gleichung verwendet werden:

$$E_{F,Redox} = -4,5\text{eV} - eU_{redox} \quad \text{Formel 3.2.1}$$

wobei sich  $U_{Redox}$  auf die NHE bezieht.

Die Werte für die Fermienergie der Normalwasserstoffelektrode variieren in der Literatur zwischen -4.3 eV und -4.8 eV gegen Vakuum,<sup>170,171</sup> hier wurde ein Wert von -4.5 eV gegen Vakuum angenommen.

Die energetische Lage der Elektronen im Elektrolyten wird durch das Fluktuieren der Moleküle in Lösung verbreitet. Dabei wird die Verteilung der Elektronen mit Hilfe folgender Funktionen beschrieben:

Verteilungsfunktion für die oxidierte Spezies:

$$W_{OX}(\rho) = W^0 - \exp\left[\frac{E(Ox_{solv,OX}) - E^0(Ox_{solv,OX})}{kT}\right] \quad \text{Formel 3.2.2}$$

Verteilungsfunktion für die reduzierte Spezies:

$$W_{red}(\rho) = W^0 - \exp\left[\frac{E(Red_{solv,red}) - E^0(Red_{solv,red})}{kT}\right] \quad \text{Formel 3.2.3}$$

In Abbildung 3.4 werden die drei möglichen Fälle der kathodischen Polarisierung (a, a2), keiner Polarisierung (b, b2) und der anodischen Polarisierung (c, c2) dargestellt. Im ersten Fall wird wegen der kathodischen Polarisierung das Fermi-niveau der Elektrode über das Redoxpotential des Elektrolyten angehoben. Dadurch fließen Elektronen aus dem Halbleiter in den Elektrolyten, wo sie die oxidierte Spezies des Elektrolyten reduzieren. Als Folge dessen wird sich die Verteilungswahrscheinlichkeit der oxidierten Spezies stark verkleinern und die Verteilungswahrscheinlichkeit der reduzierten Spezies stark vergrößern (Abbildung 3.4 a2). Dieser Prozess setzt sich so lange fort, bis sich das Redoxpotential des Elektrolyten dem Fermi-niveau des Halbleiters angeglichen hat.



Wenn das Fermi-niveau des Halbleiters gleich dem Redoxpotential des Elektrolyten ist, findet kein Ladungsaustausch statt (Abbildung 3.4 Fall b, b2).

Der dritte Fall tritt ein, wenn die Halbleiterelektrode anodisch polarisiert wird. Das Fermi-niveau des Halbleiters liegt nun unter dem Redoxpotential des Elektrolyten. Nun werden Elektronen aus dem Elektrolyten in den Halbleiter transferiert, die reduzierte Spezies wird oxidiert, oder andersherum betrachtet, die Löcher aus dem Halbleiter werden in den Elektrolyten transferiert und oxidieren dabei die reduzierte Spezies im Elektrolyten. Dieser Prozess läuft ebenfalls solange bis sich das Redoxpotential des Elektrolyten erhöht und dem Fermi-niveau des Halbleiters angeglichen hat. Die Verteilungsfunktion der reduzierten und oxidierten Spezies verändert sich dabei gemäß Abbildung 3.4 c2.

Weiterhin ist zu beachten, dass der Ladungstransfer bei einem Halbleiter nur über das Valenz- bzw. Leitungsband stattfinden kann. D.h. die leeren bzw. besetzten Zustände im Elektrolyten müssen mit den entsprechenden Zuständen im Leitungsband bzw. im Valenzband überlappen, damit Ladungstransfer überhaupt stattfinden kann. Eine Ausnahme bildet die in der Literatur beschriebene Möglichkeiten des Ladungstransfers über Oberflächenzustände, die energetisch innerhalb der Bandlücke liegen.<sup>172,173,174,175,176,177,178,179,180,181,182</sup> Eine weitere sehr interessante Möglichkeit des Elektronentransfers ist die sog. „Hot electron“ Injektion, bei der Elektronen, die mit  $E > E_g$  angeregt wurden, aus dem Halbleiter in den Elektrolyten injiziert werden, bevor diese ihre zusätzliche Energie an das Kristallgitter über Elektron-Phonon Wechselwirkung abgeben (Thermalisierung, Dauer  $\sim 100$  fs).<sup>183,184,185,186</sup> Dadurch ließe sich die ganze Energie der einfallenden Photonen umsetzen, und nicht nur die Energie der Bandlücke. Dies hätte auch höhere Photospannungen zu Folge.

