
Photosensibilisierung von C_{60} durch halbleitende Nanokristalle

Andreas Biebersdorf



München 2007

Photosensibilisierung von C_{60} durch halbleitende Nanokristalle

Andreas Biebersdorf

Dissertation
an der Fakultät für Physik
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Andreas Biebersdorf
aus Bonn

München,
den 22. Januar 2007

Erstgutachter: Prof. Dr. Jochen Feldmann
Zweitgutachter: Prof. Dr. Harald Weinfurter
Tag der mündlichen Prüfung: 21.06.2007

Veröffentlichungen im Rahmen dieser Arbeit

- A. Biebersdorf, R. Dietmüller, A. S. Sussha, A. L. Rogach, S. K. Poznyak, D. V. Talapin, H. Weller, T. A. Klar und J. Feldmann.
Semiconductor Nanocrystals Photosensitize C₆₀ Crystals.
Nano Letters, **6** (7), 1559 (2006).
- A. Biebersdorf, R. Dietmüller, A. Ohlinger, T. A. Klar, D. V. Talapin, H. Weller und J. Feldmann.
Trap State Distribution in C₆₀ Crystals Above and Below the Phase Transition Temperature.
In Vorbereitung.

Weitere Veröffentlichungen

- A. Biebersdorf, C. Lingk, M. De Giorgi, J. Sacher, M. Arzberger, C. Ulbrich, G. Böhm, M. C. Amann, G. Abstreiter und J. Feldmann.
Tunable single and dual mode operation of an external cavity quantum-dot injection laser.
Journal of Physics D - Applied Physics, **36** (16), 1928 (2003).

Vorträge und Beiträge auf Konferenzen, Seminaren und Workshops

- *Efficient photosensitization of C_{60} microcrystals with II-VI and III-V semiconductor nanocrystals*
A. Biebersdorf, R. Dietmüller, A. S. Susha, A. L. Rogach, S. K. Poznyak, D. V. Talapin, H. Weller, T. A. Klar, J. Feldmann
Posterpräsentation: International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM), Dublin (Irland), Juli 2006
- *Efficient photosensitization of C_{60} microcrystals with II-VI and III-V semiconductor nanocrystals*
A. Biebersdorf, R. Dietmüller, A. S. Susha, A. L. Rogach, S. K. Poznyak, D. V. Talapin, H. Weller, T. A. Klar, J. Feldmann
Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Dresden, März 2006
- *Semiconductor nanocrystals photosensitize C_{60} microcrystals*
A. Biebersdorf, R. Dietmüller, A. S. Susha, A. L. Rogach, S. K. Poznyak, D. V. Talapin, H. Weller, T. A. Klar, J. Feldmann
Posterpräsentation: Nanoscience with Nanocrystals international conference (NaNaX 2), Grenoble/Autrans (Frankreich), Januar 2006
- *CdSe nanoparticles photosensitize C_{60} crystals*
A. Biebersdorf, A. S. Susha, A. L. Rogach, D. V. Talapin, H. Weller, T. A. Klar, J. Feldmann
Fall meeting of the Materials Research Society (MRS), Boston, MA (USA), Dezember 2005
- *Semiconductor nanocrystals photosensitize C_{60} microcrystals*
A. Biebersdorf, A. S. Susha, A. L. Rogach, S. K. Poznyak, D. V. Talapin, H. Weller, T. A. Klar, J. Feldmann
Workshop „Optoelectronics from the drawing board to the production line“, Riezlern (Österreich), September 2005
- *Photoinduced doping of composite films of C_{60} molecules and CdSe nanocrystals*
A. Biebersdorf, R. Dietmüller, A. S. Susha, A. L. Rogach, D. V. Talapin, H. Weller, T. A. Klar, J. Feldmann
Posterpräsentation: CeNS Winterschule „NanoScience: From Quantum Bits to Life Science“, Mauterndorf (Österreich), Februar 2005

-
- *Photoconductivity of composite films of CdSe nanocrystals and C₆₀ molecules*
A. Biebersdorf, A. S. Sussha, A. L. Rogach, D. V. Talapin, H. Weller, T. A. Klar, J. Feldmann
Posterpräsentation: CeNS Joint Workshop „Nanoscience - linking disciplines“, Venedig (Italien), September 2004
 - *Photoconductivity of composite films of CdSe nanocrystals and C₆₀ molecules*
A. Biebersdorf, A. S. Sussha, A. L. Rogach, D. V. Talapin, H. Weller, T. A. Klar, J. Feldmann
Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Berlin, März 2004
 - *Tunable single and dual mode operation of an external cavity quantum dot injection laser*
A. Biebersdorf, C. Lingk, M. De Giorgi, M. Arzberger, C. Ulbrich, G. Böhm, M.-C. Amann, G. Abstreiter, J. Feldmann
Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Dresden, März 2003
 - *Grätzel Cells and electron transfer between dyes and TiO₂ colloids*
A. Biebersdorf
Workshop „Applications in Photonics and Optoelectronics“, Riezlern (Österreich), September 2002

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	xi
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	5
2.1 Photoleitfähigkeit und Photosensibilisierung	7
2.1.1 Photoleitfähigkeit	10
2.1.2 Photosensibilisierung: Erhöhung des Photostromes durch Ladungstransfer	12
2.2 Halbleitende Nanokristalle	13
2.2.1 Nanokristalle als naßchemisch hergestellte Quantenpunkte . .	14
2.2.2 Quantisierung in Abhängigkeit von der Größe der Nanokristalle	16
2.2.3 Die Leitfähigkeit in Nanokristallfilmen und die Lage der Energieniveaus	20
2.3 Molekülkristalle aus dem Fulleren C ₆₀	22
2.3.1 Die fcc- und sc-Phase des C ₆₀ -Kristalls	23
2.3.2 Die optische Bandlücke und das Konzept der Mobilitätskante .	24
2.3.3 Stromtransport in C ₆₀ unter Einfluß der Fallenzustände	27
2.3.4 Die Fallenzustandsverteilung in C ₆₀	30
3 Experimentelle Methoden und Charakterisierung der Proben	35
3.1 Die Elektrodenstrukturen und deren lithographische Herstellung . . .	35
3.2 Der Photostrommessplatz und die Beschreibung der Messungen . . .	40
3.2.1 Die Messung des Photostromes	42
3.2.2 Zyklische Voltametrie	44
3.3 Materialien, Herstellung und Charakterisierung der Proben	45
3.3.1 C ₆₀ und CdSe-Nanokristalle	46
3.3.2 Die Erzeugung der nadelförmigen Kristalle durch Auftropfen .	48
3.3.3 Mikroskop- und TEM-Aufnahmen der C ₆₀ / Nanokristall-Komposite	49

4	Photosensibilisierung von C₆₀	53
4.1	CdSe-Nanokristalle photosensibilisieren C ₆₀	53
4.1.1	Photostrom in C ₆₀ / CdSe-Nanokristall-Kompositen	53
4.1.2	C ₆₀ -Kristalle als Elektronentransportmedium	56
4.1.3	Elektronentransfer zwischen CdSe-Nanokristallen und C ₆₀	58
4.1.4	Abhängigkeit des Photostromes von der Anregungswellenlänge	64
4.2	Modell der Photosensibilisierung von C ₆₀	66
4.3	Bestimmung der Parameter der Fallenverteilungsfunktion in C ₆₀	68
4.3.1	Die charakteristische Tiefe der Fallenverteilungsfunktion	69
4.3.2	Bestimmung der Aktivierungsenergie	72
4.3.3	Berechnung der relativen Fallenzustandsdichten	74
5	Realisierung optoelektronischer Bauelemente	81
5.1	Spektral empfindliche Photodetektoren	81
5.1.1	Variation der Größe der CdSe-Nanokristalle	81
5.1.2	Verschiedene Materialien: CdTe- und InP-Nanokristalle	83
5.1.3	Abschätzung der Effizienz der Photosensibilisierung	84
5.2	Einzelne C ₆₀ -Kristalle als Photodetektoren	86
5.3	Realisierung eines optisch schaltbaren Feldeffekttransistors	89
6	Zusammenfassung und Ausblick	93
	Literaturverzeichnis	97
	Danksagung	113

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit werden erstmalig Mischfilme aus dem photoleitenden Buckminsterfulleren C_{60} und halbleitenden Nanokristallen untersucht. Als zentrale Ergebnisse werden die Photosensibilisierung durch einen Elektronentransfer, die temperaturabhängigen Parameter der Fallen-Verteilungsfunktion im C_{60} , sowie die Realisierung optoelektronischer Bauelemente vorgestellt.

Organische Materialien sind mögliche Alternativen zu kristallinen Halbleitern für die Herstellung von optoelektronischen Bauelementen, die in vielen alltäglichen Geräten, z. B. in Kopierern, Verwendung finden. Eine besondere Aufmerksamkeit gilt dabei dem bekannten und bewährten Elektronenakzeptor C_{60} , der intensiv erforscht wird. Obwohl bisher einige Kombinationen aus Photoleitern und photosensibilisierenden Materialien untersucht worden sind, konnte bisher nicht gezeigt werden, daß die hervorragenden optischen Eigenschaften halbleitender Nanokristalle für eine Photosensibilisierung von C_{60} genutzt werden können.

Diese Lücke wird mit dieser Arbeit geschlossen: CdSe-, CdTe- und InP-Nanokristalle transferieren nach einer optischen Anregung Elektronen zum C_{60} . Dort füllen die Elektronen Fallenzustände auf, wodurch der Abstand zwischen dem Fermi-niveau und der Mobilitätskante etwa halbiert wird und die Elektronen leichter durch thermische Anregung über die Mobilitätskante gehoben werden können. Dies zeigt sich vor allem durch den Photostrom eines C_{60} / Nanokristall-Mischfilmes, der drei Größenordnungen größer ist als der Photostrom eines reinen C_{60} -Filmes.

Die temperaturabhängige Verteilungsfunktion der Fallenzustände in C_{60} wird untersucht und erstmalig ein vollständiger Parametersatz dieser Verteilung sowie die Quellen der Fallenzustände bestimmt. Bei Temperaturen zwischen 150 und 200 K wird der Stromtransport durch Fallenzustände dominiert, die hauptsächlich durch Sauerstoff induziert werden und eine charakteristische Fallentiefe von etwa 15 meV besitzen. Im Gegensatz hierzu wird der Stromtransport oberhalb von 250 K durch Fallen dominiert, die mit 35 meV eine etwa doppelt so tiefe charakteristische Fallentiefe besitzen und im Zusammenhang mit den Rotationen der C_{60} -Moleküle stehen. In einer quantitativen Analyse wird gezeigt, daß bei Raumtemperatur etwa 100 mal mehr Fallenzustände vorhanden sind als bei 200 K.

Durch die Bestimmung der Parameter der Fallenzustandsverteilung konnte ein besseres Verständnis der Transportprozesse in C_{60} -Kristallen erlangt werden. Durch die Demonstration von vollständig aus Lösung prozessierten optoelektronischen Bauelementen, wie z. B. spektral sensitiven Photodetektoren und einem n-leitenden optisch schaltbaren Feldeffekttransistor, wird gezeigt, daß dieses Materialsystem ein möglicher Kandidat ist, um in Zukunft kristalline Halbleiter als Materialien in optoelektronischen Bauelementen abzulösen. Die Ergebnisse sind insgesamt sowohl für mögliche Anwendungen von C_{60} oder C_{60} / Nanokristall-Kompositen als Materialien für spektral einstellbare Photodetektoren, Feldeffekttransistoren oder auch für Solarzellen relevant.

1 Einleitung

Elektronische und optoelektronische Bauelemente aus kristallinen Halbleitermaterialien wie zum Beispiel Silizium oder auch Galliumarsenid dominieren heutzutage den technologischen Alltag, sei es als Transistoren, integrierte Prozessoren, Dioden, in der Telekommunikation, in mobilen Datenspeichern oder in der Unterhaltungselektronik [1–5]. Auch Solarzellen werden seit ihrer Erfindung bis zu den heutigen hocheffizienten Varianten hauptsächlich auf der Basis von Silizium hergestellt [6–11]. Für die Herstellung solcher (opto-) elektronischen Bauelemente werden jedoch aufwendig produzierte und daher teure Wafer aus hochreinem kristallinem Silizium benötigt. Auch kostengünstigeres amorphes Silizium, wie es zum Beispiel in vielen kommerziellen Solarzellen verwendet wird, ist inzwischen sehr teuer geworden: allein der Rohstoffpreis für Silizium hat sich in den letzten beiden Jahren etwa verdoppelt, da der Bedarf die Produktion übersteigt [12].

Unter anderem aus diesen Gründen beschäftigt sich die Grundlagenforschung seit einiger Zeit mit alternativen Materialien zu kristallinen Volumenhalbleitern. Mit dem Ziel, neuartige optoelektronische Bauelemente zu realisieren, liegt ein Schwerpunkt der Forschung auf photoleitenden amorphen Materialien, wie z. B. π -konjugierten Polymeren [13, 14], dem Buckminsterfulleren C_{60} [15–17] und halbleitenden Nanokristallen [18–21].

Organische Halbleiter, zu denen sowohl π -konjugierte Polymere als auch C_{60} gehören, versprechen neben den geringeren Produktionskosten weitere Vorteile: die Materialien sind meist ungiftig, können großflächig hergestellt und auch auf flexiblen Substraten aufgebracht werden, was die Anwendungsmöglichkeiten deutlich erweitert. Außerdem lassen sich bei der Synthese Eigenschaften wie die Löslichkeit und der Absorptions- oder Emissionsbereich gezielt einstellen. Der erste große industrielle Durchbruch gelang organischen Halbleitern mit der Verwendung in Kopiergeräten. In der Herstellung von effizienten Solarzellen wurden ebenfalls erste Erfolge erzielt [7, 14, 22–32].

Die amorphen Materialien besitzen jedoch den Nachteil, daß die amorphe Struktur

unter anderem Fallenzustände induziert, die den Ladungsträgertransport maßgeblich beeinflussen [33] und seine Beschreibung schwierig gestalten. In C_{60} konnte eine exponentielle Verteilung der Fallenzustände identifiziert werden [34, 35], allerdings sind bisher keine genauen Parameter für diese Verteilungsfunktion bekannt. Da für optoelektronische Bauelemente ein gutes Verständnis des Stromtransportes entscheidend ist, hat die Erforschung dieser Problemstellung hohe Priorität.

Halbleitende Nanokristalle verbinden zum Teil die Vorteile der organischen Halbleiter mit denen der kristallinen Volumenhalbleiter. Einerseits besitzen die wenige Nanometer großen Halbleiterkristalle ähnlich gute optische Eigenschaften wie kristalline Volumenhalbleiter, andererseits werden sie in einer naßchemischen Synthese hergestellt. Da die Nanokristalle nach der Synthese in Lösung vorliegen, können sie zum einen leicht prozessiert und zum anderen kann ihre Oberfläche modifiziert und vor allem funktionalisiert werden. In den letzten Jahren wurden bereits einige optoelektronische Bauelemente aus diesen Materialien realisiert [7, 21, 36–46].

Organische Halbleiter können als Photoleiter eingesetzt werden, welche essentielle Bestandteile von optoelektronischen Bauelementen sind. Zu diesen zählt man nicht nur Photoleiter in Photokopierern [5, 22, 23], sondern auch ganz allgemein Photodetektoren und CCD-Chips, wie sie z. B. in Digitalkameras eingesetzt werden, sowie Solarzellen. Die Empfindlichkeit der Photoleiter kann vergrößert werden, wenn sie mit einer kleinen Menge von photosensibilisierendem Material gemischt oder überzogen werden [47]. Einige Kombinationen von Photoleitern und sensibilisierenden Materialien wurden bereits untersucht. Zum Beispiel werden π -konjugierte Polymere durch C_{60} -Moleküle [47–49] oder durch Nanokristalle [50, 51] sensibilisiert. C_{60} ist ein bewährter organischer Elektronenakzeptor, weshalb diesem Material eine besondere Aufmerksamkeit gewidmet wird. So wurden bereits die Leitfähigkeit und die Photoleitfähigkeit von C_{60} ohne Photosensibilisierer intensiv untersucht [16, 17, 52, 53].

Es liegt nahe, auch die halbleitenden Nanokristalle mit dem Elektronenakzeptor C_{60} zu kombinieren. Dieser Schritt wird mit der vorliegenden Arbeit vollzogen: es wird zum ersten Mal gezeigt, daß C_{60} -Kristalle durch halbleitende Nanokristalle photosensibilisiert werden können [54]. Neben der Identifizierung der Prozesse bei der Photosensibilisierung liegen weitere Schwerpunkte in der erstmaligen Bestimmung eines vollständigen Parametersatzes der temperaturabhängigen Fallenzustandsverteilung in C_{60} und der Realisierung optoelektronischer Bauelemente.

Die verwendeten C_{60} / Nanokristall-Komposite werden durch einfaches Auftropfen aus einer Lösung hergestellt. Es bilden sich beim Eintrocknen einige $10\ \mu\text{m}$ lange Kristallnadeln aus C_{60} . Filme aus diesem Mischsystem besitzen einen Photostrom, der etwa drei Größenordnungen größer ist als bei einem reinen C_{60} -Film. Dies ist eine Folge der Photosensibilisierung: Elektronen werden von den Nanokristallen zum C_{60} transferiert. Dort füllen sie Fallenzustände auf, heben das Ferminiveau der Elektronen an und erhöhen dadurch die Leitfähigkeit. Weiterhin wird erstmals ein vollständiger Parametersatz der Fallenzustandsverteilungsfunktion in C_{60} -Kristallen bestimmt und es werden die Ursachen der Fallenzustände zwischen 150 und 300 K identifiziert: bei tiefen Temperaturen in der sc-Phase des C_{60} -Kristalls zwischen 150 und 200 K wird der Stromtransport durch extrinsische Fallenzustände dominiert, die hauptsächlich durch Sauerstoff induziert werden und eine charakteristische Fallentiefe von etwa 15 meV besitzen. Im Gegensatz hierzu wird der Stromtransport bei Raumtemperatur durch Fallenzustände dominiert, die im Zusammenhang mit den Rotationen der C_{60} -Moleküle in diesem Temperaturbereich stehen und mit einer charakteristischen Fallentiefe von 35 meV etwa doppelt so tief sind wie die extrinsischen Fallenzustände. Weiterhin wird gezeigt, daß bei Raumtemperatur etwa 100-mal mehr Fallenzustände vorhanden sind, als in der sc-Phase des Kristalls.

Die Photosensibilisierung von C_{60} -Kristallen durch halbleitende Nanokristalle kann auch für die Realisierung von optoelektronischen Bauelementen genutzt werden. Der Photostrom des Mischfilmes ist spektral von der Beleuchtungswellenlänge abhängig und wird durch die Absorptionscharakteristik der Nanokristalle dominiert. Durch die Wahl der Größe oder des Materials der Nanokristalle kann daher die spektrale Empfindlichkeit gezielt variiert werden. Weiterhin wird gezeigt, daß wenige C_{60} -Kristalle eine große Verstärkung des Photostromes besitzen und dabei die gleichen spektralen Photostromereigenschaften zeigen wie komplette Filme. Das wichtigste Experiment in diesem Zusammenhang ist die Demonstration eines n-leitenden und optisch schaltbaren Feldeffekttransistors.

Die Ergebnisse dieser Arbeit besitzen eine zweifache Bedeutung: erstens wird erstmals gezeigt, daß C_{60} durch halbleitende Nanokristalle photosensibilisiert und dieses Mischsystem verwendet werden kann, um vollständig aus Lösung prozessierbare optoelektronische Bauelemente herzustellen. Damit ist dieses Materialsystem ein Kandidat, um in optoelektronischen Bauelementen verwendet zu werden. Zweitens ist die Bestimmung der Parameter der Fallenzustandsverteilung ein wichtiger Schritt

für ein besseres Verständnis der Transportprozesse in C_{60} -Kristallen.

Die Gliederung dieser Arbeit

In Kapitel Zwei werden zunächst die Photoleitfähigkeit und die Photosensibilisierung vorgestellt. Es folgt eine Beschreibung der grundlegenden Eigenschaften halbleitender Nanokristalle, wobei insbesondere auf die Abhängigkeit der Quantisierung von der Größe der Nanokristalle eingegangen wird. Der dritte Teil dieses Kapitels beschäftigt sich mit C_{60} , in dem als Schwerpunkt die Falltiefe und deren Beeinflussung durch die Kristallstruktur und anderer Faktoren betrachtet wird.

In Kapitel Drei werden die experimentellen Aufbauten, die Herstellung und Beschaffenheit der Substrate und die Durchführung der Messungen vorgestellt. Außerdem werden die verwendeten Nanokristalle und die Morphologie der C_{60} / CdSe-Komposite durch Mikroskop- und Elektronenmikroskopaufnahmen untersucht.

Kapitel Vier beschäftigt sich mit der Photosensibilisierung von C_{60} . Ein Schwerpunkt liegt in der Identifizierung des Elektrons als transferierter Ladungsträger und die Entwicklung des Modells der Photosensibilisierung. Im zweiten Teil des Kapitels wird ein kompletter Parametersatz der Fallenzustandsverteilung in C_{60} bestimmt: in konzentrationsabhängigen Messungen wird die charakteristische Falltiefe bei vier verschiedenen Temperaturen ermittelt. Weiterhin wird die Aktivierungsenergie aus temperaturabhängigen (Photo-) Strommessungen bestimmt. Abschließend wird eine quantitative Analyse der Dichten der Fallenzustände bei den verschiedenen Temperaturen durchgeführt.

Die Abhängigkeit des Photostromspektrums der C_{60} / Nanokristall-Mischfilme von der Größe und dem Material der Nanokristalle wird in Kapitel Fünf untersucht. Es folgt die Demonstration der Realisierung von zwei weiteren optoelektronischen Bauelementen: es werden sowohl einzelne C_{60} -Kristalle charakterisiert, als auch ein optisch schaltbarer Feldeffekttransistor vorgestellt.

Die Arbeit schließt mit einer Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse und einem kurzen Ausblick.

2 Grundlagen

Bevor die Ergebnisse dieser Arbeit diskutiert werden können, ist es nötig, sich mit den physikalischen Grundlagen vertraut zu machen. In diesem Kapitel wird zunächst der Kontext dargestellt, in den die Photosensibilisierung von C_{60} eingeordnet werden kann. Anschließend werden die physikalischen Grundlagen beschrieben und erklärt, die zum Verständnis dieser Arbeit nötig sind. Dazu gehören sowohl eine Beschreibung der kristallinen Halbleiternanokristalle als auch die des organischen Halbleiters C_{60} .

Die Bedeutung von Ladungstransfer-Kompositsystemen

Optoelektronische Bauelemente stellen eine Schnittstelle zwischen der Elektronik und dem Licht dar: Leuchtdioden und Halbleiterlaser auf der Basis von kristallinen Festkörpern (z. B. Silizium oder Galliumarsenid) sind inzwischen bedeutende Gegenstände des Alltags geworden. Die Effizienzen dieser Bauelemente sind bereits sehr hoch, allerdings gilt dies auch für die Produktionskosten, da für die Herstellung einkristalline Substrate benötigt werden. Um diese Kosten zu verringern, wird in den letzten Jahren verstärkt versucht, die kristallinen durch organische Halbleiter (wie zum Beispiel C_{60} oder π -konjugierte Polymere) zu ersetzen. In Kopiergeräten ist dies bereits gelungen: die Photoleiter in diesen Geräten werden inzwischen fast ausschließlich aus organischen Halbleitern hergestellt [22, 23].

Die organischen Halbleiter bieten weitere entscheidende Vorteile: sie sind meist ungiftig, können aus einer Lösung prozessiert und auch auf flexiblen Oberflächen aufgebracht werden. Weiterhin bietet die chemische Synthese die Möglichkeit, einige Eigenschaften gezielt zu kontrollieren. So können zum Beispiel die Löslichkeit, der Absorptions- und der Lumineszenzbereich auf die jeweiligen Anforderungen eingestellt werden.

Diese Vorteile werden jedoch durch eine überwiegend amorphe Struktur der Materialien erkauft, was die Beschreibung der physikalischen Prozesse deutlich komplizierter macht. Insbesondere kann der Strom nicht mehr durch einfachen

Ladungstransport im Leitungsband beschrieben werden. Vielmehr müssen hierbei Fallenzustände berücksichtigt werden (siehe Abschnitt 2.3.3 in diesem Kapitel). Auch sind einige entscheidende Probleme bei der Realisierung von Bauelementen noch nicht zufriedenstellend gelöst. So sind z. B. die Lebensdauern der Bauelemente zu kurz und die Effizienzen zu klein. Die aktuelle Forschung zielt darauf ab, diese Probleme zu lösen und die physikalischen Prozesse in diesen Materialien zu verstehen [27, 30, 47, 48, 50, 55–59].

Dabei ist die Erforschung von Photoleitern und Solarzellen ein sehr wichtiges Teilgebiet. Die Effizienz dieser Bauelemente hängt sehr stark davon ab, wie gut Elektronen und Löcher voneinander getrennt werden können. Ähnlich wie bei kristallinen Halbleitern bedient man sich auch bei den organischen Halbleitern der unterschiedlichen Lage der Energieniveaus bei verschiedenen Materialien, um die Elektronen effizient von den Löchern zu trennen. Es werden zwei Halbleiter miteinander gemischt; nach einer optischen Anregung erfolgt ein Ladungstransfer, so daß sich in einem Material die Elektronen, im anderen die Löcher sammeln.

Es gibt vielfältige Möglichkeiten, einen Elektronenakzeptor mit einem Elektronendonator zu kombinieren. Ein sehr bekannter Elektronenakzeptor ist z. B. das Fulleren C_{60} . Auf der anderen Seite geben die meisten Farbstoffe oder π -konjugierten Polymere leicht Elektronen ab. Die naheliegende Kombination aus π -konjugierten Polymeren und C_{60} -Molekülen wurde bereits untersucht [30, 47–49, 60–62] und es lassen sich erfolgreich Solarzellen aus derartigen Kompositsystemen herstellen [30].

Halbleitende Nanokristalle sind weitere gute Elektronenakzeptoren. Diese einige Nanometer großen Strukturen sind einfach herzustellen und absorbieren je nach ihrer Kristallgröße Licht im sichtbaren Spektralbereich. Auch dieses Materialsystem konnte erfolgreich mit π -konjugierten Polymeren kombiniert werden [50, 51, 63–67]. Ein weiteres sehr bekanntes Beispiel für Ladungstransfersysteme ist die sogenannte Grätzel-Zelle, in der Farbstoffe zusammen mit dem Elektronenakzeptor Titandioxid (TiO_2) ein Kompositsystem für Solarzellen bilden [7, 68].

In dieser Arbeit wird zum ersten Mal ein Kompositsystem aus C_{60} und halbleitenden Nanokristallen untersucht. Es wird gezeigt, daß der Photoleiter C_{60} durch die Nanokristalle photosensibilisiert wird. Da C_{60} in den zuvor genannten Mischsystemen als sensibilisierendes Material wirkt, zeigen die vorgestellten Experimente zeitgleich mit [69] erstmals, daß es überhaupt möglich ist, C_{60} zu photosensibilisieren. Anders

als in dieser Arbeit wird in [69] C_{60} durch Farbstoffe sensibilisiert.

Da sowohl C_{60} , als auch die Nanokristalle als Elektronenakzeptoren bekannt sind, ist zunächst nicht klar, ob überhaupt ein Ladungstransfer stattfinden kann und in welche Richtung dieser erfolgen würde. Die vorliegende Arbeit zeigt, daß nach einer optischen Anregung ein Elektron von den CdSe-Nanokristallen an das C_{60} transferiert wird und sich dadurch dessen Leitfähigkeit stark erhöht. Zusätzlich werden einige vollständig aus Lösung hergestellte optoelektronische Bauelemente realisiert. Dies verdeutlicht, daß das C_{60} / CdSe-Materialsystem gute Voraussetzungen mitbringt, um eventuell die kristallinen Halbleitermaterialien zu ersetzen.

Im Gegensatz zu Solarzellen, bei denen beide Ladungsträgertypen extrahiert werden, bildet das vorgestellte C_{60} / Nanokristallsystem einen Photoleiter (das C_{60}), welcher mit einem sogenannten Sensibilisierer (die Nanokristalle) umgeben ist. Da dieses Konzept ein wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit ist, wird es in den folgenden Abschnitten ausführlich beschrieben. Anschließend werden die einzelnen Komponenten, also die halbleitenden Nanokristalle und das C_{60} , vorgestellt.

2.1 Photoleitfähigkeit und Photosensibilisierung

Um die Photoleitfähigkeit zu verstehen, muß zunächst der Begriff bzw. das Konzept der Halbleiter erklärt werden. Da an dieser Stelle keine ausführliche Herleitung der Theorie der halbleitenden Festkörper durchgeführt werden kann, sei auf Standardwerke [70–74], wie z. B. *Einführung in die Festkörperphysik* von Kittel, verwiesen. Im Folgenden werden die wichtigsten Ergebnisse kurz zusammengefaßt.

Bändermodell in Halbleitern

Zur Beschreibung von Elektronen in einem Halbleiter bedient man sich normalerweise des Modells der Energiebänder bzw. der sogenannten Bandstruktur. Die Bandstruktur ist eine Darstellung der erlaubten Energiezustände in den Energie-Impuls-Beziehungen der Elektronen. Diese auch Dispersionsrelation genannte Beziehung kann am absoluten Temperaturnullpunkt ($T = 0$) durch zwei theoretische Ansätze beschrieben werden:

Bei der Näherung des freien Elektrons geht man davon aus, daß das Elektron nur wenig durch das unendlich ausgedehnte periodische Potential der Atomrümpfe V

gestört wird. Die Lösungen der Schrödingergleichung

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad , \quad \text{mit} \quad \hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + V \quad (2.1)$$

für ein Elektron der Masse m sind die sogenannten Bloch-Funktionen

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} . \quad (2.2)$$

Diese sind aus einem periodischen Teil $u_{\vec{k}}(\vec{r})$, der die gleiche Periodizität wie der Kristall besitzt, und einer ebenen Welle $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ zusammengesetzt. Unter Einbeziehung der Randbedingungen ergeben sich Energiebänder, die die für Elektronen erlaubten Zustände darstellen. Dabei gibt es Bereiche der Energie, bei denen keine erlaubten Zustände vorhanden sind. Diese werden als Bandlücke bezeichnet.

Das zweite Modell ist das des stark gebundenen Elektrons. Hier werden freie Atome mit den jeweiligen Energieeigenzuständen immer näher aneinandergebracht. Im zusammengesetzten Kristall ergeben sich dann die Energiebänder als Linearkombination der Elektroneneigenfunktionen der Atome, weshalb dieses Modell auch LCAO-Verfahren genannt wird (aus englisch: linear combination of atomic orbitals). Als Ergebnis erhält man qualitativ die gleichen Energiebänder, wie aus der Näherung des freien Elektrons [71].

In Abbildung 2.1 ist die Dispersionsrelation für Elektronen in einem Kristall als rote Kurve gezeigt. Da das Gitter periodisch mit der Gitterkonstanten a ist, können alle Impulse bzw. k -Werte in die erste Brillion-Zone ($-\frac{\pi}{a} \leq k \leq \frac{\pi}{a}$) verschoben werden. In diesem Fall spricht man von einem reduzierten Zonenschema.

Eine anschauliche Erklärung der Energielücken ist, daß ein Aufenthalt des Elektrons am Ort der positiven Gitterrümpfe aufgrund der Coulombwechselwirkung zu einer Energieabsenkung führt; befindet es sich genau zwischen zwei Atomen, so ist seine Energie erhöht. Durch diesen Effekt hebt sich die Entartung bei $k = 0$ und $k = \pm\frac{\pi}{a}$ auf, und man erhält die theoretisch berechneten roten Kurven in Abbildung 2.1.

Die Energiebänder werden mit den fermionischen Elektronen des Kristalls gefüllt. Hieraus ergeben sich schließlich zwei ausgezeichnete Energiebänder: das höchste voll besetzte Band wird Valenzband genannt, das tiefstliegenste unbesetzte oder nicht vollständig besetzte Band nennt man Leitungsband. In einem vollständig besetzten Band können sich die Elektronen nicht im Kristall bewegen, weil sie keine Energie für

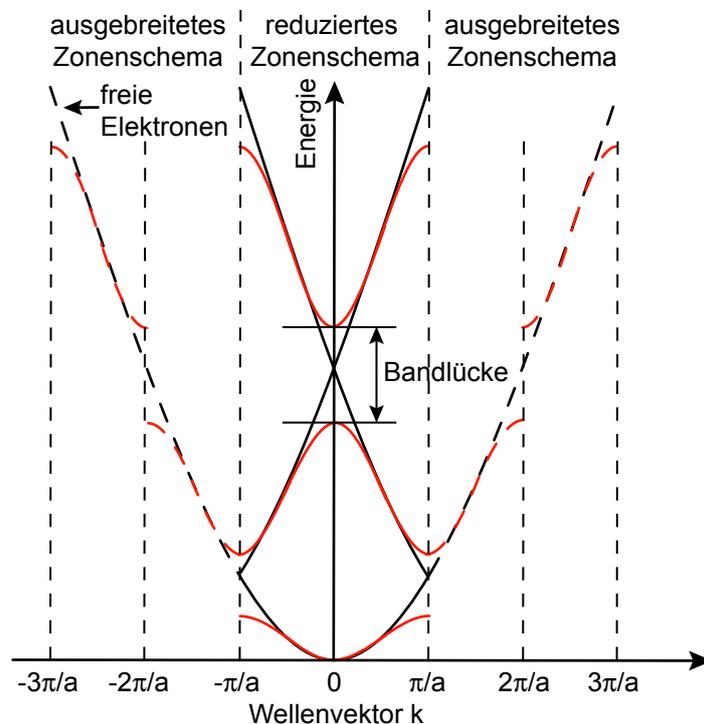


Abbildung 2.1: Energie-Impuls-Beziehung freier Elektronen (schwarze Linien). In einem eindimensionalen periodischen Potential mit der Periode a wird die Entartung bei $k = 0$ und $k = \pm \frac{\pi}{a}$ aufgehoben und es ergeben sich die roten Kurven. Gezeigt ist das erweiterte Zonenschema (gestrichelte Linien), sowie das durch Translation um reziproke Gittervektoren erzeugte reduzierte Zonenschema (durchgezogene Linien). Die Abbildung ist nach [72] gestaltet.

die Bewegung aufnehmen können. Dies ist nur dann möglich, wenn das Leitungsband wie bei allen einwertigen Metallen (z. B. Alkalimetalle oder Kupfer) nur teilweise mit Elektronen gefüllt ist, oder wenn sich zwei Energiebänder energetisch überlappen. In allen anderen Fällen müssen die Elektronen die Energielücke überwinden, um in das Leitungsband zu gelangen. Ist diese Bandlücke groß gegen die thermische Energie der Elektronen, so ist die Wahrscheinlichkeit für eine Anregung eines Elektrons sehr klein; bei diesem Festkörper handelt es sich um einen Isolator. Ein sehr guter Isolator ist z. B. Diamant mit einer Energielücke von 5,4 eV [71]. Bei Halbleitern ist die Energielücke so groß bzw. klein, daß Elektronen thermisch ins Leitungsband aktiviert werden können und dort zusammen mit den im Valenzband entstandenen Fehlstellen (sogenannte Löcher) zum Stromtransport beitragen. Die typische Energielücke der Halbleiter liegt dabei im Bereich der Energien von Photonen sichtbaren Lichts, wodurch sie besonders interessant für optoelektronische Anwendungen sind. Beispiele hierfür sind Germanium mit einer Bandlücke von 0,66 eV und Galliumarsenid (GaAs) mit einer Bandlücke von 1,43 eV. Weitere wichtige Halbleitermaterialien sind Cadmiumselenid (CdSe: 1,74 eV), Cadmiumtellurid (CdTe: 1,44 eV) und Indiumphosphid (InP: 1,27 eV) [71], aus denen auch die in dieser Arbeit verwendeten kristallinen Halbleiternanokristalle bestehen.