### 3.3 Fermi-niveau Pinning

Prinzipiell sollte die Höhe der Bandverbiegung linear vom Redoxpotential des Elektrolyten, bzw. linear von der Austrittsarbeit des Metalls abhängen (bei Halbleiter-Metall Kontakt, Schottkybarriere). Bei einer Auftragung von Barrierenhöhe über die Austrittsarbeiten der verschiedenen Metalle (bzw. Redoxpotentiale der Elektrolyte) sollte die dazugehörige Funktion eine Steigung von 1 aufweisen. Bei vielen Halbleitern ist jedoch ein abweichendes Verhalten, zum Genannten zu finden (Abbildung 3.5).<sup>187,188,189,190</sup> Dieses wird mit der Aufladung von Grenzflächenzuständen bzw. Oberflächenzuständen erklärt. Übersteigt die tatsächliche Dichte der Zustände die für das einstellende Gleichgewicht typische Ladungsmenge (typischerweise  $10^{11} - 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ ), fällt das Potential nur über die Helmholtzschicht im Elektrolyten und über die Oberflächenzustände im Halbleiter ab. Eine Änderung der Bandverbiegung findet nicht statt, da der Elektronenaustausch zwischen Metall und Halbleiter hauptsächlich an den Oberflächenzuständen stattfindet.

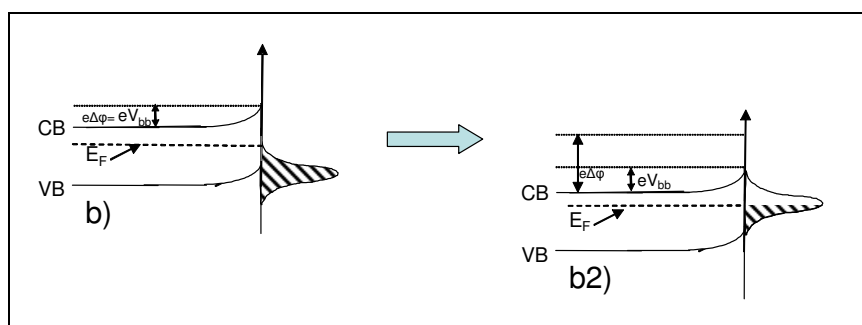


Abbildung 3.5: Fermi-niveau Pinning, (ausführliche Erklärung im Text)

Für den Grenzfall einer unendlich hohen Oberflächenzustandsdichte gilt die Bardeen-Näherung:<sup>191</sup>

$$\Phi_b = (E_G - \phi_0) \cong \frac{2}{3} E_g \quad \text{Formel 3.3.1}$$

Es wurde nachgewiesen, dass das Verhalten der Halbleiter beim Kontaktieren mit Metall stark davon abhängig ist, ob die Atome im Halbleiter kovalent oder ionisch gebunden sind.<sup>192</sup> Um dieses Verhalten besser zu charakterisieren, wurde ein Faktor S eingeführt:

$$e\phi_b = S(\phi_m - E_A) + C \quad \text{Formel 3.3.2}$$

dieser entspricht der Steigung der Funktion von  $e\phi_b$  (Größe der Bandverbiegung) über  $\phi_m$  (Austrittsarbeit des Metalls). Der Zusammenhang zwischen dieser materialspezifischen Größe und der Elektronegativitätsdifferenz ist in Abbildung 3.6 gegeben:

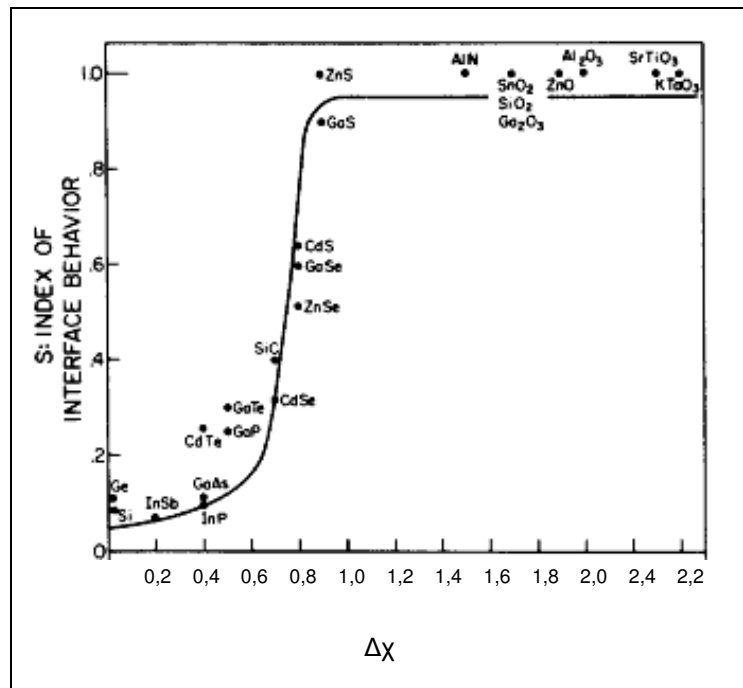


Abbildung 3.6: Unterschiedliches Fermineveau Pinning für kovalente und ionische Halbleiter<sup>193</sup>

Wenn die Elektronegativitätsdifferenz des Halbleiters kleiner als  $\sim 0.8$  eV, kommt es bei einem Halbleiter verstärkt zum Fermineveau Pinning.

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Substrat handelt es sich um  $\text{TiO}_2$ , welches eine Elektronegativitätsdifferenz von 2.2 aufweist. Somit besitzt es einen stark ionischen Charakter und würde beim Kontaktieren mit Metallen oder Elektrolyten eine Bandverbiegung ausbilden, die von der Austrittsarbeit des Metalls bzw. Redoxpotential des Elektrolyten abhängig ist (kein Fermineveau Pinning).

Für die als Absorber eingesetzten Übergangsmetall-dichalkogenide ist bekannt, dass sie aufgrund vieler Störstellen an der Oberfläche zum Fermineveau Pinning neigen.

Eine zusätzliche Schwierigkeit beim Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt ist, die mögliche Bildung von Zusatzprodukten bei Belichtung und/oder Stromfluss, die ihrerseits unterschiedliche Verteilungen und Besetzungen der Oberflächenzustände hervorrufen kann, dieses Problem wird dynamisches Fermi-niveau Pinning genannt.

Bei nanokristallinen Halbleitern verändern sich viele Eigenschaften der Materialien im Vergleich zu makroskopischen Halbleitern wie z.B. die Bandverbiegung oder die Größe der Raumladungszone. Auf diese Unterschiede wird näher im Kapitel 3.4 eingegangen.

### 3.4 Halbleiter-Elektrolyt-Kontakt an nanostrukturierten Elektroden

Nanopartikel bieten die einzigartige Chance, physikalische und chemische Eigenschaften eines Stoffes über die Veränderung der Partikelgröße zu kontrollieren. Aus diesem Grund besteht in letzter Zeit ein reges wissenschaftliches Interesse auf dem Gebiet der Nanotechnologie, insbesondere für Anwendungen in der Elektronik („Quantencomputer“), Optik, den Materialwissenschaften und nicht zuletzt der solaren Energie („Quantum dot solar cell“, theoretischer Wirkungsgrad bis 66%). Zu diesem Thema gibt es zahlreiche Übersichtsarbeiten.<sup>194,195,196,197,198</sup>

Die im vorigen Abschnitt angestellten Überlegungen zum Halbleiter-Elektrolyt-Grenzfläche müssen für Nanopartikeln noch ergänzt werden.