Bei Verbindungen aus einem Element der zweiten und der sechsten Hauptgruppe (wie bei CdSe und CdTe) spricht man auch von II / VI-Halbleitern, bei InP entsprechend von einem III / V-Halbleiter.

2.1.1 Photoleitfähigkeit

Alle Halbleitermaterialien erhöhen ihre Leitfähigkeit, wenn man sie mit Licht bei einer Photonenenergie bestrahlt, die größer als die jeweilige Bandlücke ist. Diesen Effekt nennt man intrinsische Photoleitfähigkeit [71, 75]. Wird ein Photon in dem Halbleiter absorbiert, so entsteht ein Elektron-Loch-Paar, welches unter dem Einfluß eines äußeren elektrischen Feldes dissoziieren kann. Dies ist schematisch in Abbildung 2.2 gezeigt. Die damit erzeugten zusätzlichen Elektronen im Leitungs- und Löcher im Valenzband erhöhen die jeweiligen Ladungsträgerkonzentrationen und damit die Leitfähigkeit. Photoleiter sind ganz allgemein wichtige optoelektronische Bauelemente und werden z. B. in Photodetektoren oder in Kopiergeräten verwendet [5, 22, 23].

Als ein Maß, wie stark durch diesen Effekt die Leitfähigkeit und damit der Strom verstärkt wird, ist die Verstärkung als das Verhältnis zwischen dem Strom, der unter Beleuchtung zusätzlich durch die Probe fließt, und dem Produkt aus Elementarladung (e) und der Erzeugungsrate von Elektron-Loch-Paaren definiert [75]

$$\text{Verstärkung} = \frac{\text{Photostrom} - \text{Dunkelstrom}}{e \cdot \text{Erzeugungsrate e-h-Paar}}. \quad (2.3)$$

Alternativ kann die Verstärkung auch durch das Verhältnis zwischen der Lebensdauer τ eines freien Ladungsträgers und der Zeit, die er benötigt, um von einer Elektrode

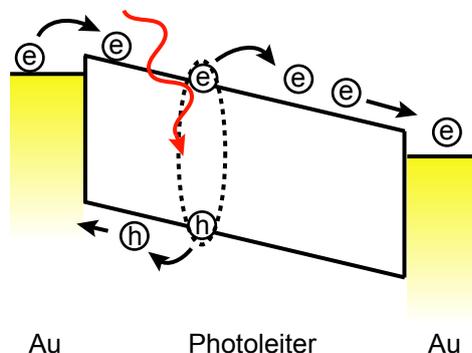


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Energieniveaus in einem Photoleiter mit einer extern angelegten Spannung. Nach der Absorption eines Photons tragen zusätzliche Elektronen im Leitungs- und Löcher im Valenzband zu einer erhöhten Leitfähigkeit bei.

durch den Photoleiter in die andere Elektrode transportiert zu werden, definiert werden [75]

$$\text{Verstärkung} = \frac{\tau}{t_{\text{Transit}}}. \quad (2.4)$$

Aus diesem Grund kann die Verstärkung eines Photoleiters Werte annehmen, die deutlich größer als eins sind, z. B. bis zu 10^5 [75]. Eine einfache Metall-Halbleiter-Diode, ein p-n-Übergang sowie ein p-i-n-Übergang haben jedoch eine Verstärkung von etwa eins [75]. Kann die Erzeugungsrate der Elektron-Loch-Paare nicht direkt bestimmt werden, ist es schwierig, einen vernünftigen Wert für die Verstärkung anzugeben. In diesem Fall kann jedoch eine Effizienz durch

$$\text{Effizienz} = \frac{\text{Photostrom} - \text{Dunkelstrom}}{e \cdot \text{Anzahl der auftreffenden Photonen pro Sekunde}} \quad (2.5)$$

definiert werden. Der Strom ist als Ladung pro Zeit definiert, daher ist die Effizienz gleich der Anzahl der Elektronen pro auftreffendem Photon, die unter Beleuchtung zusätzlich durch den Photoleiter fließen. Auch diese Effizienz kann Werte größer eins annehmen, da ein zusätzliches Elektron den Photoleiter mehrfach durchlaufen kann, wenn seine Lebenszeit größer ist als die Transitzeit.

Beendet man die Beleuchtung des Halbleiters, so rekombinieren nach und nach alle zusätzlichen Ladungsträger, bis wieder das ursprüngliche thermische Gleichgewicht im Halbleiter herrscht. Möchte man das zeitliche Abklingen des Photostromes in amorphen Halbleitern und insbesondere in C_{60} mit einem Modell beschreiben, so muß man zwei Effekte berücksichtigen: zum einen die Rekombination der Ladungsträger, die durch zufälligen Transport aufeinandertreffen (englisch: random walk), und zum anderen, daß die Ladungsträger auf dem Weg zueinander durch die Fallenzustände im Halbleiter behindert werden. Unter Berücksichtigung dieser beiden Effekte fällt der Photostrom nach einer sogenannten gestreckten Exponentialfunktion (englisch: stretched exponential) mit der Zeit ab [76–78].

Modelle, die entweder nur die Rekombination, oder nur vorhandene Fallenzustände berücksichtigen, erzeugen in der Regel einen Photostromabfall in der Form eines Potenzgesetzes [76, 79]. Erst durch die Berücksichtigung von beiden Effekten ergibt sich die gestreckte Exponentialfunktion [76]. Eine Ausnahme ist ein Modell, das eine zeitabhängige Rekombinationsrate verwendet und daraus schließlich auch eine gestreckte Exponentialfunktion entwickelt [80]. Beispiele für Materialien, in denen

ein Photostromabfall in der Form einer gestreckten Exponentialfunktion beobachtet wird, sind gläserne Materialien [81], amorphe Halbleiter [77, 82] und C_{60} [83].

2.1.2 Photosensibilisierung: Erhöhung des Photostromes durch Ladungstransfer

Bei der vorher beschriebenen intrinsischen Photoleitfähigkeit absorbiert der Halbleiter selbst Photonen. Ist seine Absorption jedoch klein, können nicht viele Elektron-Loch-Paare erzeugt werden und der Photostrom ist entsprechend niedrig. Sowohl der Photostrom als auch die Effizienz können drastisch vergrößert werden, wenn man den Photoleiter mit einer kleinen Menge eines sogenannten Photosensibilisierers kombiniert. Dessen Aufgabe ist es, mit großer Effizienz Photonen zu absorbieren und dann Ladungsträger an den Photoleiter abzugeben [47, 84]. In Abbildung 2.3 ist schematisch ein Photoleiter mit einem sensibilisierenden Material gezeigt. Dieses gibt nach einer Absorption von Photonen zusätzliche Elektronen an den Photoleiter ab, während die Löcher im sensibilisierenden Material verbleiben. Das sensibilisierende Material braucht selber kein guter elektrischer Leiter zu sein. In diesem Fall ist es nur wichtig, daß die beiden Materialien eine möglichst große Kontaktfläche miteinander besitzen. Der abgegebene Ladungsträger sollte vom gleichen Typ sein wie der Ladungsträger im Photoleiter mit der größten Beweglichkeit, da die Leitfähigkeit ansonsten sogar verringert werden kann. Es ist irrelevant, ob Elektronen oder Löcher an den Photoleiter abgegeben werden, wobei es am Effizientesten ist, wenn nur ein Ladungsträger abgegeben wird, weil die Ladungsträger sonst nach dem Transfer zu dem Photoleiter dort wieder schnell rekombinieren können.

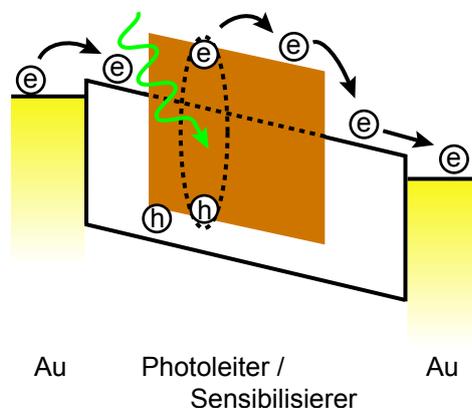


Abbildung 2.3: Die Energieniveaus in einem Photoleiter mit sensibilisierendem Material (orange gezeichnet), bei dem eine äußere Spannung angelegt ist. Der Photosensibilisierer gibt (in diesem Beispiel) nach einer Absorption eines Photons zusätzliche Elektronen an den Photoleiter ab und erhöht dadurch dessen Leitfähigkeit.

Ein Vorteil dieser Aufteilung von Absorption und Leitung ist, daß es hierdurch möglich ist, die spektrale Empfindlichkeit des Photoleiters durch eine geeignete Wahl des Absorptionsspektrums des sensibilisierenden Materials an spezielle Spezifikationen anzupassen.

Ein weiterer Vorteil der Photosensibilisierung ist, daß die Ladungsträger in der Regel räumlich voneinander getrennt werden. Dadurch wird die Rekombination gehemmt und die Lebensdauer der freien Ladungsträger erhöht, was die Effizienz durch die lange Lebensdauer deutlich vergrößert. Ist das sensibilisierende Material zudem elektrisch leitend und kann kontaktiert werden, können die dort verbliebenen Ladungsträger extrahiert werden. Dies geht über die einfache Photosensibilisierung hinaus, wird als photovoltaischer Effekt bezeichnet, und ist sehr vorteilhaft für die Realisierung von Solarzellen, weshalb hier sehr oft photosensibilisierende Materialien eingesetzt werden: als Beispiele wurden bereits Solarzellen oder Photoleiter aus C_{60} und organischen Halbleitern [30, 47–49], Halbleiter-Nanokristallen und organischen Halbleitern [50, 51, 63, 64] sowie aus Farbstoffmolekülen und TiO_2 -Nanokristallen [68] genannt.

In dieser Arbeit wird erstmals das Mischsystem aus C_{60} -Kristallen und halbleitenden Nanokristallen untersucht. Es wird gezeigt, daß auch diese beiden Materialien ein Photoleiter-Photosensibilisierer-System bilden.

2.2 Halbleitende Nanokristalle

In diesem Unterkapitel werden die verwendeten CdSe-Nanokristalle und die physikalische Beschreibung eines solchen quantisierten Systems vorgestellt. Nanokristalle sind eine Möglichkeit, noch definiertere Bedingungen für die Elektronen und Löcher als in einem Halbleiterkristall zu schaffen. Aus dem Namen ist bereits ersichtlich, daß die Größenausdehnung dieser Kristalle einige Nanometer beträgt. Dies ist zugleich die Größenordnung der Ausdehnung der Wellenfunktion der Ladungsträger, was bedeutet, daß die physikalischen Prozesse quantenmechanisch behandelt werden müssen.

In der praktischen Herstellung von solchen Nanokristallen gibt es zwei unterschiedliche Ansätze. Ein Ansatz ist die epitaktische Herstellung, wobei ein Verfahren das Stranski-Krastanow-Verfahren ist. Hierbei nutzt man aus, daß verschiedene Kristalle eine unterschiedliche Gitterkonstante besitzen. Wächst man (z. B. durch Molekular-

strahlepitaxie) eine dünne Schicht eines Materials (z. B. InAs) unter Verspannung des Gitters auf den Kristall eines anderen Materials (z. B. GaAs) auf, so formt sich ab einer Dicke von etwas über einer Atomlage der entstehende Quantenfilm um, und es bilden sich selbstorganisierte Quantenpunkte. Dies ist die Folge der Bestrebung des verspannten Materials, seine gewohnte Gitterkonstante auszubilden und dadurch seine Energie zu minimieren. In der Regel werden die Quantenpunkte anschließend überwachsen, damit möglichst wenige Oberflächendefekte auftreten. Dieses Verfahren wird in [85–93] ausführlich diskutiert und soll daher nicht weiter beschrieben werden.

Der zweite Ansatz verwendet eine naßchemische Synthese. Da die in dieser Arbeit verwendeten Nanokristalle auf diese Weise hergestellt wurden, wird dieses Verfahren nun etwas ausführlicher vorgestellt.

2.2.1 Nanokristalle als naßchemisch hergestellte Quantenpunkte

In der naßchemischen Synthese läßt man die Nanokristalle in einer Lösung wachsen. Obwohl diese Nanokristalle gegenüber den epitaktisch gewachsenen Nanokristallen eine größere Anzahl von Fallenzuständen auf der Oberfläche besitzen, bietet diese Herstellungsmethode jedoch einige entscheidende Vorteile: es können einfache und kostengünstige Geräte für die Synthese verwendet werden, darüberhinaus besteht der größte Vorteil darin, daß die Nanokristalle nach der Synthese in gelöster Form vorliegen und dadurch leicht prozessiert werden können. Zudem ist eine einfache Oberflächenfunktionalisierung der Nanokristalle möglich. Um ein Agglomerieren

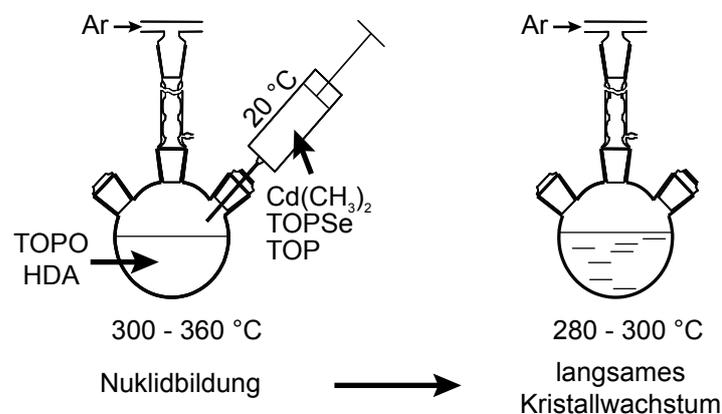


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der naßchemischen CdSe-Nanokristallsynthese nach [94].

der Nanokristalle in der Lösung zu verhindern, werden organische Stabilisatoren verwendet, die an die Oberfläche der Nanokristalle binden [95].

Die Synthese der CdSe-Nanokristalle ist schematisch in Abbildung 2.4 illustriert und läuft folgendermaßen ab, Details finden sich z. B. in [36, 37]:

- Eine Lösung aus Trioctylphosphinoxid (TOPO) und Hexadecylamin (HDA) wird auf 300 bis 360° C erhitzt; die Komponenten TOPO und HDA dienen hier gleichzeitig als Lösungsmittel und als Stabilisatoren.
- Vorkomponenten (englisch: precursor) aus Cadmiumdimethyl ($\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$) und Trioctylphosphinselen (TOP-Se) werden mit einer Temperatur von ca. 20° C injiziert. Es bilden sich Monomere aus $(\text{CdSe})_3$, die wiederum Kristallisationskeime (Nuklide) bilden. Durch die Zugabe der Vorkomponenten wird die Gesamttemperatur so weit gesenkt, daß nach einer kurzen Zeit keine weiteren Nuklide mehr gebildet werden.
- Bei der niedrigeren Temperatur von etwa 280 bis 300° C wachsen nun die vorhandenen Nuklide stetig, wobei die gewünschte Größe durch die Reaktionszeit bestimmt wird.
- Um die Synthese abzuschließen, wird die Reaktion durch rasches Abkühlen unterbrochen.

Mit dieser Synthese können CdSe-Nanokristalle mit einem Durchmesser zwischen 1,5 und etwa 5,5 nm gezüchtet werden, die mit TOPO / TOP / HDA-Molekülen bedeckt sind.

Die Synthese der InP-Nanokristalle erfolgt prinzipiell nach dem gleichen Verfahren, wobei natürlich andere Parameter benutzt werden [96]. Der große Unterschied in der Synthese der CdTe-Nanokristalle ist, daß sie in einer wäßrigen Lösung durchgeführt wird [39]. Diese Nanokristalle müssen nach der Synthese modifiziert werden, um sie in organischen Lösungsmitteln lösen zu können. Hierzu werden die Liganden partiell durch Dodekanthiole ausgetauscht [40].

Obwohl die Größe der Nanokristalle von der Reaktionszeit abhängt, unterliegt sie aufgrund der statistischen Wachstumsprozesse dennoch einer gewissen Größenverteilung. Diese kann deutlich verkleinert werden, wenn nach der Synthese eine Größenselektion durchgeführt wird. Hierbei werden nach und nach die Nanokristalle

mit dem größten Durchmesser aus der Lösung ausgefällt und abzentrifugiert. Anschließend werden sie wieder gelöst, so daß sich aus einer Synthese einige Lösungen mit verschiedenen großen Nanokristallen mit jeweils einer kleinen Größenverteilung extrahieren lassen [36, 37, 39].

2.2.2 Quantisierung in Abhängigkeit von der Größe der Nanokristalle

Bei einer Größe der Nanokristalle im Bereich einiger Nanometer kann die Bewegung der Elektronen und der Löcher im Kristall nicht mehr klassisch beschrieben werden, da deren Wellenfunktion eine vergleichbare räumliche Ausdehnung wie die Dimension des Nanokristalls besitzt. Vielmehr ist es nötig, diese Nanokristalle quantenmechanisch zu behandeln. Die Nanokristalle stellen ein dreidimensional quantisiertes System dar und sind damit der letzte Schritt einer sukzessiven Quantisierung eines makroskopischen Halbleiterkristalls.

Die unterschiedlichen Quantisierungsstufen und die Auswirkungen auf die energieabhängige Zustandsdichte der Elektronen sind in Abbildung 2.5 dargestellt. Wird ein Volumenhalbleiter zunächst in einer Dimension stark eingeschränkt, so erhält man einen sogenannten Quantenfilm, bei einer Einschränkung in zwei Dimensionen einen Quantendraht. Erfolgt die Quantisierung schließlich in allen drei Dimensionen,

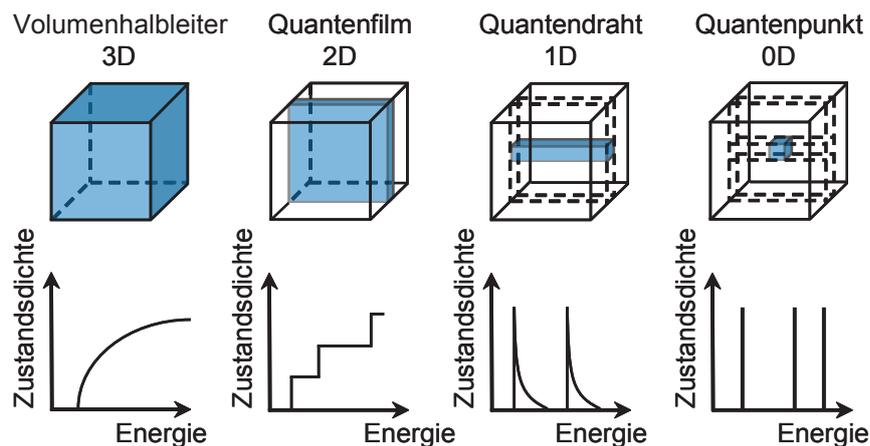


Abbildung 2.5: Abhängigkeit der Zustandsdichte von dem Grad der räumlichen Einschränkung eines Halbleiters. Bei einem Volumenhalbleiter ist die Zustandsdichte Z proportional zur Wurzel aus der Energie ($Z \sim \sqrt{E}$). Für einen Quantenfilm gilt $Z \sim \text{const.}$ und bei einem Quantendraht ist $Z \sim \frac{1}{\sqrt{E}}$. Bei Quantenpunkten ist die Zustandsdichte schließlich deltaförmig verteilt ($Z \sim \delta(E)$).

erhält man einen Quantenpunkt, in dem die Elektronen und Löcher nur noch diskrete Energiewerte annehmen können.

Diese Beschreibung der Nanokristalle geht von einer Verkleinerung bzw. Quantisierung eines ausgedehnten Festkörpers aus. Der Größenbereich von einigen Nanometern stellt jedoch gerade einen Übergangsbereich zwischen dem einzelner Atome und dem der Volumenfestkörper dar. Die Energiezustände der Nanokristalle können daher auch aus einer Kombination von Atomorbitalen hin zu einer Art Molekülorbitale der Nanokristalle entwickelt werden, analog der Entwicklung des Bandmodells im LCAO-Modell. Abbildung 2.6 zeigt dies schematisch.

Die diskreten Energieniveaus lassen sich quantenmechanisch berechnen, wobei die Größe des Quantenpunktes bzw. des Nanokristalls neben der intrinsischen Bandlücke des Halbleitermaterials ein sehr wichtiger Parameter ist. Ein geeignetes Modell für die Berechnung der Energieniveaus ist die Näherung der quasifreien Elektronen. Wie bei der Entwicklung des Bändermodells wird davon ausgegangen, daß die periodischen Potentiale der Atomrümpfe die Elektronen nur wenig stören [38]. Durch die Bragg-Streuung am Potential der Ionenrümpfe spalten die Energieniveaus im Volumenfestkörper auf, wie es bereits im Abschnitt 2.1 beschrieben worden ist. Ist die Bewegung der Elektronen nun wie im Fall der Nanokristalle räumlich eingeschränkt, so kann dies durch ein zusätzliches Potential V_i für Elektronen und Löcher in das Modell implementiert werden. Es wird

$$V_i(\vec{r}_i) = \begin{cases} 0 & \text{für } |\vec{r}_i| < R \\ \infty & \text{für } |\vec{r}_i| \geq R \end{cases} \quad (2.6)$$

gewählt, wobei \vec{r} der Ortsvektor des Elektrons bzw. des Loches ist, welches durch den Index $i = e, h$ ausgedrückt wird (h für englisch: hole). Das Potential ist dann ein

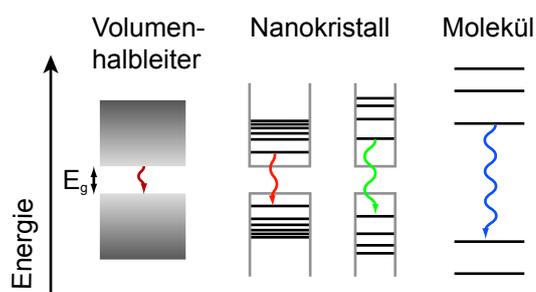


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Energiebänder eines Volumenhalbleiters sowie die Energieniveaus in zwei unterschiedlich großen Nanokristallen und in einem Molekül.

unendlich hoher Potentialwall außerhalb des Nanokristalls mit dem Radius R . Dieses Problem unterscheidet sich ausschließlich durch die Elektron-Loch-Wechselwirkung vom bekannten Problem eines kugelsymmetrischen Potentials mit unendlich hohen Wänden [97]. Es kann jedoch gezeigt werden, daß die Coulombwechselwirkung kleiner ist als die Energieeigenwerte der Quantisierung [38, 98] und daher in erster Näherung vernachlässigt werden kann. In diesem Fall spricht man auch vom Bereich der starken Beschränkung (englisch: strong confinement). Damit erhält man zwei unabhängig für Elektron und Loch lösbar stationäre Schrödingergleichungen mit dem Hamilton-Operator

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_i^*} \nabla^2 + V_i(\vec{r}_i) \quad (2.7)$$

unter den Randbedingungen aus Gleichung 2.6. Dabei sind m_i^* die effektiven Massen der Ladungsträger, die den Einfluß des periodischen Potentials aus Gleichung 2.1 berücksichtigen. Die Lösungen sind Energieeigenwerte der Form [97]

$$E_{nl,i} = \frac{\hbar^2}{2m_i^*} \frac{\chi_{nl}^2}{R^2}. \quad (2.8)$$

Die χ_{nl} bezeichnen dabei die n -ten Nullstellen der sphärischen Besselfunktionen l -ter Ordnung. Der Wert der ersten Nullstelle χ_{10} entspricht dabei genau π . Die Hauptquantenzahl n kann ganzzahlige positive Werte annehmen, l bezeichnet den Bahndrehimpuls mit den Werten $l = 0, 1, 2, \dots, n$. Aufgrund der Energie- und Drehimpulserhaltung können in dieser Näherung optisch nur Übergänge mit gleicher Haupt- und Drehimpulsquantenzahl zwischen Elektron- und Lochzuständen angeregt werden. Wie man sieht, sind die Energien aus der Quantisierung proportional zu $\frac{1}{R^2}$, also dem inversen Quadrat des Kristallradius, und können daher bei kleinen Kristallen sehr groß werden.

Möchte man auch den Beitrag durch die Coulombwechselwirkung zwischen dem Elektron und dem Loch berücksichtigen, so muß der Hamiltonoperator durch den zusätzlichen Term

$$\hat{H}_{Coulomb} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 |\vec{r}_e - \vec{r}_h|} \quad (2.9)$$

ergänzt werden. Die daraus resultierende Schrödingergleichung kann durch Variationsrechnung gelöst werden.

Effekt der Quantisierung auf die optischen Eigenschaften der Nanokristalle

Die Energieeigenwerte aus Gleichung 2.8 geben den Effekt der Quantisierung an, die die Energieniveaus im Vergleich zu denen des Volumenhalbleiters verschiebt. Der Abstand zwischen einem Elektron- und einem Lochniveau berechnet sich dann zu

$$E_{nl} = E_g + \left(\frac{\hbar^2}{2m_e^*} + \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \right) \frac{\chi_{nl}^2}{R^2}. \quad (2.10)$$

Für die Berechnung der Energie eines Exzitons muß die Coulombwechselwirkung berücksichtigt werden. Als Ergebnis für die kleinste Exzitonenergie erhält man schließlich

$$E_{10} = E_g + \left(\frac{\hbar^2}{2m_e^*} + \frac{\hbar^2}{2m_h^*} \right) \frac{\pi^2}{R^2} - 1,786 \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 R}. \quad (2.11)$$

Im Gegensatz zur Quantisierungsenergie ist die Coulombwechselwirkung proportional zum inversen Radius und spielt daher bei kleiner werdenden Nanokristallen eine immer geringere Rolle. Als Beispiel wurden die verschiedenen Beiträge für CdSe-Nanokristalle mit einem Durchmesser von 4 nm berechnet. Bei diesen Nanokristallen entspricht die Coulombwechselwirkung mit etwa 100 meV 40 % der Quantisierungsenergie [94].

Die Energie des ersten Übergangs (und damit die Energie der Lumineszenz des Nanokristalls) wird also durch die Wahl des Materials und der Größe des Nanokristalls bestimmt. Größere Nanokristalle emittieren langwelligeres Licht als kleinere Nanokristalle des gleichen Materials. Durch diese Abhängigkeit kann umgekehrt aus der spektralen Lage der Absorptionskante die Größe der jeweiligen Nanokristalle bestimmt werden [100]. Die Bandbreite des möglichen Farbspektrums

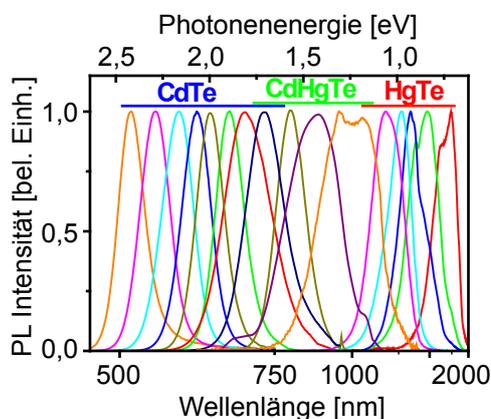


Abbildung 2.7: Photolumineszenzspektren verschieden großer Nanokristalle aus den Materialien CdTe, CdHgTe und HgTe [99]. Die Emission der Nanokristalle kann in fast dem gesamten sichtbaren und dem nahen infraroten Spektralbereich eingestellt werden.

ist exemplarisch in Abbildung 2.7 dargestellt. Gezeigt ist die Photolumineszenz von CdTe-, CdHgTe- und HgTe-Nanokristallen unterschiedlicher Größe, welche je nach Nanokristall zwischen ca. 500 und 2000 nm liegt [99]. Die Photolumineszenz von CdSe-Nanokristallen deckt sich größtenteils mit der der CdTe-Nanokristalle, ist jedoch etwas in den langwelligeren Spektralbereich hinein verschoben.

2.2.3 Die Leitfähigkeit in Nanokristallfilmen und die Lage der Energieniveaus

Da in dieser Arbeit elektrische Messungen durchgeführt werden, wird nun auf die elektrischen Eigenschaften der CdSe-Nanokristalle eingegangen. In der Regel werden jedoch nicht einzelne Kristalle, sondern Nanokristallfilme untersucht. Diese Filme bilden keinen kristallinen Festkörper, sind hochgradig ungeordnet und enthalten viele Störstellen oder Fallenzustände. Zudem sind die verschiedenen Nanokristalle nicht direkt miteinander in elektrischem Kontakt, da die organischen Liganden Isolatoren sind. Der Haupttransportprozeß ist daher ein Tunneln von Nanokristall zu Nanokristall, was zu großen elektrischen Widerständen führt [18, 101, 102]. Entfernt man die Liganden, z. B. durch Oxidation bei hohen Temperaturen, so rücken die Nanokristalle enger zusammen, die Tunnelwahrscheinlichkeit steigt exponentiell mit der Verringerung des Abstandes an und der Stromfluß ist entsprechend erhöht [102]. Dies kann auch durch chemische Behandlung erreicht werden [103], bei der zum einen der Abstand der Kristalle verringert, aber auch Fallenzustände auf der Kristalloberfläche passiviert werden. Ohne diese Behandlung weisen Filme aus CdSe-Nanokristallen elektrische Widerstände zwischen ca. 10^{14} Ωcm bei Temperaturen unter 200 K [101], ca. 10^{19} Ωcm bei 77 K [103] und ca. 10^{21} Ωcm bei 300 K [103] auf.

In dieser Arbeit werden ausschließlich unbehandelte CdSe-Nanokristalle verwendet. Aufgrund des hohen elektrischen Widerstandes kann hier von einem Isolator gesprochen und der Beitrag eines CdSe-Filmes zum Ladungsträgertransport (z. B. in einem C_{60} / CdSe-Mischfilm) vernachlässigt werden, wie es auch in Abschnitt 4.1.1 gezeigt wird.

Filme aus Nanokristallen zeigen bei Beleuchtung einen kleinen Photostrom, der eine Folge von feldunterstützter Ionisation eines angeregten Exzitons ist. Die Ladungstrennung konkurriert dabei mit der sehr schnellen strahlenden Rekombination und nichtstrahlenden Zerfallsprozessen. Die Ladungstrennung erfolgt in erster Linie

durch einen Tunnelprozeß und die Spannungsabhängigkeit des Photostromes hängt von der Energie ab, die für die Ladungsträgertrennung erforderlich ist [19, 104, 105].

Die Lage der Energieniveaus in CdSe-Nanokristallen

Die absolute Lage der Energieniveaus bestimmt, ob in dem C_{60} / CdSe-Nanokristall-Mischsystem ein Elektronentransfer zum C_{60} möglich ist oder nicht. Obwohl die Exzitonenergie sehr gut theoretisch behandelt und experimentell bestimmt werden kann, ist die absolute Lage der Energieniveaus in CdSe-Nanokristallen gegenüber dem Vakuumniveau nicht eindeutig bekannt; die Ergebnisse variieren stark mit der verwendeten Meßmethode. Erfolgt z. B. die Angabe absoluter Energien über die Näherung der effektiven Massen, wird nach Gleichung 2.10 der Anteil der Quantisierung nach dem Verhältnis der effektiven Massen von den Elektronen und der Löcher gewichtet und von der Energielage des Valenzbandes des Volumenhalbleiters subtrahiert bzw. zu der Energielage des Leitungsbandes addiert. In der Regel wird ein Verhältnis von $m_e^* = \frac{1}{3} m_h^*$ angenommen, die Energieniveaushiftung des Leitungsbandes aufgrund der Quantisierung ist also dreimal größer als die des Valenzbandes, siehe z. B. [70, 106]. Ein typischer Wert für die Lage des Leitungsbandes ist 4,3 eV bzw. 6,5 eV für das Valenzband in 3,8 nm großen CdSe-Nanokristallen [107], welche gut zu experimentellen Ergebnissen passen.