Eine wichtige Veränderung bei der Betrachtung der halbleitenden Nanopartikel im Elektrolyten ist der Wegfall der Bandverbiegung an der Grenzfläche. Dieser Sachverhalt kann leicht veranschaulicht werden. Bei einem schwach dotierten n-Halbleiter wie TiO<sub>2</sub> ( $N_D^+ = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ), beträgt die Debye-Länge:

$$L_{Debye}^{TiO_2} = \frac{1}{e_0} \sqrt{\frac{\epsilon_{HL} \epsilon_0 kT}{2N_D^+}} \approx 90 \text{ nm} \quad \text{Formel 3.4.1}$$

Und die Ausdehnung der Raumladungszone:<sup>199</sup>

$$W_{HL} = 2 * L_{Debye}^{TiO_2} \sqrt{\frac{e_0 \varphi^{bi}}{kT}} = 0,86 \mu m = 860 nm \quad \text{Formel 3.4.2}$$

Jedoch beträgt die Größe der z.B. in der Farbstoffsolarzelle eingesetzten P25 TiO<sub>2</sub> Partikel ca. 25 nm. Die Größe der bei Sol-Gel Verfahren entstehenden Partikel liegt bei 50 nm - 100 nm. Wie anhand der vorliegenden Debye Länge und der Ausdehnung der Raumladungszone deutlich wird, würde sich die Raumladungszone weit über die Partikelgröße hin ausdehnen, es bildet sich ein Quasiflächband aus (Ladungsabfall innerhalb des Partikels nahezu nicht vorhanden). Es kommt zu einer vollständigen Verarmung an Elektronen innerhalb des TiO<sub>2</sub>. Die Leitungsbanddiskontinuität kann nach Anderson mit:

$$\Delta E_c^{An} = \chi^{TiO_2} - \chi^{WS_2} \approx 0 \quad \text{Formel 3.4.3}$$

berechnet werden. Die Leitungsbanddiskontinuität fällt bei der Kombination von TiO<sub>2</sub> und WS<sub>2</sub> zu einer Sandwichelektrode sehr gering aus, da die Elektronenaffinitäten sehr dicht beieinander liegen.

Die Größe der Partikel beeinflusst ab einem bestimmten Radius auch die elektronischen und optischen Eigenschaften des Halbleiters, insbesondere die Bandlücke (Quantum-size-Effekt). Die verschiedenen Modelle, die die Abhängigkeit der angeregten Zustände von der Größe der Partikel beschreiben, wurden von Yoffe ausführlich diskutiert.<sup>200</sup> In der Literatur herrscht Unsicherheit über den Grenzzadius ab dem die Bandstruktur eines Volumenhalbleiters in die orbitalähnliche Energiestruktur eines Moleküls übergeht. (Für MoS<sub>2</sub> wurde experimentell ein Grenzzadius von 2.5 nm bestimmt.<sup>201,202</sup>) Es ist bekannt, dass sich die Bandlücke mit abnehmendem Teilchenradius vergrößert. Auch die Lage der Leitungsbandkante verändert sich, was

für Injektionssolarzelle sehr wichtig ist. Verschiebt sich die Leitungsbandkante des Absorbers (z.B. WS<sub>2</sub>) unter die des TiO<sub>2</sub>, ist eine Injektion nicht mehr möglich. In Abbildung 3.7 ist dieser Sachverhalt für unterschiedliche MoS<sub>2</sub>-Partikelgrößen veranschaulicht.<sup>203</sup>