Ein anderes Beispiel ist die Bestimmung der Energieniveaus durch zyklische Voltametrie, dessen Meßverfahren in Abschnitt 3.2.2 genauer beschrieben wird. In [108] werden für 3,8 nm große CdSe-Nanokristalle für das Leitungs- und Valenzband Energien von 3,4 eV bzw. 5,3 eV gegen das Vakuumniveau gemessen.

Die Diskrepanz zu den zuerst genannten Werten macht deutlich, daß Energieniveaus, die mit unterschiedlichen Methoden gemessen oder bestimmt werden, nicht pauschal miteinander verglichen werden dürfen. Um verlässliche Daten zu gewinnen, sollten die experimentellen Bedingungen für alle untersuchten Materialien gleich sein.

In Abschnitt 2.3.2 werden die vorgestellten Werte dennoch mit den Energieniveaus des C_{60} -Kristalls verglichen, um eine erste Abschätzung der relativen Lagen zu erhalten.

2.3 Molekülkristalle aus dem Fulleren C_{60}

In diesem Abschnitt werden das Molekül C_{60} und der makroskopische C_{60} -Molekülkristall vorgestellt, welcher den Hauptbestandteil der in dieser Arbeit untersuchten Proben darstellt. In diesem Zusammenhang werden insbesondere die Zustandsverteilung der Defektstellen sowie deren Parameter diskutiert.

Das sogenannte Buckminsterfulleren oder C_{60} -Molekül wurde im Jahr 1985 zum ersten Mal künstlich synthetisiert [15]. Bei C_{60} handelt es sich um ein Molekül aus 60 Kohlenstoffatomen, die in einer nahezu kugelförmigen Form aus 12 Pentagonen und 20 Hexagonen und einem durchschnittlichen Durchmesser von 7,10 Å angeordnet sind [109]. Diese Struktur entspricht der eines Fußballes, bei dem die Kohlenstoffatome an den Schnittpunkten der Nahtstellen der Lederstücke angeordnet sind. Eine schematische Darstellung der C_{60} -Struktur sowie zum Vergleich das Photo eines Fußballes sind in Abbildung 2.8 gezeigt.

C_{60} gehört zur Familie der Fullerene: inzwischen sind viele weitere hochgeordnete Strukturen aus Kohlenstoff bekannt, sowohl kleinere Moleküle wie z. B. C_{24} , C_{32} oder C_{36} [110], als auch größere Moleküle wie unter anderem C_{76} , C_{84} oder C_{102} [111]. Die Fullerene, insbesondere aber C_{60} , sind chemisch sehr stabil und seit ihrer Entdeckung Gegenstand intensiver Forschung.

C_{60} ist ein bekannter Elektronenakzeptor und wird, außer in den schon genannten Polymer / C_{60} -Solarzellen [47–49], auch in Photokopierern [5] oder in Luftfeuchte- und Wasserstoffsensoren [112, 113] verwendet. Auch elektronische Bauelemente konnten

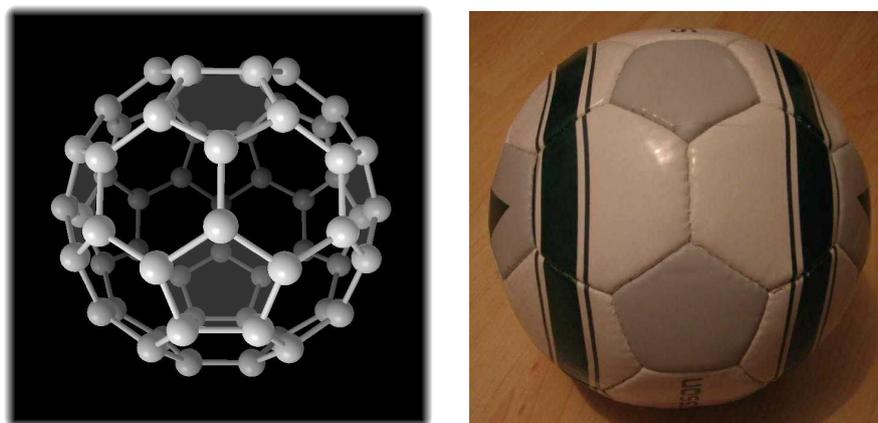


Abbildung 2.8: Das Strukturbild eines C_{60} -Moleküls im Vergleich mit einem Fußball.

bereits realisiert werden, so z. B. Dioden und Feldeffekttransistoren [58, 114–117]. Bei diesen Bauelementen wird C_{60} zumeist als hochgeordneter Film thermisch aufgedampft, was eine aufwendige und dadurch teure Herstellungsmethode darstellt.

Aus diesem Grund wird versucht, auch ungeordnete Strukturen zu verwenden. In diesen Strukturen ist der Ladungsträgertransport komplex und ein gutes Verständnis desselben unverzichtbar. Daher wird im Rahmen dieser Arbeit die Fallenzustandsverteilung in ungeordnetem C_{60} im Detail untersucht. Die Ergebnisse werden in Kapitel Vier vorgestellt und tragen zur Verbesserung des Verständnisses der Fallenzustandsverteilung und damit der Transportprozesse bei.

2.3.1 Die fcc- und sc-Phase des C_{60} -Kristalls

Ungelöste C_{60} -Moleküle bilden einen Makrokristall, in dem sich die einzelnen C_{60} -Moleküle in einer geordneten Struktur anordnen. Dieser Kristall hat bei Raumtemperatur eine flächenzentriert kubische Raumstruktur (auch fcc-Struktur genannt, von englisch: face centered cubic) mit einer Gitterkonstanten von $14,17 \text{ \AA}$ und einer Basis aus einem C_{60} -Molekül [35, 109, 118]. Solche Kristalle können leicht erzeugt werden, indem zum Beispiel C_{60} -Moleküle aufgedampft oder aus einer Lösung ausgeschieden werden. Die Bindung zwischen den einzelnen Molekülen wird hauptsächlich über Van-der-Waals-Kräfte vermittelt [35, 109, 118–121].

Neben den Van-der-Waals-Wechselwirkungen gibt es noch einen kleinen Anteil einer Coulombwechselwirkung zwischen den an Elektronen armen Flächen der Hexagone und Pentagone einerseits und den an Elektronen reichen C=C-Doppelbindungen andererseits [122, 123].

Bei Raumtemperatur ist die Coulombwechselwirkung zu vernachlässigen. Dies, zusammen mit der schwachen Van-der-Waals-Wechselwirkung, ermöglicht es den einzelnen C_{60} -Molekülen bei Raumtemperatur auf ihren Gitterplätzen zu rotieren [35, 109, 118, 124].

Phasenübergang zur sc-Kristallstruktur

Wird der Kristall abgekühlt, so wird die Coulombwechselwirkung aufgrund der abnehmenden Rotationsenergie der C_{60} -Moleküle immer dominanter, bis die Rotationen schließlich ausfrieren und die C_{60} -Moleküle eine feste räumliche Orientierung einnehmen. Die Moleküle ordnen sich dann so an, daß sich die Mitten der Hexagone und der

Pentagone genau gegenüber einer C=C-Bindung eines benachbarten Moleküls befinden [35, 125]. Die starren C_{60} -Moleküle können nun voneinander unterschieden werden, wodurch das Gitter des Kristalls durch ein einfach kubisches Gitter (sc, englisch: simple cubic) mit vier C_{60} -Molekülen in der Basis beschrieben werden kann. Obwohl man in diesem Fall von einer anderen Kristallstruktur spricht, sollte man beachten, daß sich die relative Position der einzelnen Moleküle bei diesem Phasenübergang nicht ändert.

Bei sauerstofffreien, einkristallinen C_{60} -Kristallen erfolgt ein scharfer Phasenübergang erster Ordnung bei einer Temperatur von 256 K; die Breite des Phasenüberganges beträgt etwa 2 K [119, 126, 127]. Weicht man von diesen besonderen Bedingungen ab, so verbreitert sich der Temperaturbereich des Phasenüberganges und verschiebt insgesamt zu tieferen Temperaturen. So zeigen polykristalline und dünne C_{60} -Filme einen Phasenübergang im Temperaturbereich zwischen etwa 200 bis 260 K [35, 109, 118, 125–129]. Der Übergang verbreitert sich auf einen Temperaturbereich von bis zu 40 K, wenn die Kristalloberflächen eine sehr dominante Rolle spielen. Dies ist insbesondere der Fall, wenn C_{60} in Kontakt mit Sauerstoff gekommen ist, da die Sauerstoffmoleküle die Relaxierung der C_{60} -Moleküle in die geordnete Phase behindern [125, 130]. Zusätzlich besitzen die oberflächennahen C_{60} -Moleküle weniger Coulomb-Interaktionen. Dies führt insgesamt dazu, daß die Rotationen der C_{60} -Moleküle zunächst (also ab 250 K) innerhalb eines C_{60} -Kristalls ausfrieren, die Rotationen der oberflächennahen Moleküle jedoch erst bei tieferen Temperaturen von bis zu 210 K [122].

2.3.2 Die optische Bandlücke und das Konzept der Mobilitätskante

C_{60} wird in dieser Arbeit als Photoleiter verwendet, daher werden die optischen Eigenschaften dieses Materials kurz zusammengefaßt. Betrachtet man die Absorptionseigenschaften von C_{60} , so muß man zwischen C_{60} -Molekülen in Lösung und in der Form eines kristallinen Filmes unterscheiden. In freien C_{60} -Molekülen sind optische Übergänge zwischen dem höchsten besetzten Molekülzustand (HOMO für englisch: highest occupied molecular orbital) und dem niedrigsten unbesetzten Molekülzustand (LUMO für englisch: lowest unoccupied molecular orbital) aus Symmetriegründen verboten [35]. Erlaubte Übergänge liegen in dem Spektralbereich zwischen etwa 221

und 354 nm, Exzitonenzustände finden sich bei längeren Wellenlängen über etwa 412 nm [35].

In einem C_{60} -Film ist die Symmetrie jedoch gebrochen, und optische Übergänge sind auch zwischen dem HOMO- und LUMO-Zustand möglich [35]. Die Absorption der Zustände, die nur durch den Symmetriebruch erlaubt sind, ist jedoch sehr schwach. Da gerade dieser Spektralbereich für die spektrale Abhängigkeit des Photostromes von C_{60} / CdSe-Nanokristallmischfilmen relevant ist, zeigt Abbildung 2.9 die schwache Absorption eines C_{60} -Filmes bei längeren Wellenlängen [131]. Die Absorptionskante liegt hier bei etwa 690 nm ($\cong 1,8$ eV). Weitere experimentelle Werte für die optische Bandlücke liegen zwischen 1,6 und 1,9 eV [35, 120, 121, 131, 132]. Die Absorption steigt zu kürzeren Wellenlängen hin stetig an, ein starker Anstieg erfolgt jedoch erst jenseits der 500 nm [35] und ist in dieser Abbildung nicht mehr gezeigt.

Die Mobilitätskante

In amorphen Festkörpern, wie insbesondere C_{60} , kann der Ladungsträgertransport nicht durch einen einfachen Elektronentransport im Leitungsband beschrieben werden.

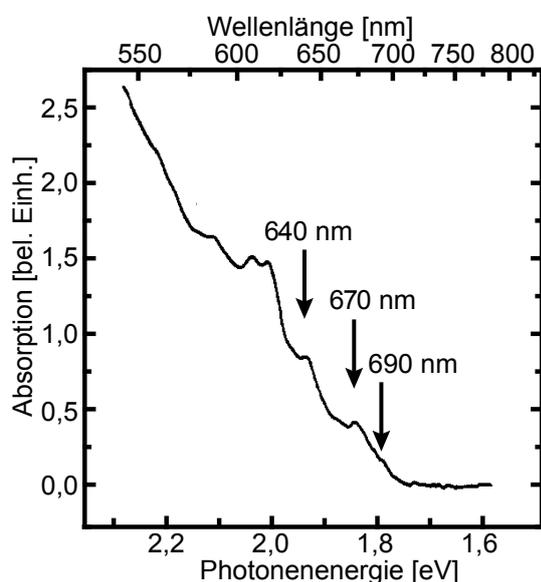


Abbildung 2.9: Absorptionsspektrum eines C_{60} -Filmes [131]. Deutlich ist die einsetzende Absorption bei einer Wellenlänge von etwa 690 nm zu erkennen.

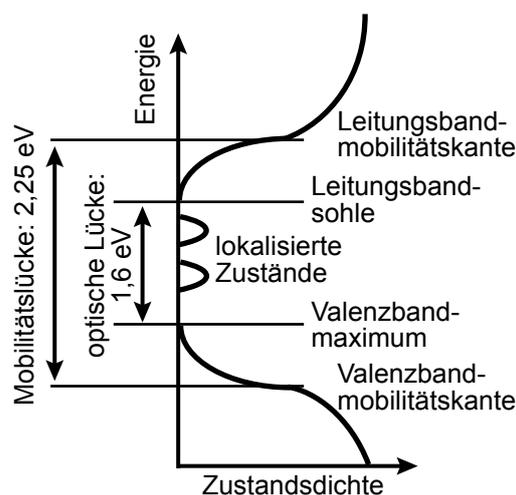


Abbildung 2.11: Schema der vorgeschlagenen Bandstruktur von C_{60} nach [133].

Unterhalb des Leitungsbandes befinden sich Fallenzustände, die von diesem durch eine sogenannte Mobilitätskante abgegrenzt werden [134]: besitzen die Elektronen eine Energie, die größer als die der Mobilitätskante ist, so können sie sich frei bewegen, ist die Energie kleiner, so werden sie in einem Fallenzustand lokalisiert. Die Art und energetische Verteilung der Fallenzustände in C_{60} wird in Abschnitt 2.3.3 ausführlich diskutiert. Im Allgemeinen können Elektronen z. B. durch Absorption eines Photons in die Fallenzustände angeregt werden, dann jedoch nicht zum Stromtransport beitragen. Hierfür müssen sie zum Beispiel thermisch in die höher gelegenen Zustände des Leitungsbandes angeregt werden.

In [133] wird ein Modell für C_{60} vorgestellt, in dem die Absorption durch lokale Zustände und das Konzept der Mobilitätskante enthalten sind. Eine schematische Darstellung dieses Modells ist in Abbildung 2.10 gezeigt. Hier wird eine optische Bandlücke von 1,6 eV angenommen, die innerhalb einer Mobilitätslücke von 2,25 eV liegt. Innerhalb der optischen Bandlücke sind weitere lokalisierte Zustände angegeben, die hier jedoch nicht weiter betrachtet werden, da sie energetisch so tief liegen, daß eine thermische Anregung aus diesen Zuständen ausgeschlossen werden kann.

Beleuchtet man C_{60} mit Licht, so beobachtet man einen Photostrom. Bei reinem C_{60} ist dieser ausführlich untersucht worden [17, 35, 52, 53, 135–139]. Photostrom bzw. Photoleitfähigkeit wird bei Photonenenergien ab 1,9 eV beobachtet, obwohl diese Energie kleiner als die der Mobilitätslücke ist. Dies ist möglich, da die Elektronen durch thermische Anregung bis ins Leitungsband angeregt werden [35]. Der Photostrom ist bis zu einer Größenordnung gegenüber dem Dunkelstrom erhöht, ist dabei sowohl proportional zur Intensität des auftreffenden Lichtes als auch zur angelegten Spannung und wird stark von der Kristallinität der Probe beeinflusst [35]. Der Photostrom ist von der Beleuchtungswellenlänge abhängig und folgt dabei dem Absorptionsspektrum [35].

Die Lage der Energieniveaus

Möchte man die absoluten Lagen der Energien des Leitungs- und Valenzbandes in einem C_{60} -Kristall gegen das Vakuumniveau bestimmen, so stößt man ähnlich wie bei den Halbleiter-Nanokristallen auf große experimentelle Schwierigkeiten, konsistente und vergleichbare Werte zu erlangen. In einigen Experimenten konnte gezeigt werden, daß sich das C_{60} -Fermi-niveau an die Lage der Arbeitsfunktion einer Metallelektrode

angleicht [140], bzw. bei Gold etwa 0,1 eV niedriger als dessen Arbeitsfunktion liegt [141].

Man kann daher die Arbeitsfunktion von Gold benutzen, um diese Werte mit den Energieniveaus von CdSe-Nanokristallen zu vergleichen. Werden die Angaben zum Beispiel aus [18, 103, 140, 142, 143] herangezogen, so kommt man zu dem Ergebnis, daß sowohl das Leitungs- als auch das Valenzband der CdSe-Nanokristalle energetisch über den entsprechenden Bändern der C_{60} -Kristalle liegen. Damit ist ein Elektronentransfer von den CdSe-Nanokristallen zum C_{60} und ein Lochtransfer von den C_{60} -Kristallen zu den CdSe-Nanokristallen möglich.

Wie bereits bei der Diskussion der Energieniveaus in den Nanokristallen beschrieben wurde, sind die genannten Werte stark von der verwendeten Meßmethode abhängig. Sie können auch so ausgewählt werden, daß sich der entgegengesetzte Fall für die Lagen der Energieniveaus ergibt. Aus diesem Grund kann die relative Lage der Energieniveaus allein aus Literaturangaben nicht mit Sicherheit bestimmt werden. Für eine verlässliche Aussage ist es ferner notwendig, sowohl C_{60} als auch CdSe-Nanokristalle mit der gleichen Methode zu untersuchen. Dies wird mit Hilfe der zyklischen Voltametrie in Abschnitt 4.1.3 durchgeführt.

Ohmscher Kontakt zu Gold

Will man elektrische Messungen an einem organischen Halbleiter durchführen, so muß man auf die Kontaktwiderstände achten. In der Regel führt ein Leiter / Halbleiterkontakt zu einer Schottkybarriere, die die Injektion von Ladungsträgern behindert [75]. Im speziellen Fall eines Kontaktes einer Silber- oder einer Goldelektrode mit C_{60} konnte jedoch gezeigt werden, daß es einen ohmschen Kontakt zwischen diesen Materialien gibt [17, 144]. Aus diesem Grund müssen die Kontaktwiderstände im Weiteren nicht besonders beachtet werden.

2.3.3 Stromtransport in C_{60} unter Einfluß der Fallenzustände

In C_{60} -Kristallen befinden sich bei Raumtemperatur nur wenige Elektronen im Leitungsband [109]. Im Allgemeinen beschreibt man den Ladungsträgertransport in einem solch schlechten Leiter durch einen raumladungslimitierten Stromtransport. In diesem Fall werden die meisten am Strom beteiligten Ladungsträger durch die

Elektroden injiziert und der Strom hängt quadratisch von der angelegten Spannung ab [75].

In C_{60} wird dieser raumladungslimitierte Strom jedoch durch die Fallenzustände dominiert [52, 53, 145]. Die Elektronen im Leitungsband werden durch die unterhalb der Mobilitätskante liegenden Fallenzustände eingefangen, aus denen sie thermisch aktiviert werden müssen. Ist die energetische Tiefe der Fallen groß gegen die thermische Energie, so tragen die Elektronen in den Fallen zwar zur Raumladung, nicht jedoch zur Leitfähigkeit bei.

Wird die thermische Energie entsprechend klein, so können die Elektronen nicht mehr ins Leitungsband gehoben werden. Daher ist unterhalb von etwa 150 K das sonst vernachlässigte Tunneln zwischen den lokalisierten Zuständen der Haupttransportmechanismus in polykristallinen C_{60} -Filmen [35]. Bei höheren Temperaturen ist jedoch der Ladungsträgertransport über das Leitungsband dominant [35]. Zur Verdeutlichung zeigt Abbildung 2.12 diese beiden Transportmechanismen schematisch: Fall (a) zeigt den Ladungsträgertransport bei Temperaturen größer etwa 150 K: die Elektronen bewegen sich im Leitungsband und werden auf ihrem Weg durch Fallenzustände eingefangen. Bei tiefen Temperaturen (unter 150 K) reicht die thermische Anregung nicht mehr aus, daher müssen die Elektronen zwischen den Fallenzuständen tunneln (b). Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich jedoch ausschließlich mit Temperaturen oberhalb von 150 K, weshalb sich im Folgenden auf den Ladungsträgertransport im Leitungsband beschränkt werden kann.

Die tiefliegenden Fallenzustände sind bis zur Fermienergie E_F vollständig mit Elektronen besetzt (siehe Abbildung 2.12). C_{60} ist ein Elektronenleiter, was z. B.

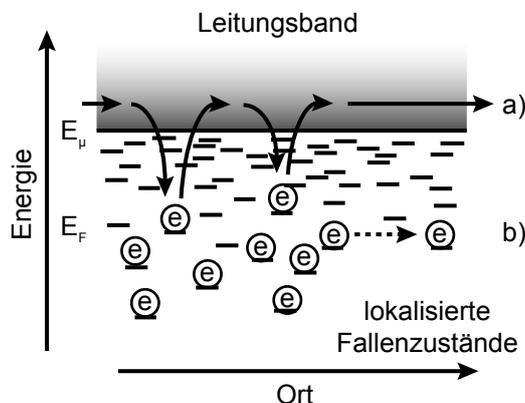


Abbildung 2.12: Darstellung der beiden wichtigsten Transportmechanismen für Elektronen in C_{60} : Fall (a) zeigt Elektronen, die aus dem Leitungsband in einen lokalisierten Fallenzustand fallen, aus dem sie wieder thermisch aktiviert werden können. Bei tiefen Temperaturen ist das Tunneln zwischen den lokalisierten Zuständen dominant (b).

dadurch experimentell bestätigt wurde, daß bei Feldeffekttransistoren aus C_{60} ein n-leitendes Verhalten beobachtet wird [35, 114, 115, 138]. Die elektrischen Parameter für C_{60} -Filme variieren stark mit der Art der Filme bzw. der Herstellungsmethode. Typische Werte für die Leitfähigkeit liegen zwischen $10^{-6}(\Omega\text{cm})^{-1}$ und $10^{-8}(\Omega\text{cm})^{-1}$ [35]. Die Ladungsträgerdichte bei Raumtemperatur ist etwa $5,6 \cdot 10^{14}\text{cm}^{-3}$, die Mobilität der Elektronen liegt bei etwa $1\text{ cm}^2/\text{Vs}$ [35, 146, 147]. Ein Grund, warum Löcher für den Stromtransport keine Rolle spielen, liegt darin, daß ihre Mobilität mit etwa $10^{-4}\text{cm}^2/\text{Vs}$ vier Größenordnungen kleiner ist als die der Elektronen [35, 146, 147].

Die Leitfähigkeit in C_{60} wird stark von den Fallenzuständen beeinflusst, für die es verschiedene Ursachen gibt. Zum einen entstehen sie durch die Rotationen der C_{60} -Moleküle [35, 148], sie werden jedoch auch mit der Kopplung von Oberflächen- und Rotationszuständen in Zusammenhang gebracht [122, 128]. Dies stimmt gut mit der Beobachtung überein, daß die relative Orientierung der C_{60} -Moleküle maßgeblich die elektronische Struktur der Kristalle bestimmt [149, 150]. So beobachtet man bei der Temperatur des strukturellen Phasenüberganges von der fcc- in die sc-Phase eine Unstetigkeit in der temperaturabhängigen Leitfähigkeit, da bei diesem Phasenübergang die Rotationen ausfrieren [127, 128, 151, 152].

Weitere Fallenzustände werden durch Sauerstoff erzeugt. Dieser lagert sich in den Zwischenräumen der C_{60} -Moleküle an und induziert Störstellen [130, 139, 153–155]. Dies läßt sich z. B. zeigen, indem die Leitfähigkeit von C_{60} stark verringert wird, wenn man eine Probe Sauerstoff aussetzt [114, 156–158]: bei einigen Messungen verringert sich die Leitfähigkeit um einen Faktor von 10^4 [114, 157], es wurden auch Leitfähigkeiten von $10^{-15}(\Omega\text{cm})^{-1}$ [158] beobachtet.

Sauerstoff bildet reversible Störstellen, die jedoch unterschiedlich resistent sind. Einige können dadurch entfernt werden, daß die C_{60} -Probe für einige Zeit im Vakuum gehalten wird [156]. Der größte Teil der durch Sauerstoff induzierten Defektstellen wird jedoch nur dann entfernt, wenn die Probe im Vakuum bei mehr als etwa 380 bis 450 K ausgeheizt wird [154–157].

Wie an diesen Beispielen zu sehen ist, haben die Defektstellen einen sehr großen Einfluß auf die Leitfähigkeit in C_{60} . Daher wird die energetische Verteilung dieser Fallenzustände im nächsten Abschnitt ausführlich diskutiert.

2.3.4 Die Fallenzustandsverteilung in C_{60}

Die Dichte der Fallenzustände unterhalb der Mobilitätskante hängt von der Tiefe des Fallenzustandes ab: je kleiner die Energiedifferenz zur Mobilitätskante ist, desto größer ist die Zustandsdichte der Fallenzustände. Der Zusammenhang zwischen dem energetischen Abstand zur Mobilitätskante und der Fallenzustandsdichte in C_{60} wurde experimentell untersucht und es wurde festgestellt, daß die Dichte der Fallenzustände $g(E)$ nach

$$g(E) = \frac{N_t}{kT_0} e^{(E-E_\mu)/kT_0} \quad (2.12)$$

exponentiell mit diesem Abstand $(E_\mu - E)$ abfällt [34, 35]. Dies ist eine typische Verteilung von Fallenzuständen in amorphen Festkörpern [34, 35, 84, 145, 159] und wird z. B. in einem Modell von Anta et al. benutzt, um deren Leitfähigkeit zu modellieren [84]. N_t ist die Dichte der Fallenzustände, k die Boltzmannkonstante, E_μ die Energie der Mobilitätskante und T_0 eine sogenannte charakteristische Temperatur, die die Tiefe der Fallenzustandsverteilung beschreibt. Daher wird kT_0 auch als charakteristische Fallentiefe bezeichnet. Obwohl die Form der Fallenzustandsverteilung bekannt ist, gibt es für C_{60} keine genauen Daten für die Parameter dieser Verteilungsfunktion.

Die Leitfähigkeit wird durch die Veränderung der charakteristischen Fallentiefe oder der Dichte der Fallenzustände stark beeinflusst. Werden zusätzliche Elektronen in das System eingebracht, so füllen diese die Fallenzustände auf. Da das Fermi-niveau (vgl. Abbildung 2.12) der Elektronen durch die Injektion angehoben wird, erhöht sich dadurch die Leitfähigkeit des Systems, da die Elektronen bei gleicher thermischer Energie leichter aus den Fallenzuständen in das Leitungsband entkommen können [84, 145]. In [84] wird gezeigt, daß die Leitfähigkeit σ in einem Festkörper mit vielen Fallenzuständen und einer exponentiellen Fallenzustandsverteilung nach Gleichung 2.12 wie folgt von der Ladungsträgerdichte n_e abhängt

$$\sigma \sim n_e^{\frac{T_0}{T}}. \quad (2.13)$$

Aus diesem Zusammenhang kann die charakteristische Fallentiefe experimentell bestimmt werden, wie es in Abschnitt 4.3.1 durchgeführt wird.

Strom-Spannungs-Charakteristik

Aus der vorhergehenden Diskussion sieht man leicht, daß auch die Strom-Spannungs-Charakteristik nicht durch einen einfachen linearen Zusammenhang beschrieben werden kann. Experimentelle und theoretische Arbeiten zeigen, daß es bei Festkörpern, die eine exponentielle Fallenzustandsverteilung besitzen, drei unterschiedliche Bereiche in dieser Charakteristik gibt [145, 160], die zur Veranschaulichung in Abbildung 2.13 skizziert sind. Bei kleinen Spannungen wird ein ohmsches Verhalten, also $I \sim U$, beobachtet. Werden mehr Elektronen aus den Kontakten in den Festkörper injiziert, folgt der Strom der Spannung nach einem Potenzgesetz

$$I \sim U^{\frac{T_0}{T}+1}. \quad (2.14)$$

Hier ist T_0 wieder die charakteristische Fallentiefe aus Gleichung 2.12. In diesem Spannungsbereich werden die Fallenzustände nach und nach durch die aus den Elektroden injizierten Elektronen besetzt, das Fermi-niveau wird angehoben und die Leitfähigkeit folglich erhöht. Schließlich stigt der Strom bei hohen Spannungen, wenn alle Fallenzustände besetzt sind. Der Strom wird dann durch die aufgenommene Raumladung beschränkt und folgt dem sogenannten Childschen Gesetz mit $I \sim U^2$, welches einen reinen raumladungslimitierten Strom beschreibt [160]. Werden (außer durch die Elektroden) weitere Elektronen in den Festkörper eingebracht, wie es z. B. bei einem Ladungstransfer der Fall ist, werden bereits im bisherigen linearen (ohmschen)

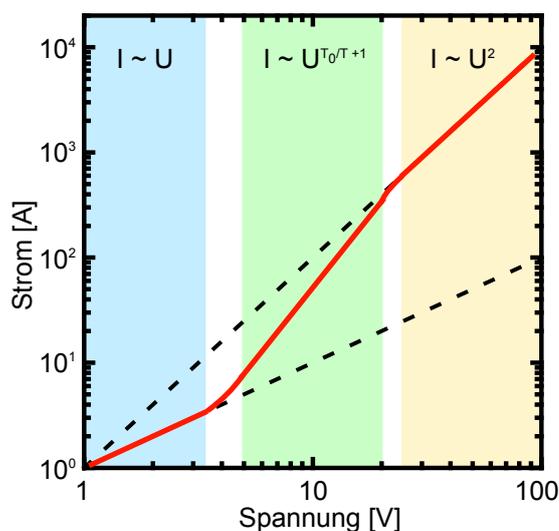


Abbildung 2.13: Skizze einer Strom-Spannungs-Charakteristik eines Festkörpers mit einer exponentiellen Fallenzustandsverteilung. Deutlich sind drei verschiedene Spannungsbereiche zu erkennen: der ohmsche Bereich bei kleinen Spannungen, der mittlere Bereich, bei dem die Fallenzustände nach und nach mit Elektronen gefllt werden und der Bereich des raumladungslimitierten Stromtransportes bei hohen Spannungen.

Bereich die Fallenzustände aufgefüllt. Dies hat zur Folge, daß das Potenzgesetz 2.14 und der Übergang zum Childschen Gesetz jeweils bei kleineren Spannungen beobachtet wird.

Aktivierungsenergie

Ein wichtiger Parameter für den Ladungstransport ist die Aktivierungsenergie E_a , weil diese angibt, wie leicht Elektronen das Leitungsband erreichen können. E_a ist durch $E_a = E_\mu - E_F$ definiert. Die Elektronen werden durch Stöße mit Phononen angeregt, daher kann die Leitfähigkeit unter Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit der Mobilität insgesamt als thermisch aktivierter Prozeß beschrieben werden

$$\sigma(T) = \sigma_0 \cdot e^{-E_a/kT}. \quad (2.15)$$

Da die Leitfähigkeit proportional zu dem gemessenen Strom ist, kann Gleichung 2.15 zu

$$I(T) = I_0 \cdot e^{-E_a/kT} \quad (2.16)$$

umgeschrieben werden. Aus einer Messung des Stromes bei verschiedenen Temperaturen kann dann die Aktivierungsenergie ermittelt werden. Damit kann experimentell bestimmt werden, wie weit die Fallenzustände mit Elektronen besetzt sind.

Für polykristalline C₆₀-Filme wurden verschiedene Werte für die Aktivierungsenergie ermittelt. Je nach Beschaffenheit der Filme liegen sie in der fcc-Phase des Kristalls zwischen etwa 0,17 eV und 0,9 eV [35, 109, 138, 153, 155, 156, 161], für dünne Filme bei 0,3 eV [35]. Ändert sich die Kristallstruktur in die sc-Phase, so halbieren sich etwa die Werte für die Aktivierungsenergien [157, 162]. In reinen, sauerstofffreien C₆₀-Filmen konnte in der sc-Phase kein aktiviertes Verhalten mehr beobachtet werden [163].

Berechnung der Besetzung der Fallenzustände

Kennt man die Aktivierungsenergie E_a , so kann man ausrechnen, welche Fallenzustände besetzt sind. Dies ist möglich, da die Elektronen in den Fallenzuständen thermisch verteilt sind und ihre Besetzung mit der Fermifunktion beschrieben werden kann. Der entscheidende Parameter der Fermifunktion ist die Fermienergie. Setzt man den Energienullpunkt an die Mobilitätskante, so kann die Fermienergie durch

die Aktivierungsenergie E_a ausgedrückt werden. Die Fermifunktion nimmt dann die folgende Form an

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E+E_a}{kT}} + 1}. \quad (2.17)$$

Kennt man die Parameter der Fallenzustands-Verteilungsfunktion 2.12, so kann man durch Integration über das Produkt $g(E) \cdot f(E)$ von minus Unendlich bis zur Energie der Mobilitätskante (also in diesem Fall bis $E = 0$) die Gesamtzahl der Elektronen in den Fallenzuständen $n_{e,Fallen}$ ausrechnen

$$n_{e,Fallen} = \int_{-\infty}^0 g(E, T_0, N_t) \cdot f(E, E_a, T) dE. \quad (2.18)$$

Dieser Zusammenhang wird in Kapitel Vier in Abschnitt 4.3.3 benötigt, um mit den gemessenen Strömen bei verschiedenen Temperaturen und der exponentiellen Zustandsverteilung die Dichte der Fallenzustände auszurechnen.

3 Experimentelle Methoden und Charakterisierung der Proben

Nachdem im vorangegangenen Kapitel die physikalischen Grundlagen diskutiert worden sind, werden in diesem Kapitel die experimentellen Methoden und Aufbauten erläutert, mit denen die vorgestellten Ergebnisse erzielt wurden. Dazu gehören eine Beschreibung der in den Experimenten verwendeten Substrate einschließlich deren Herstellung, sowie der Aufbau für die elektrischen, temperatur- und beleuchtungsabhängigen Messungen. Den Abschluß des Kapitels bildet die Charakterisierung der verwendeten Materialien und der fertigen C_{60} / CdSe-Nanokristallproben. Die Morphologie dieser Mischfilme wird mit Hilfe eines Dunkelfeld- und eines Transmissions-Elektronenmikroskopes untersucht.

3.1 Die Elektrodenstrukturen und deren lithographische Herstellung

Um die Leitfähigkeit bzw. Photoleitfähigkeit von beliebigen Filmen zu untersuchen, müssen diese elektrisch kontaktiert werden. Dies kann durch zwei unterschiedliche Ansätze realisiert werden: entweder als Schichtstruktur oder in einer lateralen Elektrodenstruktur. In der Schichtstruktur werden die verschiedenen Komponenten nacheinander auf einem Substrat abgeschieden. Die unterste Schicht ist dabei ein Leiter, meistens ein transparenter Leiter wie zum Beispiel Indiumzinnoxid (ITO). Als oberste Schicht wird abschließend eine weitere Elektrode aufgebracht, wobei dies meistens durch thermisches Aufdampfen realisiert wird. Diese Elektrodenanordnung besitzt als großen Vorteil die relativ einfache Herstellung. Ein großer Nachteil besteht jedoch darin, daß die Filme homogen und vollständig geschlossen sein müssen. Gibt es Lücken in den Filmen, so entsteht sehr oft ein Kurzschluß und die Probe ist nicht zu gebrauchen.

Ein C_{60} / CdSe-Nanokristall-Mischfilm besteht jedoch aus sehr ausgeprägten kristallinen Nadeln und ist durch die dadurch bedingten Lücken zwischen diesen Nadeln sehr anfällig für Kurzschlüsse. Aus diesem Grund werden die C_{60} / CdSe-Komposite ausschließlich auf lateralen Elektrodenstrukturen untersucht. Da die C_{60} -Kristalle eine Länge von einigen $10\ \mu\text{m}$ besitzen, muß auch die Elektrodenstruktur einen Elektrodenabstand in dieser Größenordnung aufweisen. Dies erfordert es, die Elektroden mit einem lithographischen Verfahren herzustellen. Die Elektrodenstruktur sowie die einzelnen Prozeßschritte für die Herstellung werden im Folgenden in zusammengefasster Form vorgestellt.

Elektrodenstruktur

Für die Untersuchung eines photoleitenden Filmes soll die kontaktierte Fläche möglichst groß sein. Aus diesem Grund wird für die elektrischen Messungen eine Elektrodenstruktur verwendet, bei der die Elektroden auf einem Substrat wechselseitig lateral ineinandergreifen. Man kann sich dies vorstellen, wie wenn zwei Kämmе oder die Finger beider Hände ineinander geschoben werden. Zur Veranschaulichung zeigt Abbildung 3.1 a eine Photographie einer vollständig prozessierten Probe, Bild b zeigt schematisch die Struktur der Elektroden. Um die Ausbeute in der Herstellung zu erhöhen, werden auf einem Substrat bis zu vier Elektrodenpaare aufgebracht.

Die Elektroden bestehen aus einer aufgedampften Schicht aus ca. $75\ \text{nm}$ Gold über einer $5\ \text{nm}$ dicken Schicht aus Chrom / Nickel ($50\ \% / 50\ \%$), die als Haftvermittler dient (siehe die schematische Darstellung in Abbildung 3.1 c). Die Elektroden sind $5\ \mu\text{m}$ breit und haben einen Abstand von 10 oder $5\ \mu\text{m}$. Die Elektrodenfinger überlappen jeweils $3,5\ \text{mm}$, bei 100 Fingerpaaren ergibt dies eine Kontaktlänge von

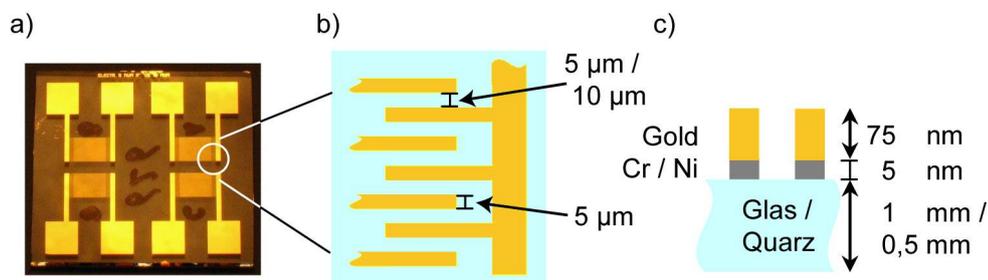


Abbildung 3.1: Abbildung (a) zeigt ein Photo einer fertig prozessierten Elektrodenstruktur auf einfachem Glas. Eine Vergrößerung einzelner Elektrodenfinger sowie ein Probenquerschnitt ist schematisch in Teil (b) bzw. (c) gezeigt.

35 cm. Gold wird aus zwei Gründen als Elektrodenmaterial verwendet: zum einen bildet Gold mit C_{60} einen ohmschen Kontakt ([17], Abschnitt 2.3.2), zum anderen oxidiert Gold nicht und ermöglicht so eine gleichbleibende Kontaktqualität.

Als Standardsubstrat werden quadratische Gläser aus normalem Glas verwendet. Die Kantenlänge beträgt in diesem Fall 25 mm und die Dicke 1 mm. Einige Experimente erfordern besondere Substrate, wenn z. B. der Hintergrundstrom besonders klein sein muß oder wenn eine zusätzliche Elektrode auf der Rückseite des Substrates benötigt wird. Im ersten Fall wird spezielles Quarzglas verwendet, dessen Eigenleitfähigkeit zwei bis drei Größenordnungen kleiner ist, als die des normalen Glases. Im zweiten Fall dient als Substrat ein n-dotierter Siliziumwafer, dessen leitende Schicht mit ca. 700 nm aus thermischem Siliziumdioxid (SiO_2) als Isolationsschicht überzogen wird.

Bevor die Substrate für elektrische Messungen verwendet werden, wird der Hintergrundstrom bzw. Leckstrom der fertig prozessierten Struktur gemessen. Als gute Substrate werden nur solche ausgewählt, bei denen der gemessene Strom bei einer angelegten Spannung von 10 V kleiner ist als $2 \cdot 10^{-10}$ A, der Probenwiderstand also entsprechend größer ist als $5 \cdot 10^9 \Omega$. Bei den verwendeten Silizium- und Quarzglassubstraten wird die Grenze auf $2 \cdot 10^{-11}$ A festgesetzt. Der tatsächliche Leckstrom liegt bei den beiden letztgenannten Substraten meist eine weitere Größenordnung darunter. Die Grenzwerte für die Klassifizierung sind so gewählt, daß die Leckströme mehr als eine Größenordnung kleiner sind als die Dunkelströme der C_{60} / CdSe-Kompositfilme. Erst bei reinen C_{60} oder reinen CdSe-Nanokristallfilmen auf normalen Glassubstraten beträgt der Leckstrom etwa 20 % des gemessenen Gesamtstromes.

Die beiden Elektroden bilden auf den Glassubstraten einen Kondensator. Der mögliche Einfluß dieses Kondensators auf spätere Messungen soll abgeschätzt werden, indem dessen Kapazität in einem elektrischen Schwingkreis bestimmt wird. Die Messung ergibt eine Kapazität von 170 pF für die blanke Elektrodenstruktur und etwa 380 pF für eine typische Probe mit einem C_{60} / CdSe-Film. Nimmt man einen ohmschen Widerstand von 1 M Ω an, was dem Widerstand einer typischen Probe entspricht, so ergibt sich damit eine RC-Zeit von etwa 30 ms. Diese Zeit ist einige Größenordnungen kleiner als die in den Messungen relevanten Zeitskalen. Aus diesem Grund spielt der kapazitative Effekt der Elektroden keine Rolle und kann

vernachlässigt werden.

Lithographischer Herstellungsprozeß

Der lithographische Prozeß zur Herstellung der Elektrodenstrukturen ist identisch für alle verwendeten Substrate, also für normales Glas, Quarzglas und die Siliziumwafer. Das Prinzip der Lithographie beruht darauf, daß die Löslichkeit von einem Photolack durch Belichtung (mit zumeist ultraviolettem Licht) verändert wird. Bei dem hier verwendeten Photolack erhöht sich die Löslichkeit durch die Belichtung; es werden somit die Stellen durch eine Maske belichtet, an denen sich später die Strukturen befinden sollen.

Zunächst müssen die Substrate gereinigt werden. Dazu werden sie nacheinander zehn Minuten lang in einem Ultraschallbad mit verschiedenen Reinigungs- bzw. Lösungsmitteln behandelt. Es wird eine basische Hellmanexlösung (2 % in Wasser, Sigma-Aldrich) verwendet, um Staub oder anorganischen Belag zu entfernen. Dann folgen die Lösungsmittel Aceton und schließlich Isopropanol, die Fette und organisches Material ablösen. Wenn die lithographisch aktiven Schichten aufgebracht werden, dürfen keine Reste von Lösungsmitteln mehr auf den Substraten vorhanden sein. Um dies zu erreichen, werden die Substrate mindestens 30 Minuten lang bei 75° C in einem Ofen ausgeheizt.

Als erster lithographischer Schritt wird ein sogenannter Haftvermittler durch das Verfahren des Aufschleuderns (englisch: spin coating) aufgebracht. Dazu wird etwa 90 µL Haftvermittler (AR 300-80, AllResist GmbH) mit der Pipette auf ein Substrat aufgetragen, welches dann 60 Sekunden lang mit 5000 Umdrehungen pro Minute gedreht wird. Durch die schnelle Bewegung fließt der Haftvermittler gleichmäßig über das Substrat und bildet einen dünnen Film mit einer Schichtdicke von 200 nm. Um mögliche Unebenheiten zu verkleinern und das Lösungsmittel vollständig zu entfernen, wird die beschichtete Probe für zwei Minuten auf einer Heizplatte bei 200° C ausgebacken. Nachdem das Substrat wieder abgekühlt ist, wird der eigentliche Photolack (90 µL, AZ P 5350, AllResist GmbH) aufgetragen. Dies geschieht wieder mit dem Spincoater, wobei die niedrigere Drehzahl von 4000 U/min und die höhere Viskosität eine Lackdicke von 1 µm erzeugen. Auch nach diesem Schritt werden die Substrate zwei Minuten lang ausgebacken, in diesem Fall bei einer Temperatur von 120° C.

Nun müssen die fertig belackten Proben mindestens 45 Minuten in Kontakt mit Raumluft stehen, damit der Photolack genügend Wasser aus der Raumluft einbinden kann, welches für den eigentlichen Belichtungsprozeß benötigt wird [164]. Die Belichtung erfolgt mit UV-Licht mit einer Belichtungsenergie von etwa 140 mJ/cm^2 durch eine Maske, die am Lehrstuhl entwickelt, und bei einem kommerziellen Anbieter (Masken Lithographie & Consulting GmbH, Jena) hergestellt worden ist. Abbildung 3.2 a veranschaulicht den Belichtungsprozeß, welcher mit der Hilfe eines Mask-Aligners (MicroTec MA6, Süss MicroTec Lithographie GmbH) durchgeführt wird. Da hierbei die Maske fest auf das Substrat mit dem Photolack gepreßt wird, nennt man dieses Verfahren auch Kontaktlithographie. Für die gläsernen Proben wird eine Belichtungszeit von 45 s gewählt. Bei den Siliziumwafern reichen 22 s aus, da das Licht von dem Wafer reflektiert wird und der Lack damit insgesamt die gleiche Energiedosis absorbiert.

Nach der Belichtung wird der belichtete Photolack in einem KOH-Entwickler (AR 300-35, AllResist GmbH, verdünnt 1 : 2 mit Reinstwasser) gelöst, während die unbelichteten Stellen kaum beeinflusst werden (Abb. 3.2 b). Wird das Substrat geringfügig überentwickelt, so bildet sich ein sogenannter Unterschnitt (englisch: undercut, siehe Abb. 3.2 b), der den abschließenden Lift-Off-Prozeß deutlich erleichtert. Nun werden die Substrate in eine Aufdampfanlage (Edwards Auto 306 Turbo) eingebracht und dort unter Vakuum zunächst mit 5 nm Chrom / Nickel und dann mit 75 nm Gold bedampft (Abb. 3.2 c). Der restliche Photolack und die darüberliegende Goldschicht werden in einem sogenannten „Lift-Off“ Prozeß entfernt. Dabei werden die Substrate in nahezu kochendes Aceton (ca. 55°C) gelegt, wodurch der restliche

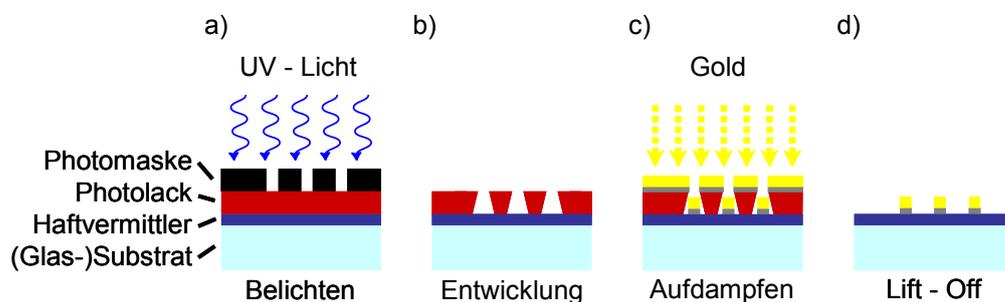


Abbildung 3.2: Die verschiedenen Schritte bei der Lithographie: das belackte Substrat wird durch eine Maske belichtet (a). Bei der Entwicklung lösen sich dann die belichteten Bereiche (b), und können mit Gold bedampft werden (c). Abschließend werden die unerwünschten Bereiche beim Lift-Off entfernt (d).

Photolack und damit die überschüssige Goldschicht abgelöst wird.

Das fertige Substrat ist schematisch in Abb. 3.2 d gezeigt und besteht aus der gewünschten Elektrodenstruktur auf einem Glas- oder Siliziumsubstrat.

3.2 Der Photostrommessplatz und die Beschreibung der Messungen

Die C_{60} / CdSe-Nanokristallfilme werden nach ihrer Herstellung schnellstmöglich vermessen, um mögliche Degradierungseffekte auszuschließen, obwohl Kontrollmessungen gezeigt haben, daß an Luft gelagerte Proben über mehrere Tage stabil sind. Im Folgenden werden die zur Messung verwendeten Komponenten und Aufbauten sowie die Durchführung der Messungen näher beschrieben.

Parameteranalysator

Ein sogenannter Parameteranalysator dient zur Durchführung der elektrischen Messungen. Das verwendete Modell ist von der Firma Agilent und hat die Typbezeichnung 4156C. Das Besondere an diesem Strommessgerät sind vier Strom- und Spannungsquellen, die unabhängig voneinander gleichzeitig den fließenden Strom sowie die angelegte Spannung messen können. Gleichzeitig weist das Gerät eine sehr hohe Meßgenauigkeit auf; ohne besondere Vorkehrungen beträgt sie 2 fA bzw. 10 μ V. Diese Genauigkeit erlaubt es, die einzelnen Substrate vor der Filmherstellung zu charakterisieren. Dadurch kann sichergestellt werden, daß der in den Proben gemessene Strom ausschließlich von den aufgetropften Filmen stammt.

Der Photostromaufbau

Neben dem Parameteranalysator werden für die Experimente eine Lichtquelle, ein Spektrometer und ein Kryostat verwendet. Der experimentelle Aufbau ist schematisch in Abbildung 3.3 gezeigt. Die optische Anregung der Proben erfolgt mit einer Halogenlampe mit einer elektrischen Leistung von 150 W. Damit die Anregung nicht mit Weißlicht, sondern spektral aufgelöst erfolgen kann, wird das Licht der Halogenlampe mit einem Monochromator (SPEX 270M, Jobin Yvon) gefiltert und anschließend mit zwei Linsen auf die Probe fokussiert. Um die zweite Beugungsordnung

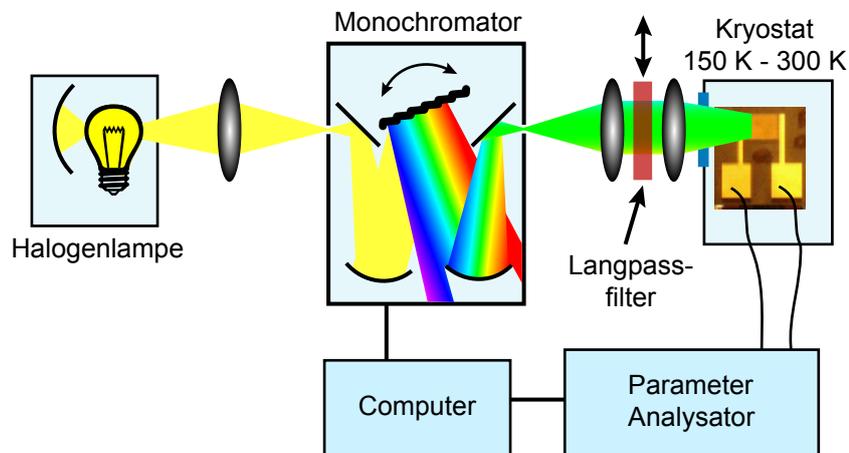


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus mit Kryostat.

im Anregelicht herauszufiltern, wird in dem Wellenlängenbereich zwischen 700 und 800 nm ein Langpaßfilter (RG630, 2 mm, Schott) in den Strahlengang eingefügt. Die elektrische Kontaktierung der Elektrodenstruktur erfolgt in der Regel durch Wolframspitzen, die durch dreidimensional positionierbare Spitzenhalter (PH120, Karl Süss KG GmbH & Co.) präzise mit den großen Goldkontaktflächen (siehe Abb. 3.1 a) der Substrate kontaktiert werden können (Die Spitzenhalter sind nicht im Bild gezeigt). Der Monochromator und der Parameteranalysator werden von einem Computer aus kontrolliert, um automatisch wellenlängenabhängige Strommessungen sowie zeitabhängige Messungen durchführen zu können.

Sollen die Proben in Vakuum vermessen werden, z. B. bei temperaturabhängigen Messungen, so wird anstelle des Probenhalters ein Kryostat (MicrostatHE, Oxford Instruments) verwendet, der mit flüssigem Helium gekühlt werden kann. Die elektrische Kontaktierung erfolgt dann innerhalb des Kryostaten mit Hilfe von Leitsilber und kurzen Kabellitzen.

Eine Besonderheit bilden die Substrate mit elektrischem Rückkontakt für die Messung des Feldeffektes. Da das Substrat aus n-dotiertem Silizium besteht, kann es direkt kontaktiert werden. Hierzu werden die Kanten des Substrates abgebrochen, da Silizium an Raumluft schnell oxidiert und eine isolierende SiO_2 -Schicht bildet. An diesen frischen Kontaktflächen wird nun der Gegenkontakt mit Leitsilber angebracht.

Absorptions und Photolumineszenzmessungen

Die Charakterisierung der Nanokristalle erfolgt unter anderem durch die Bestimmung ihrer Absorption und Photolumineszenz. Die Spektren werden mit kommerziellen Geräten aufgenommen: Absorptionsmessungen werden mit einem Cary 50 Spektrometer, Photolumineszenzmessungen mit einem Cary Eclipse Fluoreszenzspektrometer (beide von der Firma Varian) durchgeführt. Bei der Absorptionsmessung erfolgt eine Normierung auf die Charakteristik der Anregungslampe. Auch die Absorption des Substratglases bzw. die der Glasküvetten werden vorher bestimmt und bei der Messung der Probe berücksichtigt. Die Messungen der Absorption und der Lumineszenz erfolgen in den meisten Fällen in einer verdünnten Lösung der Nanokristalle.

Um die Effizienz der Erzeugung des Photostromes abzuschätzen, wird auch die Absorption von C_{60} / CdSe-Nanokristallfilmen untersucht. Hierbei wird eine möglichst große Fläche durchleuchtet, um die Absorption der gesamten Probe und nicht nur eines kleinen Bereiches zu bestimmen. Da die Kompositfilme jedoch sehr ungeordnet und dick sind, wird ein großer Teil des Lichtes gestreut, was jedoch nicht von einer Absorption unterschieden werden kann. In den Messungen zeigt sich lediglich eine sehr große Hintergrundextinktion. Für einen besseren spektralen Vergleich zwischen Photostrom und Absorption werden daher reine Nanokristall-Absorptionsmessungen in Lösung verwendet.

3.2.1 Die Messung des Photostromes

Messungen bei Raumtemperatur

Die „normalen“ Photostrommessungen können an Luft bei Raumtemperatur durchgeführt werden, da die Proben während der kurzen Zeit der Messung keine Degradierungserscheinungen zeigen. Diese werden durch Sauerstoff verursacht und erst bei langen Messungen beobachtet, bei denen länger als fünf Minuten permanent Strom durch die Probe fließt. Daher werden bei den zeitabhängigen Messungen die Proben auch bei Raumtemperatur in einen Kryostaten eingebaut und unter Vakuum vermessen.

Für jede Probe wird sowohl eine Strom / Spannungskennlinie im Dunklen und bei einer Beleuchtung mit 550 nm, als auch der spektral abhängige Photostrom gemessen.

Die U / I-Kennlinien werden zwischen -10 und 10 V aufgenommen, die Lichtintensität bei 550 nm beträgt $800 \mu\text{W}/\text{cm}^2$.

Die Charakterisierung einer Probe erfolgt dabei in folgender Reihenfolge:

- Die Probe wird kontaktiert und der Meßaufbau mit Blenden und Stoffen gegen äußeres Licht geschützt.
- Eine U / I-Kennlinie bei einer Beleuchtung mit 550 nm Licht wird aufgenommen.
- Anschließend wird der Dunkelstrom der Probe bestimmt. Da es einige Zeit dauert, bis die Probe das minimale Dunkelstromniveau erreicht hat, werden so lange Dunkelstrommessungen durchgeführt, bis keine signifikante Stromänderung zwischen einzelnen Messungen mehr auftritt. Die letzte U / I-Kennlinie zählt als Dunkelstrommessung der Probe.
- Es folgt die spektral abhängige Photostrommessung. Hier wird der Monochromator in 5 nm-Schritten von 800 bis 400 nm verstellt. Nach jedem Schritt wird eine Strommessung bei einer angelegten Spannung von 7 V durchgeführt. Zwischen 800 und 700 nm erfolgt die Messung mit einem Langpaßfilter (RG630, 2 mm, Schott).

Zur Auswertung wird zunächst der zuletzt gemessene Dunkelstrom bei 7 V von dem spektral aufgelösten Photostrom abgezogen. Da die Halogenlampe in Kombination mit dem Monochromator kein glattes Emissionsspektrum aufweist, muss nun der Photostrom normiert werden. Aus der Lichtleistung der Lampe an der Probenposition bei den jeweiligen Wellenlängen wird die Anzahl der Photonen pro Sekunde berechnet, die auf die Probe auftreffen. Hierauf wird der Photostrom normiert.

Bei einer zeitabhängigen Messung wird eine Spannung vorgegeben, bei der etwa jede Sekunde der Strom gemessen wird; in den meisten Fällen ist dies 7 V. Zu vorgegebenen Zeiten wird die Probe mit einer bestimmten Wellenlänge, meist 550 nm, beleuchtet.

Temperaturabhängige Messungen

Bei den Messungen zur Bestimmung der Materialparameter von C_{60} werden temperaturabhängige Messungen durchgeführt. Die Proben werden hierzu in einen Kryostaten eingebaut und mit flüssigem Helium gekühlt, wobei eine Temperaturregelung dafür sorgt, daß die gewünschte Temperatur gehalten wird. Nach Erreichen einer stabilen

Temperatur wird vor der Strommessung noch einmal etwa 10 Minuten gewartet, bis eventuelle Temperaturunterschiede zwischen dem Sensor und der Probe ausgeglichen sind. Testmessungen haben hier gezeigt, daß dies bereits nach weniger als fünf Minuten geschehen ist. Nun werden die Messungen wie oben beschrieben durchgeführt.

Bei den Messungen zur Bestimmung der Aktivierungsenergie werden die Proben zunächst auf 150 K gekühlt. Die Temperatur wird dann in Schritten von 10 K, zwischen 200 und 250 K, im Bereich des strukturellen Phasenüberganges, in Schritten von 5 K erhöht.

Zuerst wird die Probe bei allen Temperaturen im Dunkeln vermessen. Anschließend wird sie im Dunkeln auf 150 K abgekühlt, dann folgen die Messungen des Photostromes. Die Temperatur wird wie soeben beschrieben erhöht. Nach Verstreichen der Wartezeit wird die Beleuchtung eingeschaltet und die Probe vier Minuten lang beleuchtet, bevor eine U / I Kennlinie aufgenommen wird. Danach wird die Beleuchtung beendet und die Temperatur weiter erhöht. Dieses Verfahren bewirkt einerseits, daß die Probe nicht die gesamte Meßdauer unter Beleuchtung steht, andererseits jedoch gewährleistet ist, daß der Photostrom bei jeder Temperatur im Sättigungsbereich gemessen wird.

3.2.2 Zyklische Voltametrie

In Abschnitt 2.3.2 ist beschrieben worden, daß es sehr schwierig ist, in der Literatur verlässliche und vor allem vergleichbare Angaben über die Lagen der Energieniveaus für CdSe-Nanokristalle und in C₆₀ zu erhalten. Um dennoch vergleichbare Daten zu gewinnen, wurde an dem C₆₀ / CdSe-Nanokristallsystem eine sogenannte zyklische Voltametriemessung durchgeführt. Dieses Meßverfahren wird im Folgenden erklärt, eine genauere Beschreibung findet sich z. B. in [108].

Bei einer zyklischen Voltametriemessung wird untersucht, inwieweit Elektronen in das zu untersuchende Material eingebracht bzw. extrahiert werden können. Dazu wird an das Material eine variable Spannung angelegt und der Strom gemessen. Stimmt die angelegte Spannung gerade mit einem elektronischen Niveau überein, so beobachtet man Maxima im Stromfluss, die später den unterschiedlichen Elektronenniveaus zugeordnet werden können. Um einen möglichst guten elektrischen Kontakt zu erhalten und die absolute Lage gegen das Vakuumniveau bestimmen zu können, erfolgt die Messung in der Regel in einer elektrochemischen Zelle. Das zu untersuchende Material wird auf einer Platinelektrode (= Arbeitselektrode) abgeschieden. Diese wird dann

in die elektrochemische Zelle mit einem Elektrolyten aus einer 0,1 M (M = Mol / L) Acetonitril / Tetrabutyl-Ammonium-Hexafluorophosphat-Lösung (TBAPF₆) eingebracht. Die Gegenelektrode besteht ebenfalls aus Platin, die Referenzelektrode aus Silberchlorid (AgCl) in einer 0,1 M Silberlösung. Bei der eigentlichen Messung wird eine Spannung zwischen der Arbeits- und der Gegenelektrode angelegt und der Strom gemessen. Die Spannung wird dabei zyklisch variiert: zunächst von null Volt ausgehend zu negativen Spannungen, dann ohne Unterbrechung zu positiven Spannungen und abschließend wieder zu null Volt.

Der Strom fließt verstärkt, wenn die angelegte Spannung in Resonanz mit einem elektronischen Niveau ist; fließt ein negativer Strom, so wird das entsprechende Niveau reduziert, also mit zusätzlichen Elektronen besetzt. Dieses Niveau wird dann als zuvor leeres Niveau identifiziert. Bei einem positiven Strom wird es entsprechend oxidiert, ihm werden also Elektronen entzogen. Auf diese Weise können das Valenz- und das Leitungsband sowie jeweils höhere Bänder ausgemessen werden.

Der Vorteil dieser Meßmethode ist, daß die Lagen der Energieniveaus absolut gegen das Vakuumniveau bestimmt werden können, weil die angelegten Spannungen absolut gegen die bekannten Arbeitsfunktionen der Elektroden gemessen werden. Als größter Nachteil dieser Methode ist das begrenzte Spannungsfenster anzusehen, in dem die Messungen durchgeführt werden können. Legt man größere Spannungen an die Elektroden an, so wird eine Komponente der elektrochemischen Zelle dauerhaft chemisch verändert. In diesem Fall ist keine Aussage über die stattfindenden Prozesse mehr möglich.

Die vorgestellte zyklische Voltametrie wird jeweils an C₆₀, den CdSe-Nanokristallen und an dem Kompositsystem durchgeführt.

3.3 Materialien, Herstellung und Charakterisierung der Proben

In diesem Unterkapitel werden die verwendeten Materialien beschrieben und es erfolgt eine erste Charakterisierung der C₆₀ / CdSe-Nanokristall-Kompositfilme mit einem Dunkelfeld- sowie mit einem Transmissions-Elektronenmikroskop (TEM). Es wird dabei gezeigt, daß es eine starke Phasenseparation zwischen dem C₆₀ und

den CdSe-Nanokristallen gibt. Das C₆₀ bildet nadelförmige Kristalle, die mit den CdSe-Nanokristallen bedeckt sind.

3.3.1 C₆₀ und CdSe-Nanokristalle

Das in dieser Arbeit verwendete C₆₀ wurde bei Sigma-Aldrich als Pulver gekauft (Produktnummer 483036). Es handelt sich dabei um reines C₆₀, es wurde also nicht chemisch modifiziert, um z. B. die Löslichkeit zu verbessern. Das C₆₀ wird in Toluol gelöst, anschließend wird das nicht gelöste C₆₀ mit mehreren, immer feineren Filtern herausgefiltert. Um die endgültige C₆₀-Konzentration zu bestimmen, wird die optische Dichte bei 407 nm bei einer um einen Faktor 100 verdünnten Lösung gemessen. Aus der optischen Dichte von 0,048 und der bekannten optischen Dichte einer gesättigten Lösung von 18,35 läßt sich die Konzentration der C₆₀-Moleküle in Toluol zu 2,2 mM bestimmen [165]. Diese C₆₀-Lösung wird schließlich verwendet, um die Mischungen für die Probenpräparation herzustellen.

CdSe-Nanokristalle

Die verwendeten CdSe-Nanokristalle wurden nach der in Abschnitt 2.2.1 vorgestellten Methode am Lehrstuhl von Prof. Dr. Horst Weller an der Universität Hamburg synthetisiert, sind mit HDA / TOP / TOPO-Liganden bedeckt und in Toluol gelöst. Nach der Synthese ist die Oberfläche nahezu vollständig mit Liganden besetzt, was einen Ladungstransfer in benachbarte Nanokristalle oder C₆₀-Moleküle behindert. Um diesen Effekt zu verringern, werden einige Liganden in einem sogenannten Waschvorgang entfernt. Bei diesem Verfahren gibt man Methanol zu den in Toluol gelösten Nanokristallen hinzu, bis diese ausfallen. Anschließend werden sie abzentrifugiert und erneut in Toluol gelöst. Da die auf der Oberfläche gebundenen Liganden im chemischen Gleichgewicht mit freien Liganden im Lösungsmittel stehen, lösen sich nun einige Liganden von der Oberfläche und gehen in Lösung. Diese Schritte werden typischerweise drei Mal wiederholt [37]. Dies ist ein guter Kompromiß, da einerseits der Elektronentransfer mit weiteren Waschvorgängen wahrscheinlicher wird, da sich durch die fehlenden Liganden der effektive Abstand zwischen den Nanokristallen und dem C₆₀ verringert. Andererseits dürfen nicht zu viele Liganden herausgewaschen werden, da die Nanokristalle dann untereinander agglomerieren.

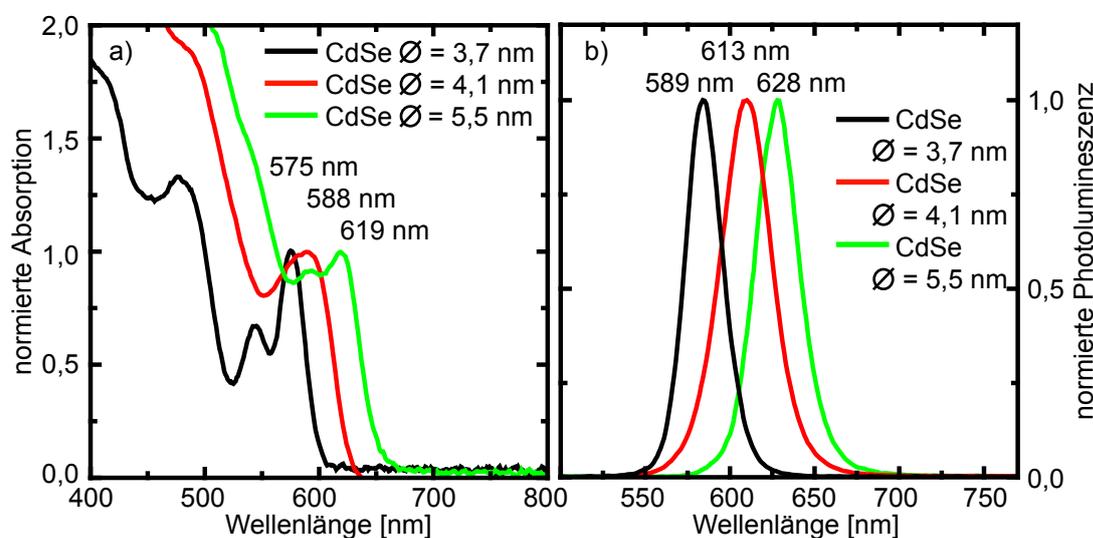


Abbildung 3.4: (a) Absorptionsspektren der verwendeten CdSe-Nanokristalle in Lösung. Aus der Lage des ersten Absorptionsmaximums wird deren Größe zu 3,7, 4,1 und 5,5 nm bestimmt. (b) Photolumineszenzspektren dieser Nanokristalle bei einer Anregung mit 400 nm.

In den Experimenten wurden CdSe-Nanokristalle in drei verschiedenen Größen verwendet. Die Absorptionsspektren dieser Nanokristalle sind in Abbildung 3.4 a gezeigt, die Photolumineszenzspektren bei einer optischen Anregung von 400 nm in Abbildung 3.4 b.