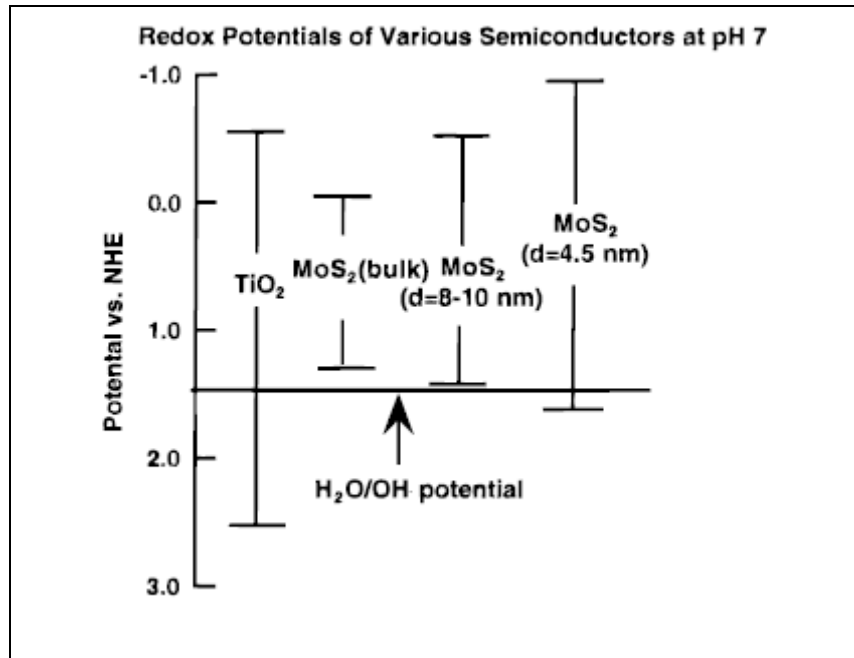


Abbildung 3.7: Veränderung der Bandlücke und der Lage der Bänder bei abnehmendem Radius von MoS<sub>2</sub> Nanopartikeln

Bereits eine Verringerung der Partikelgröße auf 4.5 nm führt zu einer Bandlückenzunahme von 1.5 eV. Erst ab einem Radius von 8 nm - 10 nm wäre eine Injektion der Elektronen aus dem MoS<sub>2</sub> ins TiO<sub>2</sub> möglich.

Nach dem von Efros<sup>204</sup> entwickeltem „Effective Mass Modell“ ist die Bandlücke proportional zu  $\frac{1}{2\mu R^2}$ , ( $\mu$  effektive Masse des Elektrons  $\approx 0.16m_0$ ,<sup>205</sup> R-Radius des Teilchens). Die Abhängigkeit der Bandlücke vom Teilchenradius lässt sich damit wie in Abbildung 3.8 gezeigt darstellen.

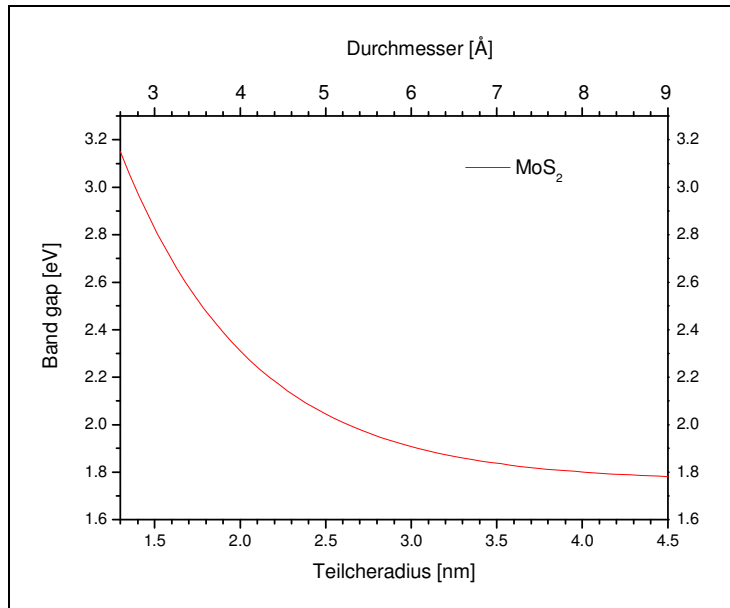


Abbildung 3.8: Abhängigkeit der Bandlücke von der Größe der Partikel bei MoS<sub>2</sub>

Es wurden auch Untersuchungen an anderen Halbleitern veröffentlicht. Bei allen wurde eine Abhängigkeit der Bandlücke von der Größe der Partikel festgestellt.<sup>206,207,208</sup>