Aus der Lage des ersten Absorptionsmaximums wird nach [100] die Größe der Nanokristalle bestimmt. Unter Einbeziehung der Stärke der Absorption kann auch die Konzentration der Nanokristalle in der Lösung berechnet werden [100]. Die Lage der verschiedenen Maxima und die berechneten Kristalldurchmesser und Konzentrationen sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Die Angabe der Konzentration erfolgt durch die Anzahl der Nanokristalle in Einheiten der Stoffmenge pro Liter Lösungsmittel ($M = \text{Mol} / \text{L}$). Bis auf zwei Ausnahmen werden für alle Experimente die CdSe-Nanokristalle mit dem Durchmesser von 4,1 nm benutzt. Die Ausnahmen bilden die Messungen der spektralen Abhängigkeit des Photostromes und die in Abschnitt 4.1.1 gezeigten Messungen des Photostromes der Mischfilme und der reinen CdSe-Nanokristallfilme. In diesen Fällen wurden Nanokristalle mit einem Durchmesser von 3,7 nm verwendet.

Weiterhin wurden in dieser Arbeit auch Nanokristalle aus CdTe und InP untersucht. Die Ergebnisse der analogen Charakterisierung sind ebenfalls in Tabelle 3.1 angegeben.

	1. Absorptions- maximum	Lumineszenz- maximum	berechneter Durchmesser	berechnete Konzentration
CdSe	575 nm	589 nm	3,7 nm	24 μM
	588 nm	613 nm	4,1 nm	46 μM
	619 nm	628 nm	5,5 nm	2,6 μM
CdTe	525 nm	570 nm	2,8 nm	68 μM
InP	665 nm	685 nm	5,2 nm	60 μM

Tabelle 3.1: Größe und Konzentration der verwendeten Nanokristalle.

3.3.2 Die Erzeugung der nadelförmigen Kristalle durch Auftropfen

Ein wichtiger Vorteil der in dieser Arbeit untersuchten Proben ist die einfache Herstellung aus einer Lösung: pro Elektrodenpaar wird ein Tropfen von 10 μL einer C_{60} / CdSe-Nanokristall-Mischlösung auf eine Fingerstruktur aufgebracht. Während das Lösungsmittel verdunstet, wachsen nadelförmige Kristalle aus C_{60} . Diese werden um so größer, je langsamer der Verdampfungsprozeß oder je größer die C_{60} -Konzentration in dem Tropfen ist. In den C_{60} / Nanokristallfilmen müssen die C_{60} -Kristalle so groß sein, daß sie zwei Goldelektroden miteinander verbinden können. Aus diesem Grund ist eine Probenpräparation mit Hilfe des Aufschleuderns nicht möglich, da hierbei nur sehr kleine Kristalle entstehen (siehe im nächsten Unterabschnitt die Abbildung 3.5 e). Große Kristalle können hingegen erzeugt werden, wenn das Lösungsmittel von selbst verdampft, was für einen Tropfen von 10 μL Toluol weniger als fünf Minuten dauert.

In der für das Auftropfen verwendeten Lösung sind bereits das C_{60} und die jeweiligen Nanokristalle gemischt. In der Regel werden dazu 5 μL C_{60} -Lösung mit 5 μL Nanokristalllösung gemischt. Bei diesem Mischungsverhältnis ergeben sich in den Tropfen Konzentrationen in Toluol, wie sie in Tabelle 3.2 zusammengefaßt sind. Soll

C_{60}	CdSe (3,7 nm)	CdSe (4,1 nm)	CdSe (5,5 nm)	CdTe (2,8 nm)	InP (C_{60} -Konz. ist 1,0 mM)(5,2 nm)
1,1 mM	12 μM	23 μM	1,3 μM	34 μM	30 μM

Tabelle 3.2: Die Konzentration der verschiedenen Materialien beim Auftropfen

die Konzentration für ein Material erniedrigt werden, so wird entsprechend weniger Lösung verwendet und reines Toluol hinzugegeben, so daß sich insgesamt wieder 10 μL für den Tropfen ergeben. Da die aufgetropfte Lösungsmenge immer gleich ist, haben die eingetrockneten Filme auch in etwa die gleiche Größe; der Anteil an C_{60} und an den CdSe-Nanokristallen, die sich auf den Elektroden befinden, ist damit auch von Probe zu Probe vergleichbar, solange die gleiche Sorte von CdSe-Nanokristallen verwendet wird. Nichts desto trotz zeigen die Proben aufgrund des statistischen Wachstumsprozesses der Kristalle zum Teil große Schwankungen in den gemessenen Leitfähigkeiten.

3.3.3 Mikroskop- und TEM-Aufnahmen der C_{60} / Nanokristall-Komposite

Im Folgenden wird die Morphologie der entstandenen Filme charakterisiert. Nach dem Eintrocknen erkennt man bereits mit dem bloßen Auge einen hochgradig amorphen Film aus vielen kristallartigen Nadeln, der eine dunkelrotbraune Färbung aufweist. Ein genaueres Bild liefert der Blick durch ein Mikroskop: die Abbildungen 3.5 a und b zeigen zwei Aufnahmen von C_{60} / CdSe-Nanokristallproben durch ein Dunkelfeldmikroskop. Bei dieser Art der Beobachtung erfolgt die Beleuchtung unter einem sehr großen Winkel, so daß die Beleuchtung selbst nicht von dem Objektiv aufgesammelt wird. Im Okular sichtbar ist daher nur von der Probe gestreutes bzw. emittiertes Licht, was den Kontrast des Bildes stark erhöht. Die nadelförmigen Kristalle sind auf den Aufnahmen deutlich zu erkennen. Sie überbrücken den Elektrodenabstand, der bei Abbildung 3.5 a 5 μm und bei Abbildung b 10 μm beträgt. Die Nadeln sind auf der eingetrockneten Fläche nicht gleichmäßig verteilt: am Tropfenrand liegen sie so dicht, daß einzelne Nadeln kaum noch unterschieden werden können. Deshalb wurden die Tropfen derart auf dem Substrat plaziert, daß sich die späteren Ränder nicht auf den Elektroden befinden. Im Tropfeninneren gibt es neben den in den Abbildungen 3.5 a und b gezeigten Bereichen auch immer Stellen, an denen sich nur wenige Nadeln befinden.

Wird nun die C_{60} -Konzentration verringert, so bilden sich immer weniger und kleinere Nadeln. In Bild 3.5 c ist exemplarisch ein typischer Bereich einer Probe gezeigt, in der die C_{60} -Konzentration auf 10 % der Standardmenge verringert worden

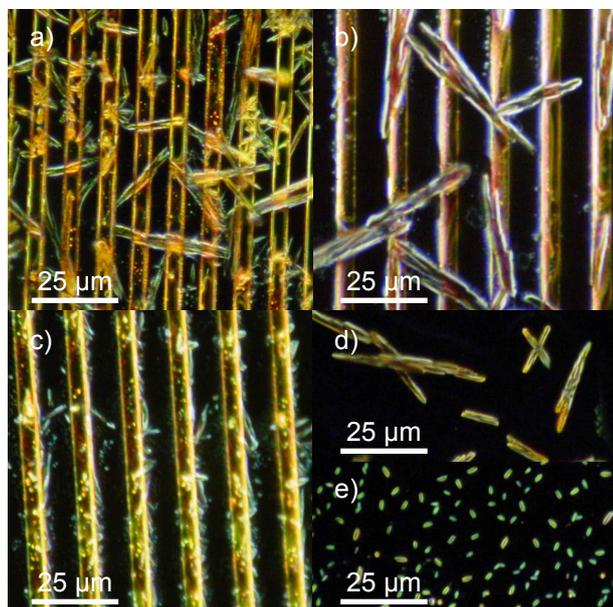


Abbildung 3.5: Dunkelfeldmikroskopbilder verschiedener C_{60} / CdSe-Nanokristallproben. In Abbildung (a) beträgt der Elektrodenabstand $5\ \mu\text{m}$, in Abbildung (b) $10\ \mu\text{m}$. In Bild (c) ist die C_{60} -Konzentration um einen Faktor 10 kleiner, die Nadeln sind deutlich kürzer. Die Teilbilder (d) und (e) vergleichen eine aufgetropfte und eingetrocknete C_{60} -Lösung (d) mit einer aufgeschleuderten C_{60} -Lösung (e), bei der anstelle der großen Kristalle viele kleine C_{60} -Kristalle entstehen.

ist. Hier ist deutlich zu sehen, daß sich nur sehr kleine und kurze Nadeln ausbilden.

Der Effekt eines schnelleren Eintrocknens wird in den Bildern 3.5 d und e gezeigt: die Aufnahme d zeigt eine Stelle in einem eingetrockneten Tropfen aus reinem C_{60} auf Glas. Wird die gleiche Lösung mit der Aufschleudermethode (siehe Abschnitt 3.1) auf das Glas aufgebracht, so werden sehr viele sehr kleine Kristalle erzeugt, wie in Bild 3.5 e zu sehen ist. Diese Kristallgröße reicht bei weitem nicht aus, um die Goldelektroden zu überbrücken, daher kommt für die Probenherstellung nur das Auftropfen in Frage.

Um die mikroskopische Struktur der Kristalle näher zu bestimmen, wurden die Proben mit einem Transmissions-Elektronenmikroskop (TEM) am Lehrstuhl von Prof. Dr. Rädler (Ludwig-Maximilians-Universität München) untersucht. Da die Kristalle aus einem „normalen“ eingetrockneten Tropfen eine viel zu dicke Struktur für ein TEM darstellen, wurden die Tropfen nur kurz auf einem TEM-geeigneten Substrat angetrocknet und dann mit Stickstoff trockengeblasen. Dadurch entstehen extrem kleine Kristalle, die sich für eine nähere Untersuchung im TEM eignen, jedoch noch nicht die Form und Größe der in Abbildung 3.5 gezeigten Kristallnadeln besitzen. Die gewonnenen Bilder sind in Abbildung 3.6 dargestellt. In Bild a ist eine hexagonale Struktur zu sehen. Es handelt sich hier um einen C_{60} -Kristall, die

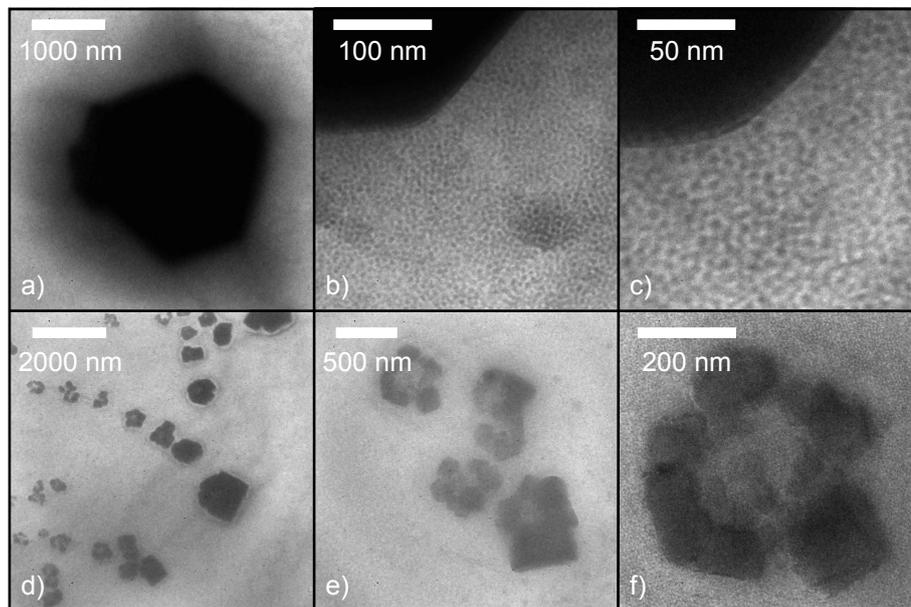


Abbildung 3.6: Transmissionselektronenmikroskop-Aufnahmen von C_{60} / CdSe-Nanokristall-Proben: Die Bilder (a) bis (c) zeigen verschiedene Vergrößerungen eines hexagonalen C_{60} -Kristalls, im Hintergrund sind CdSe-Nanokristalle zu erkennen. Die Bilder (d) bis (f) zeigen verschiedene Vergrößerungen eines anderen Kristalls.

hexagonale Struktur ist die Folge von seiner fcc-Kristallstruktur (siehe Abschnitt 2.3.1, [71]). Vergrößert man den Ausschnitt an einer Kristallgrenzfläche, so erkennt man eine scharfe Kristallgrenze und viele kleine Kristalle im Hintergrund (Bilder 3.6 b und c). Bei diesen kleinen Kristallstrukturen handelt es sich um die CdSe-Nanokristalle, die gleichmäßig auf dem Substrat verteilt sind. Eine Strukturauflösung des großen C_{60} -Kristalls ist nicht möglich, da seine Dicke dafür immer noch zu groß ist. Man erkennt aber deutlich, daß zwischen C_{60} und den CdSe-Nanokristallen eine Phasenseparation stattfindet.

Die Bilder 3.6 d bis e zeigen viele kleine C_{60} -Kristalle. In den Vergrößerungen (Abb. e und f) erkennt man, daß die Kristalle wieder eine hexagonale Struktur aufweisen. Wachsen nun die Kristalle, so bildet sich eine C_{60} -Nadel, die nicht monokristallin ist, sondern aus vielen zusammengewachsenen Kristallen besteht und somit als polykristallin oder sogar als amorph bezeichnet werden kann.

Abschließend kann festgestellt werden, daß sich beim Eintrocknen des Toluols große polykristalline C_{60} -Nadeln bilden, auf deren Oberfläche und zwischen denen CdSe-

Nanokristalle liegen. Dabei ist es durchaus möglich, daß sich einzelne Nanokristalle auch innerhalb der C_{60} -Kristalle befinden. Dies ist jedoch für die vorgestellten Experimente unerheblich, da es für einen effizienten Elektronentransfer nur wichtig ist, daß die CdSe-Nanokristalle eine möglichst große Kontaktfläche zu den C_{60} -Nadeln besitzen.

4 Photosensibilisierung von C₆₀

C₆₀ wird seit einiger Zeit intensiv untersucht, um die Vorteile dieses organischen Halbleiters für Massenprodukte nutzbar zu machen. Im Grundlagenkapitel ist bereits darauf hingewiesen worden, daß Photoleiter eine sehr wichtige Gruppe von optoelektronischen Bauelementen sind. In der vorliegenden Arbeit und insbesondere in diesem Kapitel wird der Photoleiter C₆₀ untersucht. Dabei wird zum ersten Mal überhaupt gezeigt, daß C₆₀-Kristalle durch halbleitende Nanokristalle photosensibilisiert werden können. Bei der Photosensibilisierung absorbieren die Nanokristalle Photonen, transferieren anschließend ein Elektron an das C₆₀ und erhöhen dadurch dessen Leitfähigkeit.

Die untersuchten Mischfilmproben werden hergestellt, wie es in Abschnitt 3.3.2 beschrieben worden ist. Nach dem Eintrocknen der aufgetropften Lösung werden sie an Raumluft vermessen.

4.1 CdSe-Nanokristalle photosensibilisieren C₆₀

4.1.1 Photostrom in C₆₀ / CdSe-Nanokristall-Kompositen

Zunächst wird untersucht, wie stark der Photostrom vergrößert werden kann, wenn C₆₀ mit halbleitenden Nanokristallen gemischt wird. Das Ergebnis ist beachtlich: C₆₀ / CdSe-Nanokristall-Mischfilme zeigen einen Photostrom, der drei Größenordnungen größer ist, als der Photostrom eines reinen C₆₀-Filmes. Dieser Effekt wird bereits bei einer relativ geringen Beleuchtungsintensität von 800 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ bei einer Anregungswellenlänge von 550 nm erreicht.

Um den Photostrom des Mischfilmes mit den Photoströmen der beiden einzelnen Komponenten zu vergleichen, werden drei Proben hergestellt: eine Probe mit einem C₆₀ / CdSe-Mischfilm, sowie zwei Kontrollproben, die jeweils ausschließlich mit C₆₀-Kristallen bzw. CdSe-Nanokristallen bedeckt sind. Die Nanokristalle besitzen in beiden Proben einen Durchmesser von 3,7 nm. Nach der Probenpräparation

werden für alle drei Proben U / I-Kennlinien im Dunkeln sowie unter Beleuchtung bei einer Wellenlänge von 550 nm aufgenommen. Die Meßdaten sind in Abbildung 4.1 halblogarithmisch dargestellt: der Photostrom der Mischprobe (Teilbild a, rote Linie) ist sowohl ca. drei Größenordnungen größer als der Dunkelstrom dieser Probe (schwarze Linie), als auch drei Größenordnungen höher als der Photostrom der reinen C_{60} -Probe (Teilbild b, rote Kurve). Bei dieser ist der Photostrom bei einer Spannung von 7 V nur um etwa um einen Faktor von 2,8 gegenüber dem Dunkelstrom erhöht, bei reinen CdSe-Nanokristallen ist er um etwa einen Faktor von 4,3 bei einem maximalen Photostrom von etwa $5 \cdot 10^{-10}$ A erhöht. Diese Stromstärke ist so klein, daß sie für den Photostrom des Mischfilmes keinen nennenswerten Beitrag liefert.

Die beobachtete Strom-Spannungs-Charakteristik wird durch das in Abschnitt 2.3.4 vorgestellte Modell für fallendominierten und raumladungsbegrenzten Stromtransport beschrieben: die Dunkelstromkennlinie des Mischfilmes zeigt in etwa einen linearen Zusammenhang zwischen Strom und angelegter Spannung, die daher bis 10 V dem ohmschen Bereich der U / I-Kennlinie entspricht (siehe Abbildung 2.13). Der

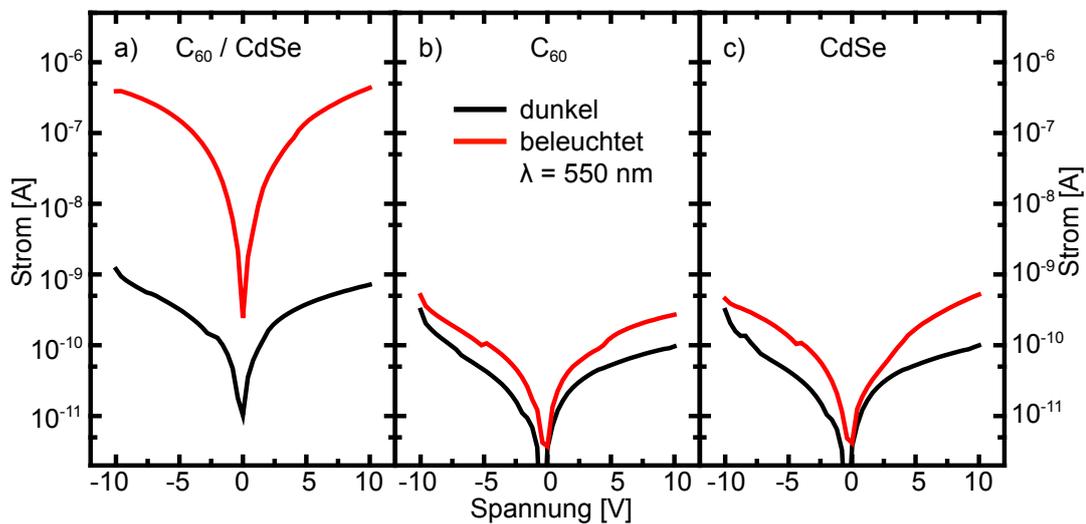


Abbildung 4.1: U / I Kennlinien einer $C_{60} / CdSe$ -Nanokristall-Mischprobe (a), einer reinen C_{60} -Probe (b) und einer reinen CdSe-Nanokristallprobe (c). Die schwarzen Kurven zeigen jeweils den Dunkelstrom, die roten Kurven den Photostrom bei einer Beleuchtung mit 550 nm Licht. Deutlich ist der Effekt der Photosensibilisierung in der Mischprobe zu erkennen: der Photostrom ist fast drei Größenordnungen höher als der entsprechende Dunkelstrom. Bei den beiden Kontrollmessungen steigt der Strom unter Beleuchtung um weniger als einen Faktor fünf an.

Photostrom der Mischfilmprobe weist kein ohmsches Verhalten mehr auf und kann durch ein Potenzgesetz mit einem Exponenten von 1,8 angepaßt werden. Da für den mittleren Spannungsbereich ein Exponent größer zwei erwartet wird, bedeutet dies, daß die maximal gemessene Spannung im Übergangsbereich zwischen dem ohmschen und dem mittleren Spannungsbereich liegt und das eigentliche Potenzgesetz 2.14 noch nicht beobachtbar ist. Es kann jedoch festgehalten werden, daß unter Beleuchtung bereits so viele Elektronen durch die Photosensibilisierung in das C₆₀ transferiert worden sind, daß sich die Strom-Spannungs-Charakteristik deutlich aus dem ohmschen Bereich heraus verschoben hat.

Der Photostrom des C₆₀ / CdSe-Mischfilmes ist nicht nur fast drei Größenordnungen größer als der Dunkelstrom der Mischprobe, sondern auch soviel größer als die Summe der Photoströme der beiden Referenzproben. Dies macht deutlich, daß in dem Mischsystem ein weiterer physikalischer Prozeß auftritt, der über eine einfache Addition der Photoströme der beiden Komponenten hinausgeht.

Im Folgenden wird gezeigt, daß es sich hierbei um einen Elektronentransfer von den CdSe-Nanokristallen zum C₆₀ handelt. Die C₆₀-Nadeln überbrücken die Lücke zwischen den Elektroden und fungieren als Photoleiter. Sie sind mit CdSe-Nanokristallen bedeckt, die Elektronen an die C₆₀-Kristalle abgeben können, wie es in der schematischen Darstellung in Abbildung 4.2 gezeigt ist. Die zusätzlichen Elektronen erhöhen die Ladungsträgerdichte im C₆₀ und füllen dort Fallenzustände auf, wodurch die Leitfähigkeit vergrößert wird.

Da die CdSe-Nanokristalle zusätzliche Elektronen für das C₆₀-Leitungsband beisteuern, spricht man auch davon, daß die Nanokristalle die C₆₀-Kristalle photosensi-

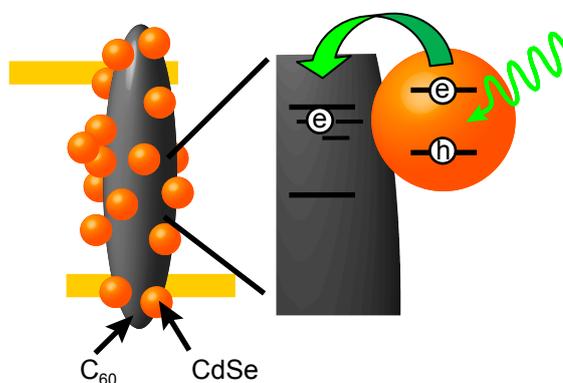


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der Photosensibilisierung: Die C₆₀-Nadeln verbinden die Elektroden und transportieren die Ladungsträger. CdSe-Nanokristalle bedecken diese Nadeln und transferieren unter Beleuchtung zusätzliche Elektronen in die C₆₀-Kristalle.

bilisieren (siehe Abschnitt 2.1.2). Eine genaue Beschreibung dieses Modells, speziell auf das C_{60} / CdSe-Nanokristallsystem angewendet, erfolgt in Unterkapitel 4.2.

4.1.2 C_{60} -Kristalle als Elektronentransportmedium

Zunächst wird gezeigt, daß der Ladungsträgertransport ausschließlich in den C_{60} -Kristallen stattfindet und durch die Nanokristalle lediglich modifiziert wird. Dieser Schluß wird aus den Ergebnissen von Experimenten gezogen, bei denen unabhängig voneinander die Konzentration der C_{60} -Moleküle und der CdSe-Nanokristalle in Mischfilmen über mehrere Größenordnungen hinweg variiert wird.

C_{60} : Konzentrationsabhängigkeit

Zunächst wird die Konzentration der C_{60} -Moleküle in einem C_{60} / CdSe-Nanokristallmischfilm über etwa drei Größenordnungen variiert, und zwar von $3,3 \cdot 10^{12}$ bis zu $4,9 \cdot 10^{15}$ C_{60} -Molekülen im Mischfilm. Bei allen diesen Proben wird die Anzahl der CdSe-Nanokristalle im Film nicht verändert ($3,7 \cdot 10^{13}$). Bei jeder Probe wird der Photostrom (die Anregungswellenlänge ist 550 nm) bei einer Spannung von 7 V gemessen und gegen die Anzahl der C_{60} -Moleküle im Film aufgetragen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.3 a in doppelt logarithmischer Darstellung als Datenpunkte gezeigt. Man erkennt deutlich eine Stufenform: ausgehend von niedrigen C_{60} -Konzentrationen beträgt der Photostrom relativ konstant nur $5 \cdot 10^{-10}$ A, was in etwa dem Photostrom einer reinen CdSe-Nanokristallprobe entspricht. In diesem Bereich sind die C_{60} -Kristalle nur sehr kurz und können die Goldelektroden nicht miteinander verbinden. Diesen Effekt konnte man bereits auf der Mikroskopphotographie in Abbildung 3.5 c sehen. Bei ca. $1,5 \cdot 10^{14}$ C_{60} -Molekülen wird eine Perkolationschwelle erreicht. Die C_{60} -Kristalle können den Elektrodenabstand überbrücken und der Photostrom steigt sehr stark um fast vier Größenordnungen an, während sich die Anzahl der C_{60} -Moleküle nur um etwa eine halbe Größenordnung ändert.

Bei hohen Konzentrationen ist der Photostrom weitgehend konstant bzw. steigt nur noch leicht an, was aufgrund der Streuung der Datenpunkte nicht eindeutig entschieden werden kann. Zu erwarten ist ein leicht ansteigender Photostrom, sobald die C_{60} -Kristalle eine Länge erreicht haben, bei der sie die maximale Anzahl von Kontaktbrücken zwischen den Elektroden bilden. Die maximale Länge der C_{60} -Kristalle ist durch die Verdampfungsgeschwindigkeit des Lösungsmittels und das

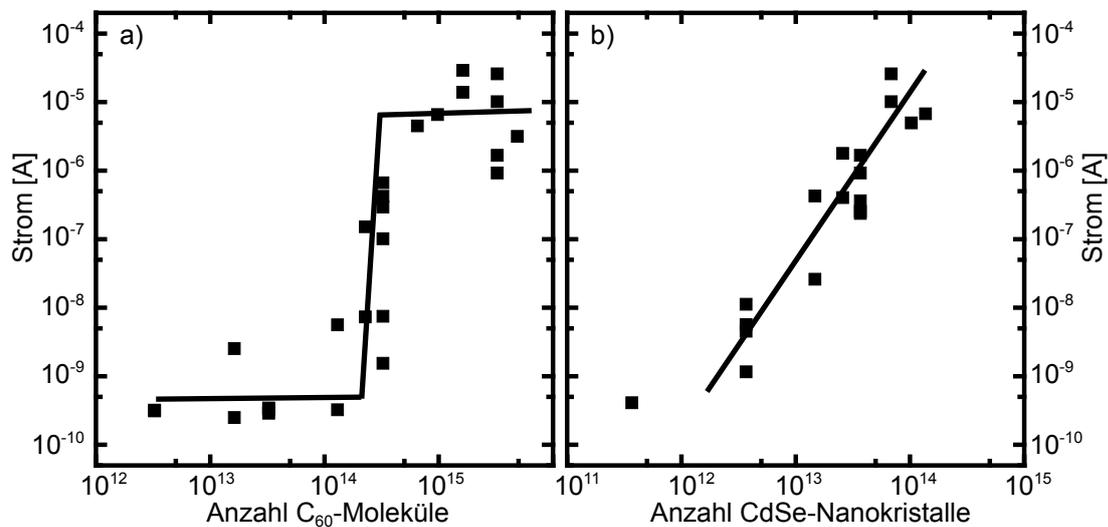


Abbildung 4.3: Doppelt logarithmische Darstellung des Photostromes bei 7 V in Abhängigkeit von der Konzentration der Komponenten. Der linke Graph (a) zeigt den Photostrom in Abhängigkeit von der Anzahl der C₆₀-Moleküle, das rechte Bild (b) den Photostrom bei einer Änderung der CdSe-Nanokristallkonzentration. Die schwarzen Linien deuten den Verlauf der Datenpunkte an.

festen Tropfenvolumen limitiert; eine weitere Erhöhung der C₆₀-Konzentration führt ausschließlich zu dickeren Nadeln. Die Vergrößerung des Querschnittes der C₆₀-Kristalle führt schließlich zu einem größeren Photostrom.

CdSe: Konzentrationsabhängigkeit

Bei der Variation der CdSe-Nanokristallkonzentration wird analog zur Variation der C₆₀-Konzentration vorgegangen. Während hier die Anzahl der C₆₀-Moleküle konstant bei ca. $3,3 \cdot 10^{15}$ liegt, wird die CdSe-Konzentration von $3,7 \cdot 10^{11}$ bis zu $1,4 \cdot 10^{14}$ Nanokristallen im Mischfilm variiert. Die gemessenen Photoströme bei einer Spannung von 7 V und einer Anregungswellenlänge von 550 nm sind in Abbildung 4.3 b gezeigt. Man erkennt anstatt einer Perkolationschwelle deutlich eine lineare Abhängigkeit, was einem Zusammenhang zwischen dem gemessenen Photostrom und der Anzahl der CdSe-Nanokristalle nach einem Potenzgesetz entspricht. Diese Abhängigkeit wird durch ein Modell beschrieben, bei dem jeder CdSe-Nanokristall Elektronen zum C₆₀ transferiert, dadurch Fallenzustände auffüllt und die Leitfähigkeit erhöht ([84], siehe Abschnitt 2.3.4). Durch die Steigung bzw. den Exponenten im Potenzgesetz kann die charakteristische Falltiefe der Fallenzustandsverteilung bestimmt werden, eine

genaue Interpretation dieses Zusammenhanges erfolgt in Abschnitt 4.3.1 in diesem Kapitel.

Entscheidend ist hier, daß in der Abhängigkeit des Photostromes von der CdSe-Nanokristallkonzentration keine Perkolationschwelle beobachtet wird.

C_{60} als Photoleiter

Diese beiden Experimente führen zu dem Schluß, daß der Stromtransport durch die C_{60} -Kristalle erfolgt, da nur dann ein hoher Photostrom beobachtet wird, wenn auch C_{60} -Kristalle die Elektroden überbrücken. Deutlich wird dies insbesondere durch die Existenz der Perkolationschwelle in Abbildung 4.3 a. Ferner reagiert die Höhe des Photostromes oberhalb der Perkolationschwelle deutlich empfindlicher auf eine Änderung der C_{60} -Konzentration, als auf eine Variation der CdSe-Nanokristallkonzentration: die Steigung in Abbildung 4.3 a ist etwa fünfmal größer als in 4.3 b.

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß die C_{60} -Kristalle einen Photoleiter bilden, der die Elektroden miteinander verbindet.

4.1.3 Elektronentransfer zwischen CdSe-Nanokristallen und C_{60}

Obwohl aufgrund des beobachteten hohen Photostromes bereits vermutet werden kann, daß der relevante physikalische Prozeß entweder ein Energie- oder ein Ladungstransfer ist, kann dies nicht alleine aus den bisher vorgestellten Experimenten bewiesen werden. Diese Lücke wird im Folgenden geschlossen: durch die Beobachtung der Auslöschung der Photolumineszenz der CdSe-Nanokristalle in einer Mischprobe wird diese erste Vermutung untermauert. Ein Energietransfer kann schließlich durch einen im Vergleich zu reinem C_{60} sehr langsam abfallenden Photostrom ausgeschlossen werden. Um die Art der transferierten Ladung zu bestimmen, werden die relativen Lagen der Energieniveaus in C_{60} und in den CdSe-Nanokristallen durch eine zyklische Voltametriemessung bestimmt.

Auslöschen der Photolumineszenz im Kompositsystem

Die Photolumineszenzintensität der CdSe-Nanokristalle ist in einem Mischfilm um ca. 60 % vermindert, verglichen mit einem Film aus reinen CdSe-Nanokristallen. Dieses Auslöschen (englisch: quenching) der Photolumineszenz weist auf einen Ladungs- bzw.

Energietransfer von den CdSe-Nanokristallen zu den C₆₀-Nadeln hin. Die spektral aufgelösten Photolumineszenzdaten sind in Abbildung 4.4 a gezeigt, die optische Anregung erfolgt bei 320 nm. In dieser Abbildung ist die Photolumineszenz eines C₆₀ / CdSe-Nanokristallmischfilmes als grüne Kurve gezeigt, die einer reinen C₆₀-Probe als schwarze Linie und die Lumineszenz von einem CdSe-Nanokristallfilm als rote Kurve. Die abgeschwächte Photolumineszenzintensität in dem Mischfilm ist deutlich zu erkennen; das Auslösen der Photolumineszenz ist jedoch nicht vollständig. Dies kann bedeuten, daß der Ladungs- bzw. Energietransfer nicht sehr effizient erfolgt. Andererseits liegt ein Teil der CdSe-Nanokristalle zwischen den C₆₀-Kristallen. Wegen des großen Abstandes zum C₆₀ wird von diesen Nanokristallen kein Energie- oder Ladungstransfer erwartet und es ist äußerst wahrscheinlich, daß die beobachtete Lumineszenz der Kompositprobe von diesen Nanokristallen stammt.

Abbildung 4.4 b zeigt eine Vergrößerung in dem Wellenlängenbereich zwischen 675 und 800 nm, um die Lumineszenz von C₆₀ besser zu erkennen. Diese ist nur sehr schwach, da in diesem Spektralbereich eigentlich keine optischen Übergänge erlaubt sind (siehe Abschnitt 2.3.2). In den gezeigten Spektren ist keine Erhöhung der Lumineszenz des Mischfilmes gegenüber der eines reinen C₆₀-Filmes zu erkennen.