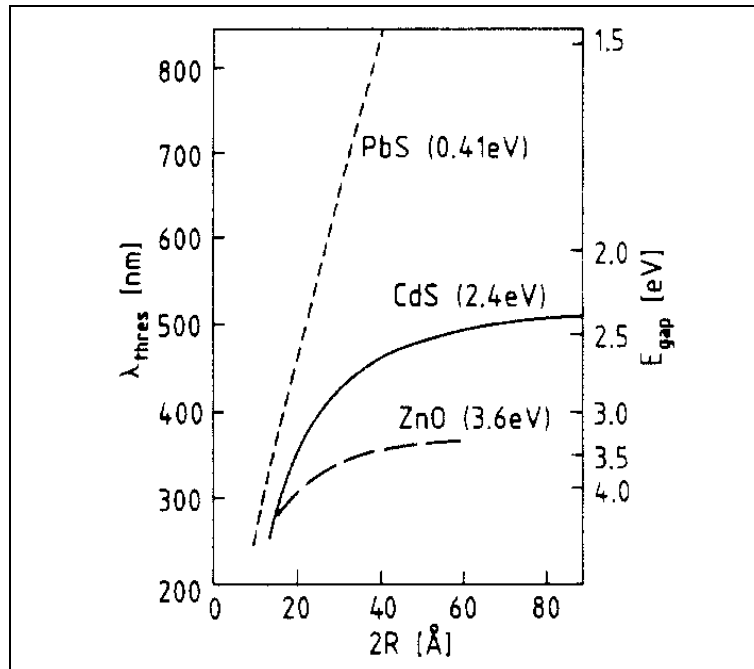


Abbildung 3.9: Abhängigkeit der Bandlücke von der Teilchengröße bei ZnO, CdS und PbS<sup>206</sup>

Die Quanteneffizienz eines Materials hängt stark vom Verhältnis zwischen Rekombination generierter Ladungsträger und ihrem Transport ab. Wird das Fick'sche Gesetz für die Diffusion innerhalb eines Partikels angenommen:

$$\tau_{tr} = \frac{R^2}{\pi^2} * D \quad \text{Formel 3.4.4}$$

und zudem  $D \approx 0,1 \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  und  $R = 10 \text{ nm}$  abgeschätzt, ergibt sich eine durchschnittliche Transportzeit von ca. 1 ps, was viel schneller als eine mögliche Rekombination ist ( $10^{-3} \text{ s}$ ), das Erreichen der Oberfläche durch die Ladungsträger wird also bei kleineren Partikeln erleichtert.

Ein qualitatives Abbild der Bandlückenvergrößerung kann erhalten werden, wenn das Aufspalten der HOMO und LUMO Orbitale von Molekülen betrachtet wird, die in immer größere Konglomerate zusammengebracht werden (Abbildung 3.10).<sup>209</sup>

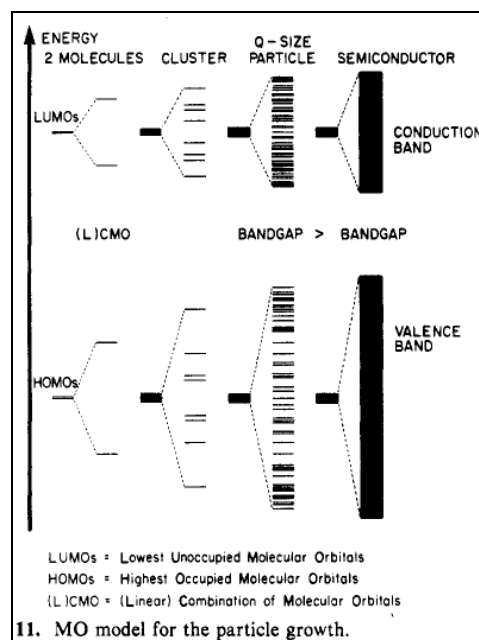


Abbildung 3.10: Aufspalten der Molekülorbitale beim Partikelwachstum