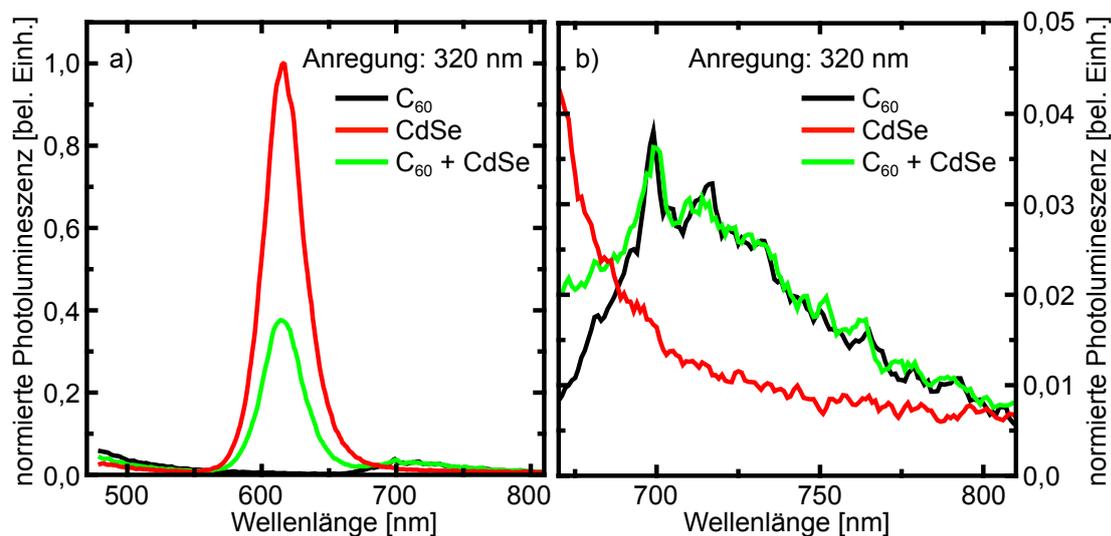


Abbildung 4.4: (a) Vergleich der Photolumineszenzspektren einer C₆₀ / CdSe-Nanokristallmischprobe (grüne Linie), einer Probe aus reinem C₆₀ (schwarze Linie) und einer Probe aus reinen CdSe-Nanokristallen (rote Linie). Teilbild (b) ist eine Ausschnittvergrößerung zwischen 675 und 800 nm. Die Anregung erfolgt optisch bei 320 nm.

Da man bei einem Energietransfer eine solche Erhöhung der Lumineszenz erwarten würde, ist dies ein Indiz, daß ein Ladungstransfer und kein Energietransfer zwischen den Nanokristallen und dem C_{60} stattfindet.

Allerdings liegt der überwiegende Anteil des C_{60} nicht in der Nähe von CdSe-Nanokristallen: die C_{60} -Kristalle sind relativ dick, eine Änderung der Lumineszenz würde jeweils an den Kontaktschichten mit den CdSe-Nanokristallen auftreten. Dieses Volumen ist jedoch verglichen mit allen C_{60} -Nadeln recht klein. Insgesamt würde sich nur eine schwache Änderung der Photolumineszenzintensität ergeben, die möglicherweise nicht beobachtet werden kann.

Festzuhalten ist, daß optische Anregungen in den CdSe-Nanokristallen in einem Mischfilm ausgelöscht werden.

Zeitlicher Abfall des Photostromes

Um einen Ladungs- von einem Energietransfer sicher zu differenzieren, wird das zeitliche Abklingen des Photostromes nach Ausschalten der Beleuchtung betrachtet. Abbildung 4.5 zeigt die Abklingkurven einer C_{60} / CdSe-Nanokristall-Komposit- und einer Referenzprobe, die ausschließlich C_{60} enthält. Da die Referenzprobe nur einen sehr kleinen Photostrom aufweist, sind die Abklingkurven zum besseren Vergleich am Abschaltzeitpunkt der Beleuchtung auf Eins normiert. Der Photostrom dieses Kompositfilmes ist etwa vier Größenordnungen höher als der der reinen C_{60} -Probe.

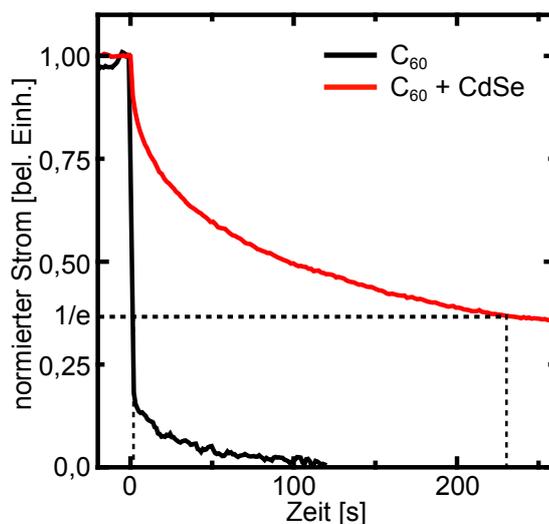


Abbildung 4.5: Der zeitliche Abfall des Photostromes in einem C_{60} / CdSe-Nanokristall-Mischfilm im Vergleich mit dem eines reinen C_{60} -Filmes bei einer Spannung von 7 V, nachdem die Beleuchtung ausgeschaltet worden ist. Die Kurven sind zum besseren Vergleich miteinander auf Eins normiert.

Bei dem Vergleich der Kurven ist deutlich zu erkennen, daß der Photostrom der Kompositprobe (rote Kurve) wesentlich langsamer abfällt als bei der reinen C₆₀-Probe: nach 231 s ist der Strom des Mischfilmes auf 1/e-tel des Ausgangswertes abgefallen. Diese Zeit ist etwa einen Faktor 100 größer als die 1/e-Zeit der reinen C₆₀-Probe, die zwischen einer und zwei Sekunden liegt.

Ergänzend sei darauf hingewiesen, daß der Photostrom beim Einschalten der Beleuchtung zunächst einen kurzen und starken Anstieg zeigt, dann deutlich langsamer anwächst und nach etwa 200 s einen relativ konstanten Wert erreicht. Der Einschaltprozeß des Photostromes ist jedoch für die Klärung der Art der transferierten Ladungsträger nicht relevant.

Der langsame Abfall des Photostromes im Mischfilm hat die Form einer gestreckten Exponentialfunktion und kann durch die räumliche Separation der Elektronen und der Löcher erklärt werden. Wird ein Ladungsträger von den CdSe-Nanokristallen in die C₆₀-Nadeln transferiert und verbleibt der andere Ladungsträger in den Nanokristallen, ist eine Rekombination durch diese räumliche Trennung sehr schwierig. Würde sich ein Exziton nach einem Energietransfer im C₆₀ befinden, bzw. würden beide Ladungsträger nacheinander ins C₆₀ transferiert, so müßte der Photostrom ähnlich schnell abklingen, wie in der reinen C₆₀-Probe. In dieser werden durch optische Anregung paarweise Löcher und Elektronen erzeugt, welche bei ausbleibender Anregung wieder schnell rekombinierten. Dies ist jedoch nicht zu beobachten, so daß der Energietransfer und der Transfer von beiden Ladungsträgern ausgeschlossen werden können. Daraus folgt, daß nur eine Art von Ladungsträgern in die C₆₀-Kristalle transferiert wird.

Zyklische Voltametrie zur Bestimmung der Lage der Energieniveaus

Durch die relative Lage der Energieniveaus wird bestimmt, ob nun ein Elektron oder ein Loch von den CdSe-Nanokristallen zum C₆₀-Kristall transferiert wird. Für einen Elektronentransfer muß das CdSe-Nanokristall-Leitungsband energetisch höher liegen als das Leitungsband der C₆₀-Kristalle. Wie bereits im Grundlagenkapitel in den Abschnitten 2.2.3 und 2.3.2 beschrieben worden ist, gibt es jedoch weder für CdSe-Nanokristalle noch für C₆₀-Kristalle verlässliche und vergleichbare Angaben für die absolute Lage der Energieniveaus.

Um die relative Lage der Energieniveaus experimentell zu bestimmen, wurde in Zusammenarbeit mit Erol Kucur aus der Gruppe von Dr. Thomas Nann vom

Freiburger Materialforschungszentrum eine sogenannte zyklische Voltametriemessung (siehe Abschnitt 3.2.2) an CdSe-Nanokristallen, an C_{60} -Kristallen und an einem C_{60} / CdSe-Nanokristallmischfilm durchgeführt. Dieses Experiment bietet den Vorteil, daß sowohl die verwendeten CdSe-Nanokristalle, als auch das C_{60} in dem gleichen experimentellen Aufbau untersucht werden können. Die aus den Messungen gewonnenen Lagen der verschiedenen Energieniveaus sind daher direkt miteinander vergleichbar.

Abbildung 4.6 a stellt die Stromcharakteristik einer zyklischen Voltametriemessung an CdSe-Nanokristallen mit 4,1 nm Durchmesser dar. Die Auswertung zeigt, daß die Bandlücke zwischen dem ersten Reduktions- und dem ersten Oxidationsmaximum gut bestimmt werden kann. Reduktionsniveaus entsprechen dabei Leitungsbandniveaus, da hier Elektronen in das System eingebracht werden; Oxidationsniveaus entsprechen demnach gefüllten Energieniveaus, also z. B. dem Valenzband.

Die Messungen ergeben auch, daß das Valenzband der C_{60} -Kristalle nicht im zugänglichen elektrochemischen Fenster liegt und damit nicht direkt gemessen werden kann. Dies stellt jedoch kein Hindernis dar, da die experimentell bestimmten Energieniveaus eindeutig mit Niveaus aus der Literatur identifiziert werden können

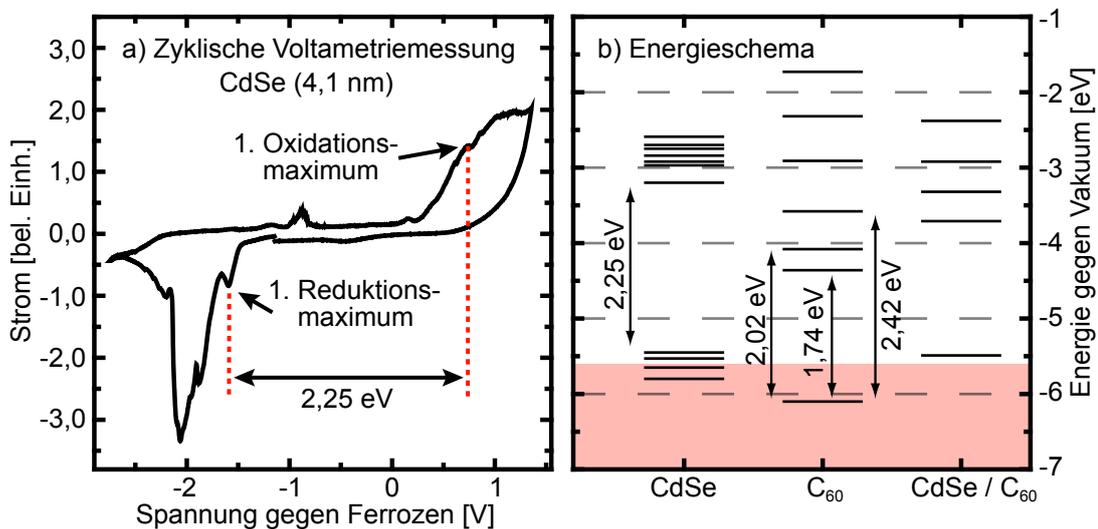


Abbildung 4.6: (a): Stromcharakteristik einer zyklischen Voltametriemessung an CdSe-Nanokristallen. Zwischen dem ersten Reduktions- und Oxidationsmaximum liegt die Bandlücke der Nanokristalle. (b) zeigt eine Zusammenstellung der Energieniveaus von CdSe-Nanokristallen, C_{60} -Kristallen und die eines Kompositfilms. Die gezeigten Daten wurden aus mehreren zyklischen Voltametriemessungen gewonnen und im rot hinterlegten Bereich durch Literaturangaben ergänzt [166–173].

[166–173]. Die voltametrische Messung fungiert als eine Art Eichmessung zum Vergleich dieser Literaturangaben mit den gewonnenen Energieniveaus für die CdSe-Nanokristalle. Somit wird ein gutes Bild der Lagen der verschiedenen Energieniveaus gewonnen, welches in Abbildung 4.6 b dargestellt ist. Der in der Messung grundsätzlich nicht meßbare Bereich ist in der Abbildung rot markiert.

Insgesamt ergibt sich folgendes Bild: bei den verschiedenen Materialien sind die Bandlücken deutlich zu erkennen. Die CdSe-Nanokristallbandlücke wird in dieser Messung zu 2,25 eV bestimmt und stimmt gut mit der optisch gemessenen Bandlücke von 2,11 eV überein (Abweichung kleiner 5 %, Absorptionskante 588 nm, siehe Abbildung 3.4). Bei den C₆₀-Nadeln sind sowohl die direkte Bandlücke (1,74 eV), als auch die Breite der Mobilitätskante (2,02 eV) (siehe Abschnitt 2.3.2) wiederzufinden. Die Messung des C₆₀ / CdSe-Nanokristallmischfilmes weist insgesamt weniger Niveaus auf. Das niedrigste Leitungsbandniveau hat seinen Ursprung im C₆₀, während das höchste Valenzband den CdSe-Nanokristallen zugeordnet werden kann.

Als Ergebnis dieser Untersuchung kann festgestellt werden, daß sowohl das CdSe-Nanokristall-Leitungs-, als auch das CdSe-Nanokristall-Valenzband energetisch deutlich höher liegen als die entsprechenden Bänder im C₆₀. Die Elektronen finden somit in den C₆₀-Kristallen ihren energetisch tiefsten Zustand, die Löcher hingegen in den CdSe-Nanokristallen. Der energetische Unterschied in den Leitungsbändern ist dabei so groß, daß die Coulombenergie zwischen dem Elektron und dem Loch eines Exzitons in den CdSe-Nanokristallen von etwa 100 meV (siehe Abschnitt 2.2.2) leicht überwunden werden kann. Nach einer optischen Anregung der CdSe-Nanokristalle findet ein Elektronentransfer zu den C₆₀-Kristallen statt, während die Löcher in den Nanokristallen verbleiben.

Zusammenfassung

Die beschriebenen Experimente machen insgesamt deutlich, daß ein Ladungstransfer stattfindet und dabei Elektronen von den CdSe-Nanokristallen zum C₆₀ transferiert werden. Aus der Literatur ist bekannt, daß Elektronen in C₆₀ im Vergleich zu den Löchern eine etwa vier Größenordnungen größere Beweglichkeit besitzen und daher die dominanten Ladungsträger sind (siehe Abschnitt 2.3.3). Durch den Elektronentransfer wird der dominante Ladungsträger in C₆₀ verstärkt und der beobachtete hohe Photostrom erzeugt.

4.1.4 Abhängigkeit des Photostromes von der Anregungswellenlänge

Die bisher gezeigten Photostrommessungen sind bei einer Anregungswellenlänge von 550 nm aufgenommen worden. Um den Einfluß der Wellenlänge des anregenden Lichtes näher zu untersuchen, wurden die Proben mit Hilfe einer Halogenlampe und eines Monochromators mit Licht unterschiedlicher Wellenlängen beleuchtet. Abbildung 4.7 zeigt den spektral aufgelösten Photostrom eines C_{60} / CdSe-Nanokristall-Kompositfilmes zwischen 420 und 800 nm als schwarze Linie. Der Durchmesser der Nanokristalle beträgt 3,7 nm und die angelegte Spannung ist 7 V. Der Photostrom ist auf die Beleuchtungsintensität und den Dunkelstrom korrigiert, wie es in Abschnitt 3.2.1 beschrieben worden ist.

Im langwelligen Spektralbereich wird kein Photostrom beobachtet. Bei ca. 680 nm setzt ein schwacher Photostrom ein und steigt bei ca. 600 nm stark an, bis er bei 575 nm ein erstes Maximum erreicht. Weiter in Richtung kürzerer Wellenlängen sinkt der Photostrom zunächst bei 520 nm auf etwa 75 % des vorigen Maximalwertes ab und steigt schließlich wieder an. Diese spektrale Charakteristik ähnelt sehr der Absorptionscharakteristik der CdSe-Nanokristalle. Zum Vergleich ist das Absorptionsspektrum der Nanokristalle in Lösung als rote Linie in die Abbildung eingezeichnet. Deutlich ist zu erkennen, daß der Photostrom gut der Absorptionscharakteristik der Nanokristalle folgt. Auch die Lage des zweiten Absorptionsmaximums korreliert in beiden Spektren.

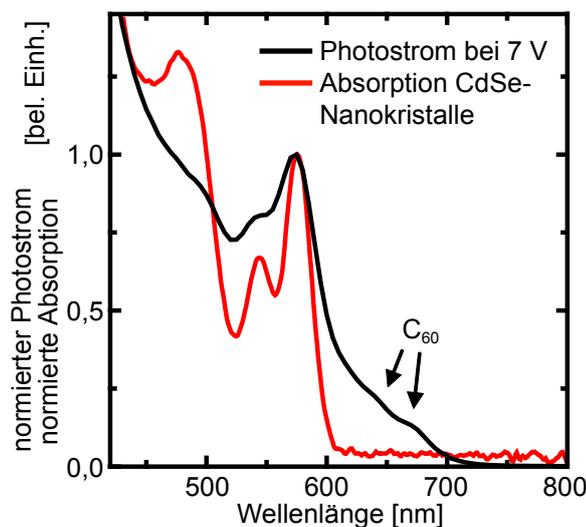


Abbildung 4.7: Abhängigkeit des Photostromes eines C_{60} / CdSe-Nanokristallmischfilmes von der Anregungswellenlänge bei einer angelegten Spannung von 7 V (schwarze Linie). Die rote Linie zeigt die Absorption der reinen CdSe-Nanokristalle in Lösung. Zum besseren Vergleich sind beide Spektren auf Eins normiert.

Ein Unterschied wird vor allem in dem Spektralbereich um 630 und 680 nm beobachtet, in dem keine Absorption in den Nanokristallen stattfindet. Dies wird dadurch bestätigt, daß ein reiner CdSe-Nanokristallfilm in diesem Spektralbereich keinen Photostrom zeigt. Allerdings können in diesem Fall Photonen in den C₆₀-Kristallen absorbiert werden (siehe Abschnitt 2.3.2). Die Amplitude des Photostromes des Mischfilmes im Spektralbereich der Absorption im C₆₀ liegt nur etwa bei einem Achtel des Wertes im Photostrommaximum bei 575 nm. Da dies nur ein kleiner Anteil am gesamten Photostrom ist, dominiert die Absorption in den Nanokristallen das Photostromspektrum des Kompositfilmes.

Allerdings ist der Photostrom bei 680 nm um mehr als einen Faktor 50 größer als in einer reinen C₆₀-Probe. Dies bedeutet, daß auch in diesem Spektralbereich eine effiziente Elektron-Loch-Trennung erfolgen muß: nach der Absorption im C₆₀ findet ein Ladungstransfer eines Loches zu einem CdSe-Nanokristall statt. Übrig bleibt ein zusätzliches Elektron im C₆₀, welches wie bei den von den Nanokristallen transferierten Elektronen die Leitfähigkeit erhöht. Der Ladungstransfer ist möglich, weil das Valenzbandenergieniveau in den CdSe-Nanokristallen über dem der C₆₀-Kristalle liegt (siehe Abschnitt 4.1.3).

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Absorptionscharakteristik sowohl vom C₆₀, als auch von den CdSe-Nanokristallen im spektral aufgelösten Photostrom beobachtet wird, wobei das Photostromspektrum maßgeblich durch die optischen Eigenschaften der Nanokristalle bestimmt wird.

4.2 Modell der Photosensibilisierung von C_{60}

In den vorangegangenen Abschnitten wurde die Photosensibilisierung von C_{60} Schritt für Schritt untersucht. Im Folgenden werden die wesentlichen Ergebnisse in einem konsistenten Modell zusammengefasst.

Bei der Herstellung der Proben wachsen während des Eintrocknens der aufgetropften Lösung nadelförmige Kristalle, die größtenteils aus C_{60} bestehen. Deren typische Größe liegt bei einigen Mikrometern im Durchmesser und einigen 10 Mikrometern in der Länge (siehe Abschnitt 3.3.3). Die C_{60} -Kristalle bilden einen Photoleiter, der die Elektroden miteinander verbindet, während dessen Oberfläche durch photosensibilisierende CdSe-Nanokristalle bedeckt ist. Wird ein solcher C_{60} / CdSe-Nanokristallmischfilm beleuchtet, so beobachtet man einen stark erhöhten Photostrom. Bei der Beschreibung dieses Photostromes in einem Modell müssen zwei Fälle unterschieden werden, die in Abbildung 4.8 schematisch dargestellt sind. Im ersten Fall erfolgt die Beleuchtung mit Licht mit einer größeren Photonenenergie als die der Bandlücke der verwendeten Nanokristalle. Diese Photonen können in den Nanokristallen absorbiert werden und erzeugen dort ein Elektron-Loch-Paar (siehe linke Seite der Abb. 4.8). Dissoziiert dieses, wird das Elektron in den C_{60} -Kristall transferiert, da dessen Leitungsband energetisch tiefer liegt als das Leitungsband des Nanokristalls.

Im zweiten Fall besitzen die auftreffenden Photonen eine Energie, die größer ist als die der optischen Bandlücke des C_{60} -Kristalls. Diese Photonen können in den

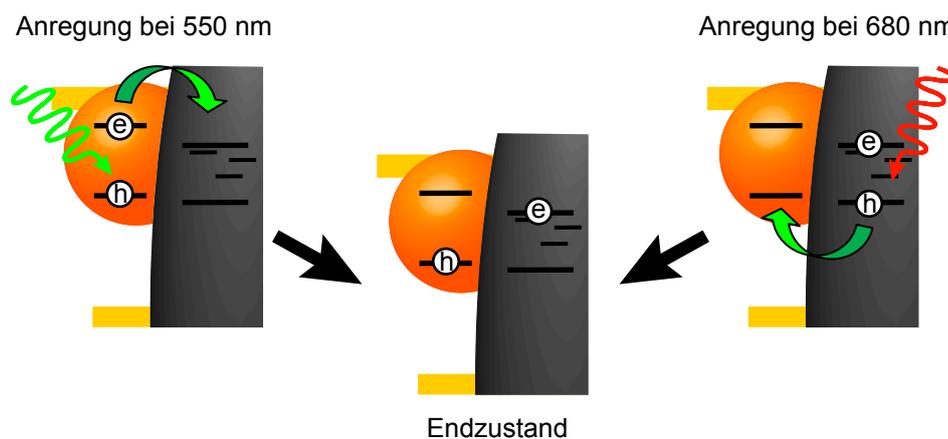


Abbildung 4.8: Schematische Darstellung der Photosensibilisierung unter Beleuchtung in zwei verschiedenen Wellenlängenbereichen. In beiden Fällen ist der Endzustand durch ein lokalisiertes Loch in einem Nanokristall und durch ein Elektron in dem C_{60} -Leitungsband gegeben.

C_{60} -Kristallen absorbiert werden und erzeugen dort ein Elektron-Loch-Paar. Da das Valenzbandniveau in den CdSe-Nanokristallen energetisch höher liegt als das Valenzbandniveau in den C_{60} -Kristallen, kann in diesem Fall das Loch vom C_{60} zu einem CdSe-Nanokristall transferiert werden (siehe rechte Seite der Abb. 4.8). Der durch diesen Prozeß erzeugte Photostrom ist deutlich schwächer als im ersten Fall, und wird daher vor allem in dem Spektralbereich beobachtet, in dem keine Absorption in den CdSe-Nanokristallen mehr stattfindet.

Da die im C_{60} erzeugten Elektron-Loch-Paare dissoziieren und die Löcher in CdSe-Nanokristalle transferiert werden, müßte auch die Lumineszenz des C_{60} im Mischfilm gegenüber der einer reinen C_{60} -Probe vermindert sein (siehe Abbildung 4.4 b). Wie in Abschnitt 4.1.3 bereits diskutiert worden ist, war dies jedoch experimentell nicht zu beobachten.

In beiden Fällen sieht die Endsituation gleichermaßen aus: es befindet sich ein lokalisiertes Loch in einem CdSe-Nanokristall und ein zusätzliches Elektron in dem C_{60} -Leitungsband (siehe Mitte in Abbildung 4.8). Diese zusätzlichen Elektronen erhöhen die Elektronendichte in den C_{60} -Kristallen und füllen Fallenzustände auf. Das Fermienergielevel der Elektronen steigt an, wodurch die Leitfähigkeit der C_{60} -Kristalle erhöht wird. Die räumliche Separation der beiden Ladungsträger führt dazu, daß diese eine sehr lange Lebensdauer besitzen und der Photostrom nur sehr langsam mit einer typischen $1/e$ Zeit von 231 s abfällt. Der Photostrom hängt von der Absorption der beiden Materialien ab, wird jedoch durch die Absorption in den CdSe-Nanokristallen dominiert (siehe Abschnitt 4.1.4).

Insgesamt konnte erstmals gezeigt werden, daß C_{60} durch halbleitende Nanokristalle photosensibilisiert werden kann. Die Photosensibilisierung von C_{60} ist ein wichtiger Schritt bei der Entwicklung von optoelektronischen Bauelementen. Einerseits kann das C_{60} / CdSe-Nanokristallsystem für die Herstellung von spektral empfindlichen Photoleitern sowie Feldeffekttransistoren verwendet werden; die Experimente hierzu werden in Kapitel Fünf vorgestellt. Andererseits ermöglicht die konsequente Anwendung der Photosensibilisierung, die verschiedenen Parameter der Fallverteilungsfunktion in C_{60} zu bestimmen.

4.3 Bestimmung der Parameter der Fallenverteilungsfunktion in C_{60}

In diesem Teilkapitel werden der Transportprozeß bzw. die Transportbedingungen der Elektronen in C_{60} -Kristallen genauer untersucht. Das Modell des Ladungsträgertransportes in polykristallinen C_{60} -Kristallen wurde bereits in Abschnitt 2.3.4 im Grundlagenkapitel vorgestellt: unterhalb der Mobilitätskante befinden sich Fallenzustände, deren Dichte exponentiell mit dem Energieabstand zur Mobilitätskante des Leitungsbandes abnimmt [34, 35]. Die Elektronen werden in diese Fallenzustände eingefangen, aus denen sie dann wieder durch thermische Anregung entkommen können. Wie bereits beschrieben, hat die exponentielle Verteilung der Fallenzustände die Form

$$g(E) = \frac{N_t}{kT_0} e^{(E-E_\mu)/kT_0}. \quad (4.1)$$

Hier ist N_t die Gesamtdichte der Fallenzustände, E_μ die Energie der Mobilitätskante, k die Boltzmannkonstante und kT_0 die charakteristische Fallentiefe.

Die Parameter N_t und kT_0 können mit Hilfe der Photosensibilisierung bestimmt werden. Dabei wird insbesondere auch die Abhängigkeit dieser Parameter von der Temperatur und dem strukturellen Phasenübergang der C_{60} -Kristalle untersucht. Hierfür werden die Proben in einen Kryostaten eingebaut und (auch bei Raumtemperatur) im Vakuum vermessen.

Zunächst wird gezeigt, daß der Photostrom in C_{60} / CdSe-Nanokristallkompositen nach einem Potenzgesetz von der CdSe-Nanokristallkonzentration abhängt. Hieraus wird schließlich der Parameter kT_0 bestimmt. Da diese Abhängigkeit eine direkte Folge der exponentiellen Fallenverteilung 4.1 ist [84], wird durch dieses Experiment noch einmal bestätigt, daß die Annahme einer exponentiellen Verteilung richtig ist. Es folgt die Bestimmung des Ferminiveaus der Elektronen, was mit einer Bestimmung der Aktivierungsenergie äquivalent ist. Abschließend werden in einem Modell die experimentell bestimmten Parameter herangezogen, um eine quantitative Aussage über die Fallendichte N_t zu treffen. Als Ergebnis nimmt die Anzahl der Fallenzustände mit der Temperatur ab; bei Raumtemperatur sind etwa 100-mal mehr Fallenzustände vorhanden als bei 150 K.

4.3.1 Die charakteristische Tiefe der Fallenverteilungsfunktion

Als einer der wichtigsten Parameter wird zunächst die charakteristische Fallentiefe kT_0 bestimmt. Hierzu werden konzentrationsabhängige Messungen durchgeführt, bei denen die Abhängigkeit des Photostromes in einem Mischfilm von der CdSe-Nanokristallkonzentration untersucht wird.

Wie Gleichung 2.13 zeigt, hängt die Leitfähigkeit σ nach einem Potenzgesetz von der Ladungsträgerdichte ρ in einem Photoleiter mit vielen Fallenzuständen ab. Der Exponent des Potenzgesetzes ist dabei durch T_0/T gegeben. In Abschnitt 4.1.1 ist gezeigt worden, daß der Photostrom durch die von den CdSe-Nanokristallen transferierten Elektronen um etwa drei Größenordnungen größer ist als der intrinsische Photostrom in C_{60} . Die Elektronendichte wird daher unter Beleuchtung allein durch die photodotierten Elektronen dominiert. Weiterhin ist in Abschnitt 4.1.3 gezeigt worden, daß der Photostrom nur sehr langsam mit einer $1/e$ -Zeit von 231 s abfällt, es also sehr lange dauert, bis die Elektronen wieder mit den Löchern in den Nanokristallen rekombinieren. Zusammen mit dem sehr schnellen ersten Anstieg des Photostromes unter Beleuchtung kann daher angenommen werden, daß bei einem stabilen Photostrom nahezu alle Nanokristalle ionisiert sind. Aus diesem Ergebnis folgt direkt, daß die Anzahl der transferierten Elektronen proportional zur Anzahl der CdSe-Nanokristalle in einem C_{60} / CdSe-Nanokristallmischfilm ist. Die Leitfähigkeit ist schließlich proportional zum gemessenen Photostrom bei einer bestimmten Spannung. Es gilt damit insgesamt

$$I_{\text{Photo}} \sim \sigma \sim \rho^{\frac{T_0}{T}} \sim \rho_{\text{transfer}}^{\frac{T_0}{T}} \sim (n_{\text{CdSe}})^{\frac{T_0}{T}}. \quad (4.2)$$

Der Photostrom ist durch ein Potenzgesetz mit der CdSe-Nanokristallkonzentration verknüpft, wobei der Exponent von der Umgebungstemperatur und der charakteristischen Temperatur bestimmt wird. Zur Bestimmung des Parameters T_0 werden Proben mit verschiedenen CdSe-Nanokristallkonzentrationen hergestellt, wobei in allen Proben die gleiche Anzahl an C_{60} -Molekülen enthalten ist. Abbildung 4.9 a zeigt die Ergebnisse: die jeweiligen Photoströme bei Raumtemperatur (300 K) und einer angelegten Spannung von 2 V sind als schwarze Quadrate in einer doppelt logarithmischen Auftragung dargestellt. Die Beleuchtung erfolgt bei 590 nm, um die Nanokristalle möglichst resonant anzuregen.

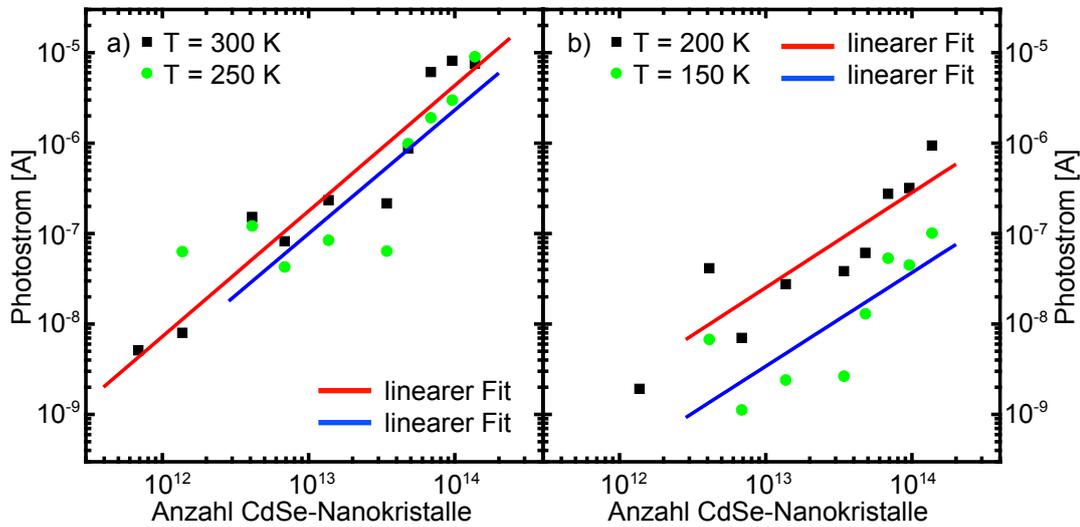


Abbildung 4.9: Gemessener Photostrom (Beleuchtungswellenlänge 590 nm, 2 V Spannung) von C_{60} / CdSe-Nanokristallmischfilmen als Funktion der Anzahl im Film enthaltener CdSe-Nanokristalle für vier verschiedene Temperaturen. Die schwarzen Quadrate zeigen die Photoströme bei 300 K (Bild (a)) und 200 K (Bild (b)), die grünen Punkte die Ströme bei 250 K (a) und 150 K (b). Die Geraden sind Anpassungsgeraden, aus denen die charakteristische Falltiefe ermittelt wird.

Eine Sättigung des Photostromes wird bei den untersuchten CdSe-Nanokristallkonzentrationen nicht beobachtet, was bedeutet, daß die Oberfläche der C_{60} -Kristalle bei den gemessenen Konzentrationen noch nicht vollständig mit CdSe-Nanokristallen bedeckt ist.

Die gemessenen Datenpunkte werden mit einer Geraden angepaßt. Aus der Steigung der Geraden ergibt sich $T_0 = 417 \pm 44$ K, die charakteristische Falltiefe errechnet sich damit zu 36 ± 4 meV. Der Fehler folgt unmittelbar aus dem Fehler der Fitgeraden.

Die Steigung der Fitgeraden und damit die charakteristische Falltiefe ist etwas kleiner als bei der Variation der CdSe-Nanokristallkonzentration in Abbildung 4.3 in Abschnitt 4.1.2, aus der eine charakteristische Falltiefe von etwa 47 meV resultiert. Dort wurden die Filme unter normalen atmosphärischen Bedingungen, also insbesondere im stetigen Kontakt mit Sauerstoff, gemessen. Andererseits erfolgen in dem hier gezeigten Fall die Messungen unter Vakuum, da anschließend auch Messungen bei tieferen Temperaturen durchgeführt werden. Eine mögliche Erklärung für die unterschiedliche charakteristische Falltiefe ist, daß Sauerstoff von C_{60} reversibel adsorbiert wird. Durch Vakuum wird bereits ein Teil des Sauerstoffs wieder entfernt, wodurch auch die Anzahl der durch den Sauerstoff induzierten Fallenzustände reduziert

wird (siehe Abschnitt 2.3.3, [156]).

Die Proben werden zusätzlich bei den Temperaturen 250, 200 und 150 K vermessen. Die Daten für 250 K sind in Abbildung 4.9 a als grüne Punkte gezeigt, die Ergebnisse bei den Temperaturen 200 und 150 K sind in Abbildung 4.9 b als schwarze Quadrate bzw. grüne Punkte dargestellt. Aus den Anpassungsgeraden für die jeweiligen Datenpunkte werden die charakteristischen Fallentiefen bei den verschiedenen Temperaturen sowie die Fehler bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.1 zusammengefaßt. Es wird eine stetige Abnahme der Werte mit der Temperatur

T [K]	300	250	200	150
T_0 [K]	417 ± 44	341 ± 86	210 ± 55	155 ± 49
kT_0 [meV]	36 ± 4	29 ± 7	18 ± 5	13 ± 4

Tabelle 4.1: Die aus den Anpassungsgeraden in Abbildung 4.9 berechneten charakteristischen Fallentiefen bei verschiedenen Temperaturen.

beobachtet. Diese erfolgt jedoch nicht gleichmäßig: zwischen 250 und 200 K gibt es einen großen Sprung; die charakteristische Fallentiefe kT_0 nimmt um knapp 40 % ab. Dieser Sprung kann auch anschaulich in Abbildung 4.9 beobachtet werden, bei der die Steigungen in den Teilbildern a und b für die Temperaturen 300 und 250 K bzw. 200 und 150 K jeweils sehr ähnlich sind, zwischen den Bildern a und b jedoch eine deutliche Änderung der Steigung zu beobachten ist.

Der Sprung in der charakteristischen Fallentiefe fällt mit dem Temperaturbereich des Phasenüberganges des C_{60} -Kristalls von der fcc- zur sc-Phase zusammen (siehe Abschnitt 2.3.1), bei dem die Rotationen der C_{60} -Moleküle ausfrieren. Wie in Abschnitt 2.3.3 beschrieben worden ist, induzieren diese Rotationen Fallenzustände im C_{60} . Da in der charakteristischen Fallentiefe gerade während des Phasenüberganges ein großer Sprung auftritt, kann direkt geschlossen werden, daß die Rotationen der C_{60} -Moleküle die Tiefe der Fallenzustände in dem System vergrößern.

Dieser Haupteffekt wird von einer kleineren kontinuierlichen Abnahme der charakteristischen Fallentiefe mit der Temperatur begleitet. Dieser zweite Effekt kann dadurch erklärt werden, daß Fallenzustände auch durch Sauerstoff und die amorphe Kristallstruktur erzeugt werden, wie es bereits in Abschnitt 2.3.3 beschrieben worden ist. Diese Fallenzustände werden von der Temperatur nur leicht beeinflußt, da sich die Fallentiefen innerhalb einer Phase nicht stark ändern.

Es bleibt festzuhalten, daß der Einfluß der Rotationen der C_{60} -Moleküle maßgeblich die charakteristische Falltiefe der exponentiellen Fallzustandsverteilung in der fcc-Phase bestimmt.

4.3.2 Bestimmung der Aktivierungsenergie

Ein weiterer wichtiger Parameter der Fallzustandsverteilung ist die Aktivierungsenergie der Elektronen, die gleich dem energetischen Abstand zwischen dem Fermi-niveau der Elektronen und der Mobilitätskante ist. Im Unterschied zur charakteristischen Falltiefe, die die Form der Fallzustandsverteilung festlegt, beschreibt die Aktivierungsenergie, wie weit die Zustände der Fallverteilung mit Elektronen gefüllt sind. Um sie zu bestimmen, werden temperaturabhängige Messungen durchgeführt, wie sie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben worden sind. Zur Auswertung werden die Stromwerte bei einer Spannung von 2 V logarithmisch gegen die inverse Temperatur in einem sogenannten Arrhenius-Graphen aufgetragen. Aus der Steigung kann dann die Aktivierungsenergie E_a abgelesen werden.

Der temperaturabhängige Dunkelstrom einer typischen Probe ist in Abbildung 4.10 a gezeigt. In dem Graphen kann man deutlich drei Temperaturbereiche

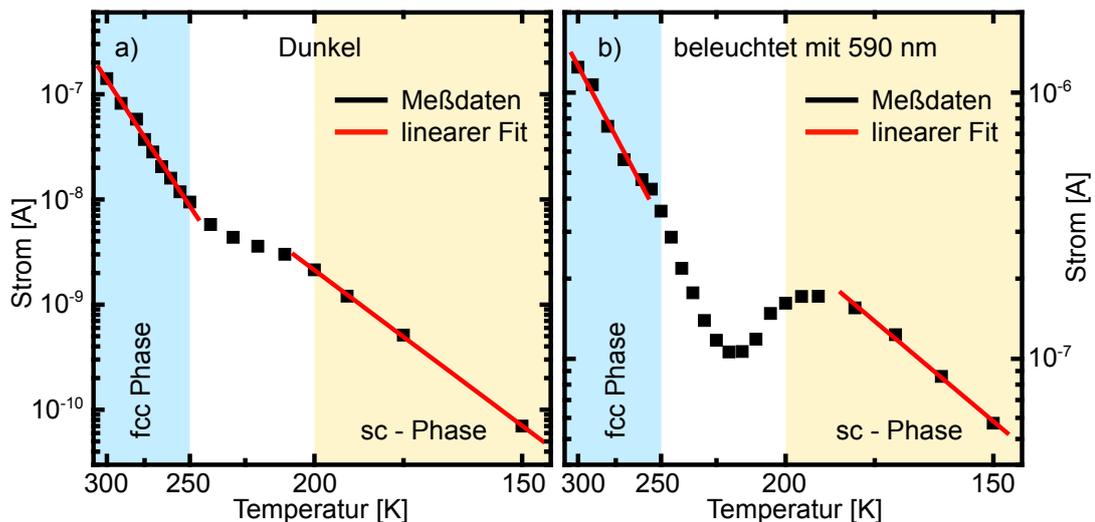


Abbildung 4.10: Logarithmische Auftragung der gemessenen Stromwerte gegen die inverse Temperatur zur Bestimmung der Aktivierungsenergie. Gezeigt sind die Ergebnisse einer Dunkelmessung (a) und die einer Messung nach vier Minuten Beleuchtung mit 590 nm Licht (b).

unterscheiden: ist die Temperatur größer als 250 oder kleiner als 200 K, so folgt der Dunkelstrom einem aktivierten Verhalten, was anhand der linearen Steigungen gesehen werden kann. In dem Temperaturbereich zwischen 200 und 250 K kann der Dunkelstrom nicht durch eine Gerade beschrieben werden. Dies ist zugleich der Temperaturbereich des Phasenüberganges im C_{60} -Kristall.

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergien werden die Steigungen daher in den Bereichen von 300 bis 250 K und von 200 bis 150 K bestimmt. Für die in der Abbildung 4.10 a gezeigte Probe erhält man eine Aktivierungsenergie in der fcc-Phase des C_{60} -Kristalls von $E_{a, fcc} = 357 \pm 10$ meV. Unter 200 K im Bereich der sc-Phase ist die Aktivierungsenergie mit $E_{a, sc} = 176 \pm 2$ meV deutlich kleiner. Die Fehler stammen aus der Berechnung der Ausgleichsgeraden.

Aufgrund der statistischen Kristallbildung bei der Herstellung der Filme unterscheiden sich die Aktivierungsenergien von verschiedenen Proben. Der Mittelwert für sechs verschiedene C_{60} / CdSe-Nanokristallmischfilme beträgt in der fcc-Phase 364 meV, in der sc-Phase 167 meV. Die Standardabweichungen von diesen Mittelwerten betragen dabei 35 % in der fcc-Phase und 42 % in der sc-Phase.

Erniedrigung der Aktivierungsenergie unter Beleuchtung

Zusätzlich wurde die Aktivierungsenergie unter Beleuchtung mit 590 nm Licht bestimmt. Die temperaturabhängigen Photoströme bei einer Spannung von 2 V sind in Abbildung 4.10 b gezeigt. Auch in diesem Graphen sind die drei Temperaturbereiche deutlich zu unterscheiden. Man beobachtet ein lineares Verhalten in der fcc- und der sc-Phase, und eine nichtlineare Abhängigkeit in dem Temperaturbereich des Phasenüberganges. Mißt man die Steigungen der Ausgleichsgeraden in den jeweiligen Temperaturbereichen (also über 250 K und unter etwa 200 K), so zeigt sich, daß die Aktivierungsenergie im Vergleich zur Dunkelstrommessung deutlich erniedrigt wird: in der fcc-Phase sinkt die Aktivierungsenergie in der gezeigten Probe auf 174 ± 14 meV und in der sc-Phase auf 78 ± 4 meV ab. Die Mittelwerte und Standardabweichungen unter Beleuchtung sind 174 ± 72 meV über 250 K und 66 ± 23 meV unter 200 K, wobei die Aktivierungsenergien in diesem Fall für 14 verschiedene Proben gemessen worden sind.

Durch die Beleuchtung wird die Aktivierungsenergie somit stark reduziert, um mehr als 50 % in beiden Phasen. Dies zeigt sehr deutlich, daß das Fermi-niveau

signifikant durch die zusätzlichen photodotierten Elektronen ansteigt; der Abstand des Elektronensees zur Mobilitätskante wird etwa halbiert.

Diskussion

Die mittleren Aktivierungsenergien des Dunkelstromes in der fcc-Phase stimmen gut mit Literaturwerten für dünne Filme überein ([35] und Abschnitt 2.3.4). Auch die Abnahme der Aktivierungsenergie in der sc-Phase um etwa einen Faktor zwei gegenüber der Aktivierungsenergie in der fcc-Phase wurde in der Literatur beobachtet [157, 162].

Folgende Unterschiede zu Daten aus der Literatur sind festzustellen: in sauerstofffreien C_{60} -Filmen wurde in [163] kein thermisch aktiviertes Verhalten des Dunkelstromes in der sc-Phase beobachtet. Dies ist jedoch in den hier betrachteten C_{60} / CdSe-Mischfilmen eindeutig der Fall, wie die experimentellen Daten in Abbildung 4.10 a beweisen. Diese Diskrepanz kann durch sauerstoffinduzierte Fallenzustände erklärt werden, da die verwendeten C_{60} / CdSe-Nanokristallkomposite bei der Herstellung Sauerstoff ausgesetzt wurden. Wie bereits bekannt ist [130, 139, 153–155], induziert Sauerstoff Fallenzustände. Diese sind auch in der sc-Phase vorhanden, wodurch sich das aktivierte Temperaturverhalten des Dunkelstromes erklärt.

Aus dem Vergleich der Ergebnisse der vorgestellten Experimente und der Literatur können zwei Schlußfolgerungen gezogen werden: erstens sind in der sc-Phase hauptsächlich Fallenzustände vorhanden, die auf einen Einfluß von Sauerstoff zurückzuführen sind. Dabei kann angenommen werden, daß sich die Dichte der sauerstoffinduzierten Fallenzustände mit der Temperatur nicht groß ändert.

Da die Aktivierungsenergie im Temperaturbereich der fcc-Phase gut mit der von sauerstofffreien C_{60} -Filmen übereinstimmt [163], bei denen nur die Rotationen der C_{60} -Moleküle mit den Fallenzuständen in Zusammenhang stehen, folgt zweitens, daß der Einfluß der sauerstoffinduzierten Fallenzustände in der fcc-Phase klein ist.

4.3.3 Berechnung der relativen Fallenzustandsdichten

Die charakteristische Fallentiefe legt die Form der exponentiellen Fallenverteilungsfunktion fest, jedoch nicht deren Gesamtdichte N_t . Diese wird in diesem Abschnitt aus den experimentellen Daten berechnet.

Um die Fallenzustandsdichte zu berechnen, wird die Leitfähigkeit in den C₆₀-Kristallen modelliert. Die Fallenzustandsdichte ist in diesem Modell ein Fitparameter, mit dem die errechneten Werte an die tatsächlichen Stromwerte angepaßt werden können.

Für die Leitfähigkeit maßgeblich ist die Anzahl der Elektronen, die sich im Leitungsband über der Mobilitätskante befinden (n_{LB}). Es wird angenommen, daß die Beweglichkeit der Elektronen in diesem Bereich konstant und größer als null ist ($\mu = \textit{konstant} > 0$). Hält sich ein Elektron in einem Fallenzustand auf, so ist seine Beweglichkeit null ($\mu = 0$). Die Bandstruktur oberhalb der Mobilitätskante ist jedoch unabhängig von der Fallenzustandsverteilung unterhalb der Mobilitätskante. Um aus den gemessenen Strömen Rückschlüsse auf die Fallenzustandsverteilung ziehen zu können, wird n_{LB} durch die Elektronen ausgedrückt, die nicht in den Fallenzuständen lokalisiert sind. Mit der Gesamtzahl n_e der Elektronen im ganzen System läßt sich n_{LB} dann durch

$$n_{LB} = n_e - n_{e, \textit{Fallen}} \quad (4.3)$$

ausdrücken, wobei $n_{e, \textit{Fallen}}$ die Anzahl der Elektronen in den Fallenzuständen ist. Diese kann durch Integration über alle Fallenzustände nach Gleichung 2.18 berechnet werden.

Die Leitfähigkeit ist mit dem gemessenen Strom über die spezifische Leitfähigkeit verknüpft, die insbesondere von der jeweiligen Morphologie der untersuchten Probe abhängt. Das Verhältnis der Ströme bei zwei verschiedenen Temperaturen ist jedoch unabhängig von der spezifischen Leitfähigkeit und gleich dem Verhältnis der Leitfähigkeiten bei den entsprechenden Temperaturen. Diese Größe eignet sich daher gut, um verschiedene Proben miteinander zu vergleichen. Die zu untersuchenden Gleichungen haben dann die Form

$$\begin{aligned} \frac{I(300 \text{ K})}{I(250 \text{ K})} &\stackrel{!}{=} \frac{n_{LB}(300 \text{ K})}{n_{LB}(250 \text{ K})} \\ &= \frac{n_e - n_{e, \textit{Fallen}}(300 \text{ K})}{n_e - n_{e, \textit{Fallen}}(250 \text{ K})} \\ &= \frac{n_e - \int_{-\infty}^0 g(E, T_0, N_t) \cdot f(E, E_a, 300 \text{ K}) dE}{n_e - \int_{-\infty}^0 g(E, T_0, N_t) \cdot f(E, E_a, 250 \text{ K}) dE}, \end{aligned} \quad (4.4)$$

wobei als Energienullpunkt die Mobilitätskante festgelegt wird. Die Parameter I , N_t , T_0 und E_a sind temperaturabhängig, wobei T_0 und E_a sowie die gemessenen Ströme bereits wie beschrieben experimentell bestimmt worden sind. $g(E)$ beschreibt die Fallenzustandsverteilung 2.12 und $f(E)$ die Fermifunktion 2.17. Es bleibt somit die Gesamtdichte der Fallenzustände N_t als temperaturabhängiger Parameter und n_e als weiterer fester Parameter übrig, um die Gleichung zu lösen.

Für jede Probe werden sechs Gleichungen der Art 4.4 für die verschiedenen Temperaturpaare

$$\begin{array}{ccc} 300 \text{ K}/250 \text{ K} & 300 \text{ K}/200 \text{ K} & 300 \text{ K}/150 \text{ K} \\ 250 \text{ K}/200 \text{ K} & 250 \text{ K}/150 \text{ K} & 200 \text{ K}/150 \text{ K} \end{array}$$

aufgestellt und numerisch mit Hilfe eines mathematischen Programms (Mathcad 13, Mathsoft Engineering & Education, Inc.) gelöst. Die Ergebnisse der verschiedenen N_t werden als Vielfache der Fallenzustandsdichte bei Raumtemperatur ($N_t(300 \text{ K})$) angegeben. Dieses Verhältnis ist unabhängig von der Probenmorphologie und kann für verschiedene Proben ermittelt und miteinander verglichen werden. Es beschreibt, wie sich die Gesamtdichte der Fallenzustände mit der Temperatur ändert.

Insgesamt werden die Photoströme und Aktivierungsenergien für 14 Proben untersucht, während für alle Proben die gleichen charakteristischen Fallentiefen verwendet werden. Die Lösungen für die temperaturabhängigen Fallenzustandsdichten N_t sind in den Histogrammen in Abbildung 4.11 a-c als Vielfache von $N_t(300 \text{ K})$ zusammengestellt. Für die Berechnung der Histogramme werden Ergebnisse für die $N_t / N_t(300 \text{ K})$ -Verhältnisse in Wertebereichen mit einer Breite von 0,1 für $N_t(250 \text{ K})$ bzw. 0,01 für $N_t(200 \text{ K})$ und $N_t(150 \text{ K})$ zusammengefaßt.

Neben der Häufigkeit der Ergebnisse sind in die Histogramme die Mittelwerte als grüne Balken und die Mediane der Verteilungen als schwarze Balken eingezeichnet. Der Median ist dabei als der Punkt definiert, bei dem sowohl 50 % der Datenpunkte kleinere als auch größere Werte besitzen. Wie in den Histogrammen zu sehen ist, beschreibt der Median die Häufung der Ergebnisse deutlich besser, als der Mittelwert, weshalb er für die weitere Diskussion verwendet wird. Dies liegt daran, daß die Ergebnisse für die N_t -Verhältnisse keine Werte annehmen können, die kleiner als null sind; andererseits treten bei den generell kleinen Werten jedoch große Ausreißer bei positiven Verhältnissen auf. Da sich die Ausreißer nicht durch negative Ausreißer gegenseitig herausmitteln können, verschieben sie den Mittelwert sehr stark in die positive Richtung. Andererseits wird

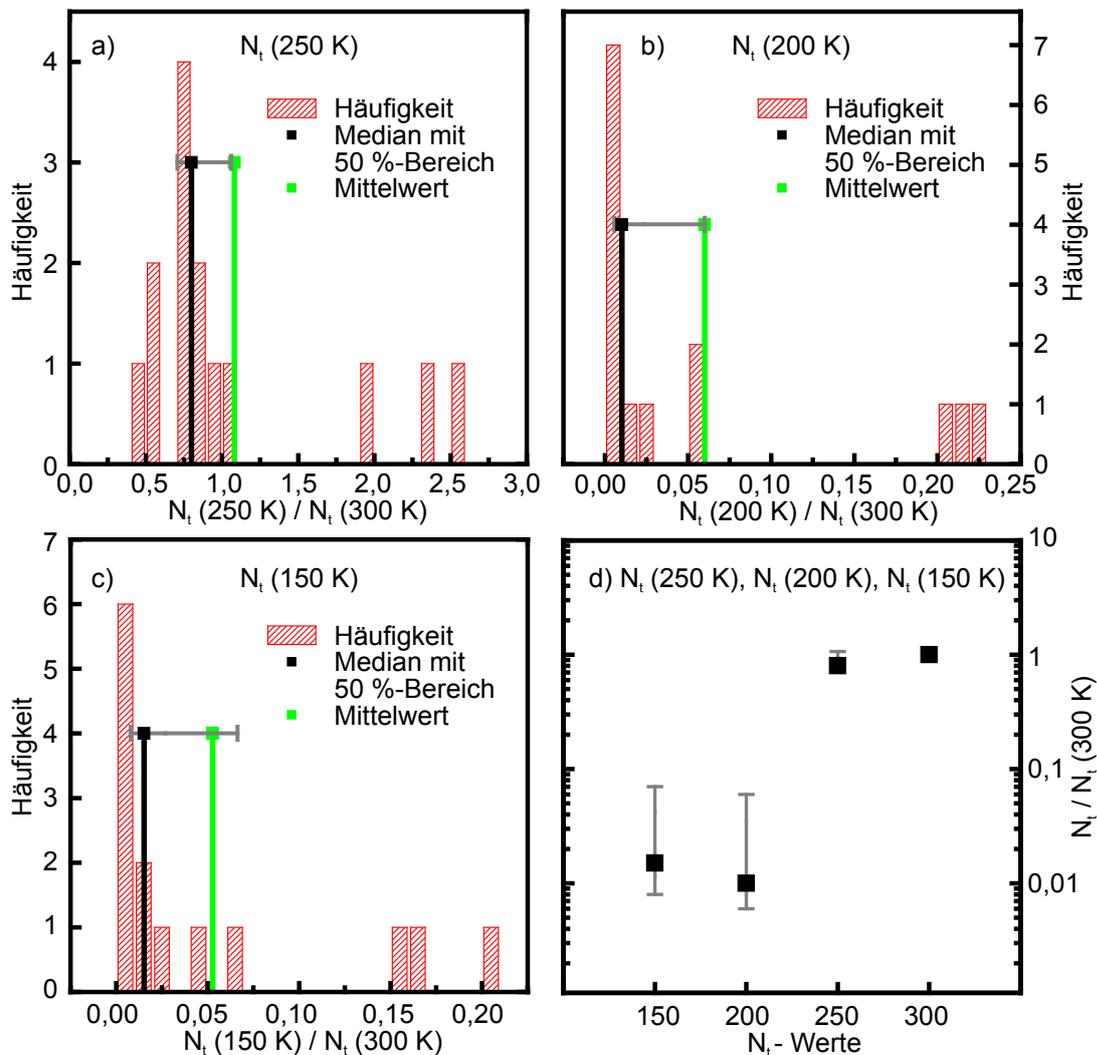


Abbildung 4.11: (a) - (c): Histogramme der Ergebnisse aus der Berechnung von N_t als Vielfache von $N_t(300\text{ K})$. Bild (a) zeigt $N_t(250\text{ K})$, (b) $N_t(200\text{ K})$ und (c) $N_t(150\text{ K})$. Die roten Balken zeigen die Häufigkeit der Ergebnisse in dem Wertebereich der Balken. Die schwarze Linie kennzeichnet den Median der Ergebnisse, die grüne Linie das arithmetische Mittel. Jeweils das erste und dritte Quartil ist durch die grauen Fehlerbalken angegeben. Alle Mediane und die jeweiligen Quartile sind logarithmisch in Bild (d) dargestellt. Hier erkennt man sehr deutlich, daß die N_t -Werte in der fcc-Phase gut 100-mal größer sind als in der sc-Phase.

der Median nicht so stark durch einzelne Ausreißer beeinflusst. Um die Streuung der Ergebnisse darzustellen, sind jeweils das erste und dritte Quartil als graue Fehlerbalken um den Median eingezeichnet. Diese geben den Bereich an, in dem 50 % aller Ergebnisse liegen. Es sind also 25 % der Ergebnisse kleiner als die linke Markierung und 25 % der Ergebnisse größer als die rechte Markierung.

Bei allen Histogrammen erkennt man eine Häufung der Ergebnisse in der Nähe der Mediane, sowie einzelne Ausreißer, die bei den verschiedenen Temperaturen von unterschiedlichen Proben stammen.

Um die temperaturabhängige Veränderung der Mediane besser darzustellen, sind diese zusammen mit den entsprechenden Streubreiten für die drei verschiedenen Temperaturen in Abbildung 4.11 d zusammen mit $N_t(300\text{ K}) = 1$ in einem halblogarithmischen Graphen dargestellt. Bei 250 K nimmt die Fallenzustandsdichte $N_t(250\text{ K})$ nur leicht auf ca. 80 % des Wertes bei 300 K ab. Allerdings verkleinert sich die Fallenzustandsdichte sehr deutlich, wenn der C_{60} -Kristall in die sc-Phase übergeht: bei 200 K beträgt $N_t(200\text{ K})$ nur noch 1 % von $N_t(300\text{ K})$, bei 150 K sind es etwa 1,5 % des Wertes bei Raumtemperatur. Es kann damit festgestellt werden, daß die Fallenzustandsdichte in der sc-Phase des C_{60} -Kristalls bis zu 100-mal kleiner ist, als in der fcc-Phase bei Raumtemperatur.

Zusammenfassung

Mit Hilfe der Photosensibilisierung konnte ein vollständiger Satz an Parametern für die exponentielle Fallenzustandsverteilung in C_{60} -Kristallen bestimmt werden. Die Tabelle 4.2 enthält noch einmal zusammenfassend alle Ergebnisse.

Die Parameter der Fallenverteilungsfunktion hängen von der Temperatur ab: in der sc-Phase unter 200 K ist die charakteristische Fallentiefe 40 % kleiner, die Aktivierungsenergie ist etwa um einen Faktor zwei kleiner als die jeweiligen Werte in der fcc-Phase.

Weiterhin konnte die Natur der Fallenzustände den verschiedenen Ursachen zugeordnet werden: in der sc-Phase ist überwiegend der Sauerstoff für die Fallenzustände verantwortlich. In der fcc-Phase kommen Fallenzustände hinzu, die etwa eine doppelt so große charakteristische Fallentiefe besitzen und durch die Rotationen der C_{60} -Moleküle induziert werden. Diese Fallenzustände sind etwa 100-mal häufiger als

T [K]	300	250	200	150
T_0 [K]	417 ± 44	341 ± 86	210 ± 55	155 ± 49
kT_0 [meV]	36 ± 4	29 ± 7	18 ± 5	13 ± 4
$E_{a, \text{dunkel}}$ [meV]	357 ± 10		176 ± 2	
Mittelwert	364 ± 122		167 ± 71	
$E_{a, 590 \text{ nm}}$ [meV]	174 ± 14		78 ± 4	
Mittelwert	174 ± 72		66 ± 23	
N_t [$N_{t, 300 \text{ K}}$]	1	0,800	0,010	0,015

Tabelle 4.2: Zusammenfassung aller Parameter der Fallenzustandsverteilung in C_{60} bei den verschiedenen Temperaturen. Bei der Aktivierungsenergie ist sowohl der gemessene Wert aus Abbildung 4.10 mit dem entsprechenden Fehler aus der Bestimmung der Ausgleichsgeraden, als auch der Mittelwert aus mehreren Experimenten und die dabei auftretende Standardabweichung angegeben.

die sauerstoffinduzierten Fallenzustände und dominieren daher in der fcc-Phase über 250 K den Ladungsträgertransport in den C_{60} -Kristallen.

Diese Kombination aus experimentellen und berechneten quantitativen Ergebnissen ist bisher einmalig für amorphes C_{60} . Die Ergebnisse stellen daher einen wichtigen Schritt für ein besseres Verständnis der Transportprozesse in diesem Materialsystem dar und sind für alle (opto-) elektronischen Anwendungen relevant, die auf amorphem C_{60} basieren, dabei insbesondere für Leuchtdioden oder Solarzellen.

5 Realisierung optoelektronischer Bauelemente

Die Aussicht, optoelektronische Bauelemente auf der Basis organischer halbleitender Materialien herstellen zu können, ist ein wichtiger Antrieb für die aktuelle Forschung an diesen Materialsystemen. Als erster Schritt wird in diesem Kapitel gezeigt, daß die spektrale Abhängigkeit des Photostromes der C_{60} / Nanokristallmischfilme durch Variation der Größe oder des Materials der Nanokristalle gezielt beeinflusst werden kann. Anschließend werden Experimente vorgestellt, die demonstrieren, daß sich das C_{60} / CdSe-Nanokristallsystem auch sehr gut eignet, um miniaturisierte und sehr effiziente Photodetektoren zu erzeugen, welche z. B. als Pixel in Kameras verwendet werden können. Abschließend wird erstmalig ein n-leitender und optisch schaltbarer Feldeffekttransistor aus einem C_{60} / CdSe-Nanokristallkomposit vorgestellt, der vollständig aus Lösung hergestellt worden ist.

5.1 Spektral empfindliche Photodetektoren

5.1.1 Variation der Größe der CdSe-Nanokristalle

In Kapitel Vier im Abschnitt 4.1.4 ist bereits gezeigt worden, daß der Photostrom in C_{60} / CdSe-Nanokristallkompositen von der Wellenlänge des anregenden Lichtes abhängt. Da die optischen Eigenschaften der Nanokristalle die spektrale Charakteristik des Photostromes dominieren, kann durch die Wahl verschiedener Nanokristalle das Photostromspektrum gezielt beeinflusst werden. In Abschnitt 2.2.2 in Kapitel Zwei wurde gezeigt, daß die Größe eines Nanokristalls dessen optische Bandlücke bestimmt. Insbesondere ändert sich dadurch auch die spektrale Lage der Absorptionskante. Liegt immer noch sowohl das Leitungsband als auch das Valenzband der CdSe-Nanokristalle energetisch oberhalb des jeweiligen Bandes im C_{60} , so können weiterhin Elektronen an das C_{60} abgegeben werden, während die Löcher in den Nanokristallen verbleiben.

In Abbildung 5.1 werden die Photostromspektren von C_{60} / CdSe-Nanokristallmischfilmen unter Verwendung von verschieden großen Nanokristallen gezeigt. Beginnend mit Abb. 5.1 a wird der Nanokristalldurchmesser von 3,7 nm auf 4,1 nm (Bild b) und schließlich auf 5,5 nm in Abbildung c vergrößert. Mit der Größe der Kristalle schiebt das Photostromspektrum zu längeren Wellenlängen.

Zum Vergleich sind in den Teilbildern d, e und f die jeweiligen Absorptionsspektren der verwendeten Nanokristalle in Lösung gezeigt. Bei allen Größen können sowohl in den Photostrom-, als auch in den Absorptionsspektren mehrere spektrale Merkmale an der gleichen Position im Spektrum wiedergefunden werden, was noch einmal sehr gut demonstriert, wie stark die Nanokristalle das Photostromspektrum dominieren.

Bei allen Photostromspektren findet man einen kleinen, aber signifikanten Photostrom, der im spektralen Bereich um 630 und 680 nm liegt, wie es in Abbildung

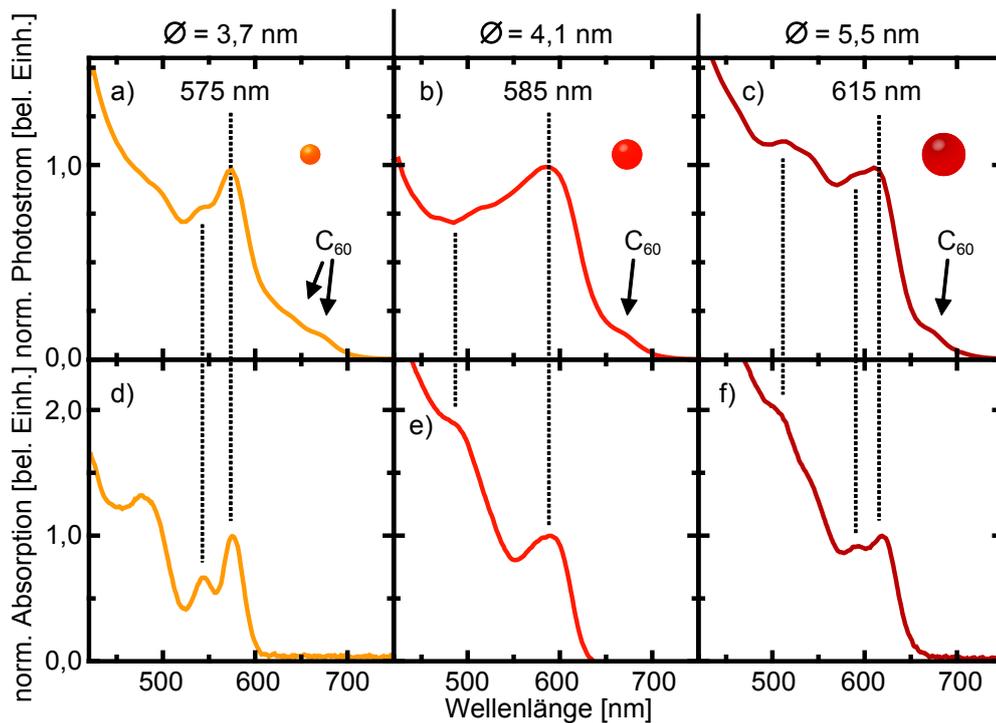


Abbildung 5.1: Die spektrale Abhängigkeit des Photostromes von der Größe der CdSe-Nanokristalle. Die Teilbilder (a), (b) und (c) zeigen das normierte Photostromspektrum von C_{60} / CdSe-Mischfilmen, bei denen verschieden große Nanokristalle verwendet wurden. Die Durchmesser sind 3,7 nm (a), 4,1 nm (b) und 5,5 nm (c). Die Photostromspektren zeigen eine deutliche Übereinstimmung mit den jeweiligen Absorptionsspektren der Nanokristalle in Lösung (Bilder (d), (e) und (f)). Der Photostrom im spektralen Bereich um 680 nm stammt von der Absorption in den C_{60} -Kristallen.

4.7 bereits beobachtet worden ist. Die spektrale Lage ändert sich also nicht mit der Nanokristallgröße. Dies ist ein weiterer Beweis, daß der Photostrom in diesem Bereich nicht von den Nanokristallen hervorgerufen wird, sondern wie beschrieben aus einer Absorption in den C_{60} -Kristallen resultiert.

Der Hauptanteil des Photostromes läßt sich also durch die Wahl der Größe der Nanokristalle an eine nahezu beliebige spektrale Lage positionieren, solange die relativen Lagen der Energieniveaus erhalten bleiben.

5.1.2 Verschiedene Materialien: CdTe- und InP-Nanokristalle

Allein mit CdSe-Nanokristallen ist man in der Wahl der spektralen Lage der Absorptionskante und damit der spektralen Antwort des Photostromes beschränkt. Es stellt sich daher die Frage, wie weit die spektrale Durchstimmbbarkeit mit der Hilfe von anderen Materialien ausgeweitet werden kann. In diesem Abschnitt wird gezeigt, daß auch CdTe- und InP-Nanokristalle für eine Photosensibilisierung von C_{60} verwendet werden können. CdTe ist wie CdSe ein Halbleiter aus der zweiten und sechsten Hauptgruppe, während InP aus Elementen der dritten und fünften Hauptgruppe besteht. Betrachtet man die Lage der Valenz- und Leitungsbänder im Volumenhalbleiter dieser beiden Materialien, so zeigt sich, daß diese im Vergleich zu CdSe zu höheren Energien verschoben sind: bei CdTe etwa um 0,5 eV für beide Bänder und bei InP etwa um 0,2 eV beim Leitungs- und ca. um 0,5 eV beim Valenzband [142]. Da alle Energieniveaus in diesen Materialien im Vergleich zu CdSe zu höheren Werten verschoben sind, vergrößert sich der energetische Abstand zwischen den jeweiligen Bändern in den Nanokristallen und den C_{60} -Kristallen. Es bleibt also die relative Lage der Niveaus erhalten und ein Elektronentransfer von den Nanokristallen zu den C_{60} -Kristallen ist weiterhin möglich.

Dies ist auch tatsächlich der Fall: ein Beispiel für jedes dieser beiden Materialsysteme in einer C_{60} / Nanokristallkompositprobe ist in Abbildung 5.2 gezeigt. Die Abbildungen a und c zeigen das normierte Photostromspektrum eines C_{60} / CdTe-Mischfilmes und das Absorptionsspektrum der reinen Nanokristalle in Lösung; die Teilbilder b und d zeigen die entsprechenden Spektren für InP-Nanokristalle. Es ist wieder eine deutliche Übereinstimmung zwischen den Photostrom- und den Absorptionsspektren zu erkennen. Auch finden sich im Fall der CdTe-Nanokristalle wieder bei

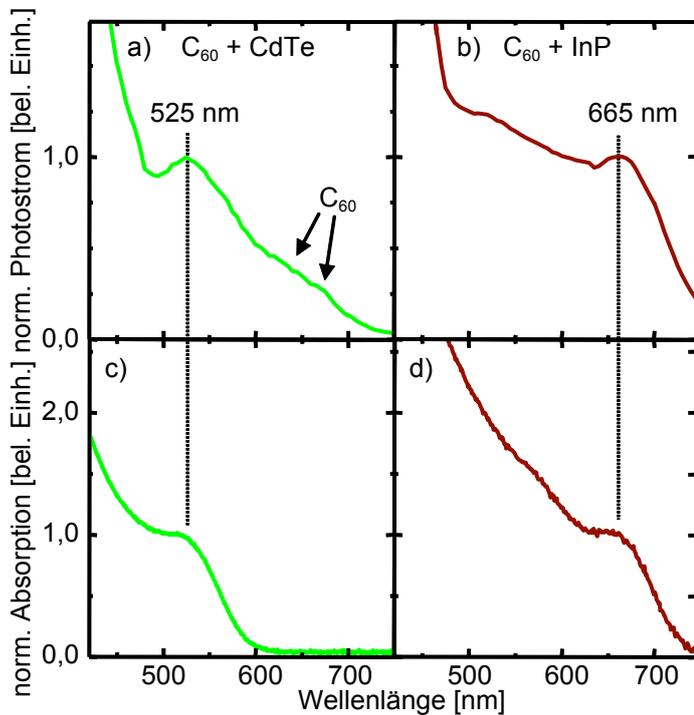


Abbildung 5.2: Photostromspektren eines C_{60} / CdTe-Nanokristallkomposites (a) und eines C_{60} / InP-Nanokristallmischfilmes (b). Zum Vergleich sind in (c) und (d) die jeweiligen Absorptionsspektren der Nanokristalle in Lösung gezeigt. Auch hier erkennt man deutlich die Abhängigkeit der spektralen Lage des Photostromes der Mischfilme von den verwendeten Nanokristallen.

630 und 680 nm die Photostromschultern, die durch Absorption in C_{60} verursacht werden.

Es ist also ohne Probleme möglich, durch Verwendung anderer Nanokristallmaterialien den spektralen Detektionsbereich der C_{60} / Nanokristallmischfilme zu vergrößern. Für mögliche Anwendungen stehen damit eine Vielzahl verwendbarer Materialien zur Verfügung, die für einen spektral empfindlichen Photodetektor auf der Basis von C_{60} / Nanokristallkompositen verwendet werden können. Bleibt die relative Lage der Energieniveaus auch bei Nanokristallen aus Bleiselenid (PbSe) oder Quecksilbertellurid (HgTe) erhalten, so kann der Detektionsbereich bis in den infraroten Spektralbereich mit den für die Telekommunikation sehr wichtigen Wellenlängen um 1500 nm ausgedehnt werden.

5.1.3 Abschätzung der Effizienz der Photosensibilisierung

Bei der Messung des spektral aufgelösten Photostromes ist die auf die Probe eingestrahlte Photonenzahl als Normierungsfaktor herangezogen worden, um das Emissionsspektrum der Lichtquelle zu berücksichtigen (siehe Abschnitt 3.2.1). Eine einfache Abschätzung der Effizienz nach Gleichung 2.5 kann daher durchgeführt

werden, wenn man den errechneten Wert für den Strom pro eingestrahltm Photon durch die Elementarladung e teilt. Dieser Wert ist dann die externe Effizienz für den jeweiligen Mischfilm. Diese kann Werte annehmen, die größer als 100 % sind (siehe Abschnitt 2.1.1). Führt man diese Rechnung für die in den Abbildungen 5.1 und 5.2 gezeigten Proben an der spektralen Position des ersten Photostrommaximums durch, so erhält man die in Tabelle 5.1 zusammengefaßten Ergebnisse:

Probe	CdSe (3,7 nm)	CdSe (4,1 nm)	CdSe (5,5 nm)	CdTe	InP
ext. Effizienz	0,26 %	10,60 %	0,50 %	0,006 %	3,00 %

Tabelle 5.1: Die externe Effizienz der in den Abbildungen 5.1 und 5.2 gezeigten Proben, definiert als durch die Probe transportierte Ladung pro eingestrahltm Photon.

Wenn man diese Ergebnisse betrachtet, ist zunächst die maximale externe Effizienz von 10,6 % für die mittelgroßen CdSe-Nanokristalle zu nennen. Dies ist bereits ein sehr guter Wert, obwohl die Proben nicht auf die Effizienz optimiert worden sind.

Die beiden anderen CdSe-Nanokristalle besitzen eine kleinere Effizienz. Diese kann durch eine größere Ligandenzahl auf den Nanokristallen erklärt werden, die den Elektronentransfer durch einen größeren Abstand zu den C₆₀-Kristallen erschweren (siehe die sogenannten Waschvorgänge in Abschnitt 3.3). Als zusätzlicher Effekt könnte die Oberflächenpassivierung bei diesen Nanokristallen besser sein, da die Liganden die Radikale auf der Nanokristalloberfläche effektiver absättigen. Dies hindert den Elektronentransfer weiter, da ein Transfer aus den Oberflächenzuständen leichter erfolgt als aus dem Zentrum eines Nanokristalls.

Die Effizienz der InP-Nanokristalle liegt mit drei Prozent in etwa der gleichen Größenordnung wie die der CdSe-Nanokristalle mit 4,1 nm Durchmesser. Die Gründe hierfür sind wahrscheinlich, daß die InP-Nanokristalle in einer sehr ähnlichen Synthese wie die CdSe-Nanokristalle hergestellt, mit den gleichen TOP / TOPO Liganden passiviert und weiterhin auch einige Liganden durch Waschvorgänge herausgewaschen worden sind.

Die Proben mit CdTe-Nanokristallen haben dagegen eine sehr kleine Effizienz von weniger als einem hundertstel Prozent. Die wahrscheinlichste Erklärung hierfür ist, daß die Liganden bei diesen Nanokristallen etwa 50 % länger sind als bei den TOP / TOPO bedeckten CdSe- und InP-Nanokristallen (12 Kohlenstoffatome gegenüber

acht Kohlenstoffatomen bei TOP). Dadurch ist der Abstand zwischen den CdTe-Nanokristallen und den C_{60} -Nadeln deutlich größer und der Transfer der Elektronen stark behindert.

Die genannte externe Effizienz ist jedoch nur eine untere Schranke für die Effizienz, mit der aus einem absorbierten Photon ein zusätzliches Elektron im C_{60} erzeugt wird. Möchte man diese interne Effizienz berechnen, muß man die tatsächliche Absorption der Photonen berücksichtigen. Bei den mittelgroßen CdSe-Nanokristallen (4,1 nm Durchmesser) beträgt die Absorption in einem Film bei 585 nm etwa 16,6 %. Mit diesem Wert ergibt sich eine interne Effizienz von 64 % oder anders ausgedrückt etwa 0,64 gemessenen Elektronen pro absorbiertem Photon. Dies ist ein sehr guter Wert, obwohl der Mischfilm in dieser Abschätzung als geschlossener Film angenommen wird. Würde man die Zwischenräume zwischen den einzelnen C_{60} -Nadeln zusätzlich berücksichtigen, so würde die Effizienz weiter ansteigen. Dies zeigt sich sehr deutlich, wenn man z. B. nur einige wenige C_{60} -Kristalle untersucht, was im nächsten Abschnitt durchgeführt wird.

Die relativ einfach hergestellten C_{60} / Nanokristallfilme zeigen also eine hohe externe Effizienz von etwa 10 %. Die interne Effizienz kann mit 64 % abgeschätzt werden. Diese Werte können weiter optimiert werden, indem die aktive Fläche homogener gestaltet wird und Zwischenräume vermieden werden. Eine weitere Optimierung ist möglich, indem der Anteil der absorbierten Photonen vergrößert wird.

5.2 Einzelne C_{60} -Kristalle als Photodetektoren

Praktikabel und wirtschaftlich interessant ist ein Photodetektor nur dann, wenn die einzelnen Farbpixel sehr klein sind. In diesem Abschnitt wird nun gezeigt, daß auch einzelne C_{60} -Nadeln einen spektral empfindlichen Photostrom aufweisen.

Da es bei einer Elektrode mit 100 Fingerpaaren sehr schwierig ist, einen einzelnen C_{60} -Kristall zu isolieren, wird für diese Experimente auf eine andere Elektrodenstruktur zurückgegriffen. Anstatt vieler ineinandergreifender Finger bilden die Elektroden einen einzigen Spalt, der eine Länge von 1 mm und eine Breite von 10 μm besitzt. Die Elektroden werden ausschließlich auf Quarzgläsern prozessiert, um den Hintergrundstrom zu minimieren. Der gemessene Widerstand einer solchen Elektrodenstruktur

auf Quarzglas ist größer als $1 \cdot 10^{15} \Omega$. Eine Dunkelfeldmikroskop-Photografie einer solchen Struktur mit C_{60} / CdSe-Nanokristallen ist in Abbildung 5.3 a gezeigt. Hier ist als Einsatz ein Schema der Elektrodenstruktur gezeigt. Auf dem Bild sind die Elektroden die großen, etwas dunkleren Flächen, die fast das gesamte Bild ausfüllen. Auf den Substraten wird wie üblich ein Tropfen der C_{60} / CdSe-Nanokristalllösung aufgetropft. Während das Lösungsmittel verdunstet, wachsen die C_{60} -Kristalle. Die Probe wird dann mit Hilfe eines invertierten Mikroskopes und einer mikrometergenau positionierbaren Wolframnadel mit einem Spitzenradius von etwa $3 \mu\text{m}$ manipuliert: bis auf eine C_{60} -Nadel werden alle weiteren Kristalle, die den Spalt zwischen den Elektroden überbrücken, entfernt. Meistens liegen die Kristalle sehr dicht beieinander, so daß es nicht möglich ist, genau einen einzelnen Kristall zu isolieren. In diesem Fall werden die übriggebliebenen Kristallgruppen charakterisiert. Das Ergebnis einer solchen Manipulation ist in Abbildung 5.3 a gezeigt. Die Kratzspur der Wolframnadel verläuft zwischen den Elektroden von unten nach oben; besonders gut ist am unteren Elektrodenrand zu erkennen, daß die C_{60} -Kristalle weggekratzt wurden. Um ein Aufschieben des abgetragenen Materials auf die zu untersuchenden Kristalle zu verhindern, ist dieses Material seitlich auf die Elektroden geschoben worden, wie es links von dem eingezeichneten weißen Viereck zu sehen ist.

Die Teilbilder b und c sind Detailaufnahmen von zwei Kristallgruppen. Dabei ist Bild b eine Vergrößerung von Bild a und zeigt eine Gruppe von etwa drei bis vier Nadeln. Teilbild c stammt von einer weiteren Probe, bei der zwei Kristalle isoliert

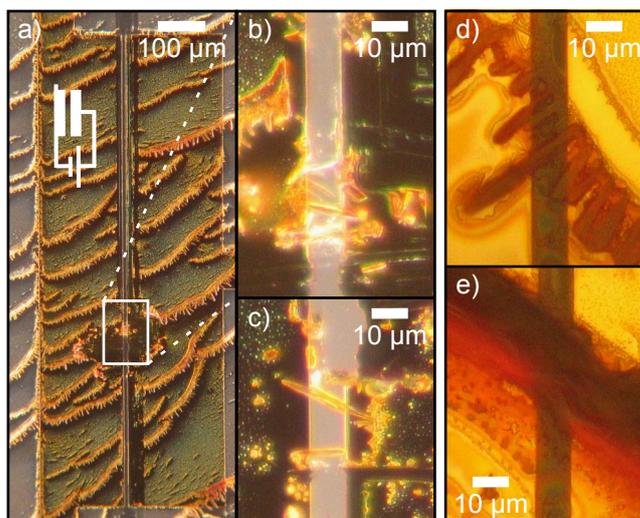


Abbildung 5.3: Dunkelfeldmikroskopaufnahmen: gezeigt sind die Elektrodenstruktur (a) und eine Vergrößerung in dem Bereich der isolierten Kristalle (b). Bild (c) zeigt die Vergrößerung einer weiteren Probe mit zwei isolierten Kristallen. Die Bilder (d) und (e) zeigen Hellfeldmikroskopaufnahmen von zwei Proben mit dicken C_{60} -Kristallkomplexen, bei denen einzelne Nadeln nicht mehr unterschieden werden können.

sind.

Die gezeigten Kristallgruppen von bis zu vier C_{60} -Kristallen zeigen einen spektral abhängigen Photostrom. Allerdings liegt die Amplitude des gemessenen Stromes etwa fünf bis sechs Größenordnungen unter den Strömen der Filme auf den Fingerstrukturen. Abbildung 5.4 a zeigt exemplarisch die U / I Kennlinien der in Bild 5.3 b gezeigten Nadelgruppe. Es sind als schwarze und grüne Linie die Dunkelstrom-Messung vor und nach der Messung unter Beleuchtung (550 nm, rote Linie) gezeigt. Zur Kontrolle wurden nach der zweiten Dunkelmessung auch die restlichen Kristalle mit Hilfe der Wolframspitze entfernt und eine weitere U / I Kennlinie aufgenommen (dargestellt als blaue Linie). Diese zeigt keinen nennenswerten Stromfluss mehr, was bedeutet, daß die gezeigten Kennlinien ausschließlich von den beobachteten Nadeln stammen.

Der spektral aufgelöste Photostrom dieser Kristallgruppe ist in Abbildung 5.4 b gezeigt. Hier können alle Charakteristiken des C_{60} / CdSe-Nanokristallsystems wiedergefunden werden: der erste Anstieg des Photostromes bei etwa 680 nm (Absorption im C_{60}) und die charakteristische Absorption in den CdSe-Nanokristallen bei kürzeren Wellenlängen.

Auch die zwei Kristalle aus Abbildung 5.3 c zeigen Photostrom. Bei einer Spannung

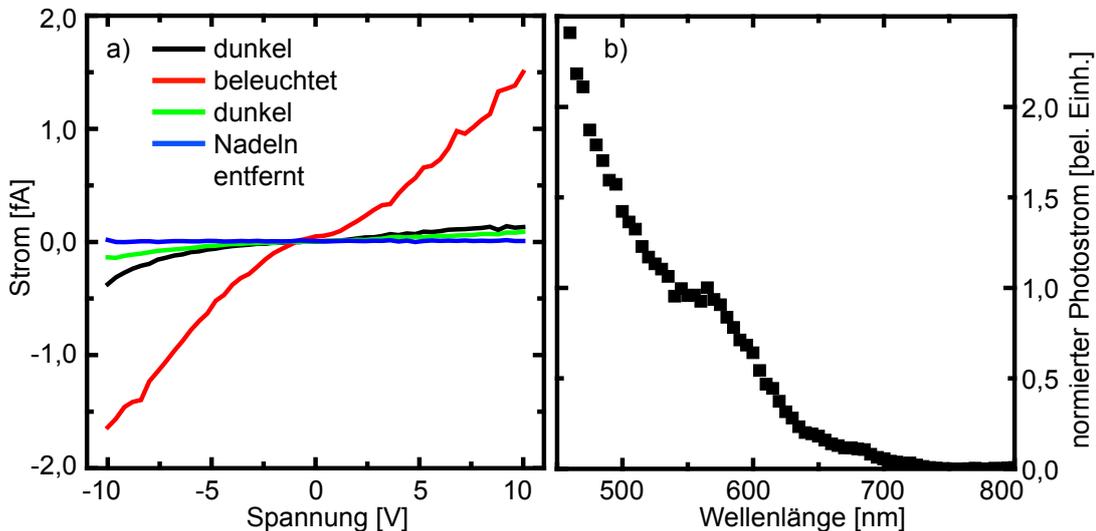


Abbildung 5.4: (a): U / I Kennlinien der Kristalle aus Abbildung 5.3 b. Gezeigt sind die Kennlinien im Dunkeln vor (schwarze Linie) und nach (grüne Linie) der Messung bei Beleuchtung mit 550 nm Licht (rote Linie). Die blaue Linie zeigt die Kennlinie, nachdem auch die restlichen Kristalle entfernt worden sind. Der rechte Graph (b) zeigt den normierten, spektral aufgelösten Photostrom dieser Probe.

von 10 V steigt der Strom von $2,47 \cdot 10^{-13}$ A im Dunkeln auf $7,16 \cdot 10^{-13}$ A unter Beleuchtung an.

Für die in Abbildung 5.3 b gezeigten C_{60} -Kristalle läßt sich die Effizienz zu 1 % berechnen, was bedeutet, daß 0,01 Elektronen pro eingestrahltm Photon zusätzlich unter Beleuchtung durch die Kristalle transportiert werden. Diese Effizienz ist erstaunlich klein, obwohl die aktive Fläche sehr genau bestimmt werden kann und daher keine Beeinträchtigung der Effizienz aufgrund von Lücken in der aktiven Fläche erfolgt. Man muß jedoch beachten, daß in diesen sehr kleinen Kristallen nur ein kleiner Teil der aufgestrahlten Photonen absorbiert werden kann. Betrachtet man größere und vor allem dickere Kristallkomplexe, wie sie zum Beispiel in Bild 5.3 d gezeigt sind, so erhält man bereits Effizienzen von 17,7 Elektronen pro aufgestrahltem Photon. Bei einem extrem dicken C_{60} -Band (siehe Abb. 5.3 e) werden sogar 116 Elektronen pro eingestrahltm Photon gemessen, was einer Effizienz von 11600 % entspricht. Diese hohen Effizienzen werden zusätzlich zu der größeren Absorption auch dadurch möglich, daß die Querschnittsfläche dieser Strukturen sehr groß ist und damit die Leitfähigkeit ebenso erhöht ist. Die transferierten Elektronen können den C_{60} -Kristall sehr oft durchlaufen, bevor sie wieder rekombinieren, wodurch sich insgesamt eine sehr hohe Effizienz ergibt.

Es konnte durch diese Experimente gezeigt werden, daß einzelne (bzw. wenige) Kristalle des C_{60} / CdSe-Nanokristallsystems als Photodetektoren verwendet werden können. Für eine mögliche konkrete Anwendung müssen jedoch noch Detailfragen, wie z. B. die regelmäßige Anordnung der C_{60} -Kristalle, geklärt werden. Denkbar ist hier die Verwendung etablierter Drucktechniken, etwa die eines Tintenstrahldruckers, wobei die Kristalle direkt aus der Lösung abgeschieden werden können.

5.3 Realisierung eines optisch schaltbaren Feldeffekttransistors

Transistoren und insbesondere Feldeffekttransistoren gehören zu den wichtigsten und am weitesten verbreiteten elektronischen Bauelementen. Aufgrund dieser großen Relevanz wird unter anderem versucht, Feldeffekttransistoren aus organischen Halbleitern herzustellen. In diesem Abschnitt wird ein Feldeffekttransistor auf Basis eines C_{60} /

CdSe-Nanokristallmischfilm vorgestellt, der vollständig aus einer Lösung prozessiert worden ist.

Probenstruktur

Die Probenstruktur für diese Messungen unterscheidet sich durch eine zusätzliche Elektrode unterhalb des isolierenden Glases von den normalen Substraten. Eine Skizze eines solchen Substrates ist in Abbildung 5.5 gezeigt. Die Elektrodenstruktur wird dadurch realisiert, daß die Elektroden wie in Abschnitt 3.1 beschrieben auf einem n-dotierten Siliziumwafer mit einer zusätzlichen Siliziumdioxidschicht prozessiert werden. Der leitende Wafer wird nun als Steuerelektrode unabhängig von den beiden als Zuführungs- und Ableitungselektrode (englisch: source und drain) bezeichneten Goldelektroden kontaktiert. Spannungen, die an der Steuer- oder Gateelektrode angelegt sind, werden entsprechend auch Gatespannungen genannt. Auf diese Elektrodenstruktur wird dann der Film aus C_{60} und den Nanokristallen wie gewohnt aufgetropft. Die fertige Probe entspricht dann einem rückseitenkontaktierten Feldeffekttransistor (siehe z. B. [75]).

Ergebnisse

Zunächst werden die Proben nach dem Standardverfahren charakterisiert. Anschließend werden diese Messungen mit unterschiedlichen Gatespannungen wiederholt. Trägt man den Photostrom bei 3 V Spannung zwischen Zuführungs- und Ableitungs-

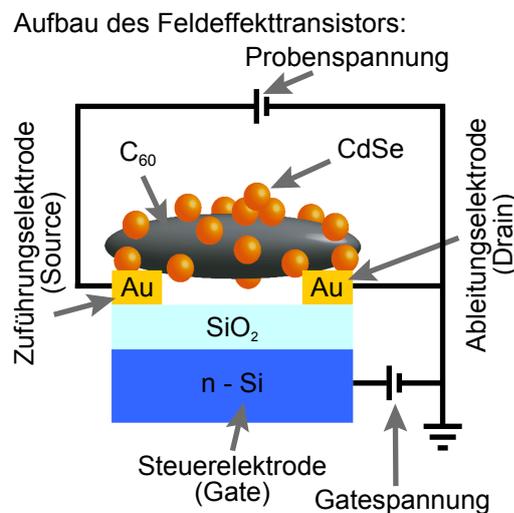


Abbildung 5.5: Schematische Darstellung der Probengeometrie für die Messungen des Feldeffekttransistors.

elektrode gegen die angelegte Gatespannung auf, so gelangt man zu dem in Abbildung 5.6 a gezeigten Ergebnis. In der Abbildung sieht man sehr deutlich, daß der gemessene Photostrom mit positiver Gatespannung ansteigt und sich bei negativer Gatespannung verringert. Dieses Verhalten ist typisch und eindeutig für einen Transistor vom n-Typ. Dies heißt, daß Elektronen die dominanten Ladungsträger sind.

Dieser Zusammenhang läßt sich leicht verstehen: bei einer positiven Gatespannung fließen zusätzliche Elektronen aus den Kontakten in den Photoleiter hinein, ähnlich zur Aufladung in einem Kondensator. Befinden sich bereits Elektronen in dem Photoleiter, so wird die Leitfähigkeit erhöht; wären hier Löcher vorhanden, so würde die Leitfähigkeit bei einer positiven Gatespannung herabgesetzt. Die Argumentation bei einer negativen Gatespannung ist analog, die Elektronen werden aus dem Photoleiter herausgedrängt und die Leitfähigkeit wird dadurch erniedrigt [75].

Auch der Dunkelstrom der C_{60} / CdSe-Nanokristallprobe zeigt einen Feldeffekt mit positiver Steigung (siehe Abbildung 5.6 b): der Strom steigt von etwa $1,65 \cdot 10^{-7}$ A bei -30 V Gatespannung auf $3,49 \cdot 10^{-7}$ A bei 30 V Gatespannung an. Dies zeigt, daß auch im unbeleuchteten Fall die Elektronen die dominanten Ladungsträger sind.

Der Vergleich zwischen den Messungen im Dunkeln und unter Beleuchtung zeigt, daß der Feldeffekttransistor außer durch die Gateelektrode zusätzlich durch die

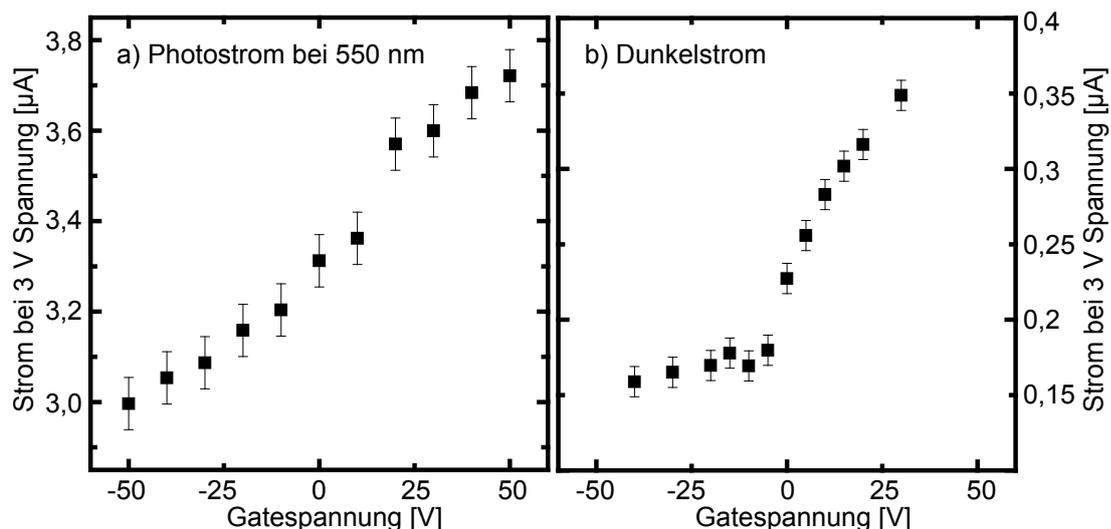


Abbildung 5.6: (a): Gatespannungsabhängiger Photostrom bei einer Probenspannung von 3 V und Beleuchtung mit 550 nm Licht. Die Abhängigkeit des Dunkelstromes von der Gatespannung ist in (b) gezeigt.

Beleuchtung geschaltet wird; bei einer angelegten Spannung von 3 V ändert sich der Photostrom um über eine Größenordnung. Die Reaktion ist spektral empfindlich und wird, wie in Abschnitt 4.1.4 bereits gezeigt worden ist, durch die optischen Eigenschaften der verwendeten Nanokristalle bestimmt.

Mit diesem Experiment können zwei Erkenntnisse gewonnen werden. Erstens wird der Beweis geführt, daß in dem C_{60} / CdSe-Nanokristallsystem Elektronen die Leitfähigkeit im C_{60} bestimmen und auch nach der Photodotierung die dominanten Ladungsträger sind. Hierdurch wird das Ergebnis aus Kapitel Vier bestätigt, daß nur das Elektron zum C_{60} transferiert wird, bzw. das Loch in den CdSe-Nanokristallen verbleibt.

Zweitens demonstriert das Experiment, daß mit sehr einfachem Aufwand ein optisch schaltbarer Feldeffekttransistor realisiert werden kann. Durch die Wahl verschiedener Nanokristalle kann die spektrale Empfindlichkeit dabei gezielt ausgewählt werden. Ein großer Vorteil des Feldeffekttransistors aus einem C_{60} / Nanokristallmischfilm ist, daß er durch einfaches Auftropfen einer Lösung auf die Elektroden hergestellt werden kann. Diese einfache Prozessierung ist ein entscheidender Vorteil gegenüber der aufwendigen Herstellung von Festkörperfeldeffekttransistoren und ermöglicht die Verwendung von Drucktechniken, durch die prinzipiell auch großflächige Flächen bedruckt werden können.

6 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit werden erstmalig Kompositfilme aus C_{60} und Halbleiternanokristallen (CdSe, CdTe und InP) untersucht. Die Proben werden aus einer aufgetropften Lösung hergestellt, wobei sich beim Eintrocknen einige zehn Mikrometer lange und etwa zehn Mikrometer breite C_{60} -Kristalle bilden, die von Nanokristallen umgeben sind. C_{60} / CdSe-Nanokristall-Mischproben zeigen einen Photostrom, der drei Größenordnungen größer ist als der Photostrom einer reinen C_{60} -Probe. Mit Hilfe von zeitabhängigen, konzentrationsabhängigen und elektrochemischen Experimenten wird gezeigt, daß dieser hohe Photostrom durch eine Photosensibilisierung des C_{60} durch die halbleitenden Nanokristalle erzeugt wird: nach der Absorption von Photonen in den Nanokristallen werden Elektronen in die C_{60} -Kristalle transferiert. Dort erhöhen sie die Elektronendichte und damit die Leitfähigkeit. Durch diese Experimente wird zum ersten Mal gezeigt, daß C_{60} durch halbleitende Nanokristalle photosensibilisiert werden kann.

Der raumladungslimitierte Ladungsträgertransport in C_{60} -Kristallen wird durch Fallenzustände dominiert, die energetisch unterhalb der Mobilitätskante des C_{60} -Leitungsbandes liegen und deren Dichteverteilung durch eine Exponentialfunktion beschrieben wird. Aus diesem Grund ist der Haupteffekt für den erhöhten Photostrom nicht die bloße Erhöhung der Elektronendichte, sondern vor allem, daß die Fallenzustände mit den zusätzlichen Elektronen aufgefüllt werden. Das Fermi-niveau der Elektronen wird angehoben, wodurch sie leichter durch thermische Anregung über die Mobilitätskante gelangen können.

Im Rahmen dieser Arbeit wird erstmalig ein vollständiger Parametersatz der Verteilungsfunktion für die Fallenzustände in amorphem C_{60} bestimmt, indem die Photosensibilisierung von C_{60} benutzt wird, um die Fallenzustände gezielt aufzufüllen. Weiterhin wird die Temperaturabhängigkeit dieser Parameter untersucht, da sich zwischen 200 und 250 K die Kristallstruktur des C_{60} -Kristalls ändert: in der fcc-Phase des Kristalls oberhalb von 250 K rotieren die C_{60} -Moleküle auf ihren Kristallplätzen,

in der sc-Phase unterhalb von 200 K ist dies nicht möglich.

Das Ergebnis dieser Untersuchungen läßt sich folgendermaßen zusammenfassen: bei tiefen Temperaturen in der sc-Phase des C_{60} -Kristalls wird der Ladungsträgertransport durch Fallenzustände mit einer charakteristischen Fallentiefe von etwa 15 meV dominiert, deren wahrscheinlichste Ursache Sauerstoff ist. Im Gegensatz hierzu wird der Ladungsträgertransport oberhalb von 250 K durch Fallenzustände dominiert, die im Zusammenhang mit den Rotationen der C_{60} -Moleküle stehen und mit einer charakteristischen Fallentiefe von 35 meV etwa doppelt so tief sind wie die sauerstoffinduzierten Fallenzustände. In einer quantitativen Analyse werden die Fallendichten an der Mobilitätskante für die verschiedenen Temperaturen berechnet. Es zeigt sich hierbei, daß in der fcc-Phase etwa 100-mal mehr Fallenzustände vorhanden sind als in der sc-Phase.

Weiterhin wird die Aktivierungsenergie der Elektronen in den beiden Kristallphasen bestimmt. In der sc-Phase ist sie im Mittel mit 167 meV etwa halb so groß wie in der fcc-Phase mit 364 meV. Die Aktivierungsenergie wird in beiden Phasen um etwa 50 % erniedrigt, wenn die Proben beleuchtet werden. Dies ist die direkte Folge des Auffüllens der Fallenzustände durch die von den Nanokristallen transferierten Elektronen.

Der Photostrom der C_{60} / Nanokristallmischfilme ist von der Beleuchtungswellenlänge abhängig und sein Spektrum wird durch die optische Absorption der Nanokristalle dominiert, wodurch die spektrale Empfindlichkeit durch die Wahl der Größe oder des Materials der Nanokristalle gezielt bestimmt werden kann. Die C_{60} / Nanokristallmischfilme zeigen eine Effizienz von einigen Prozent, wobei diese als die Anzahl der unter Beleuchtung zusätzlich durch die Probe transportierten Elektronen pro einestrahlem Photon definiert ist. Der Maximalwert beträgt 10 % für CdSe-Nanokristalle mit einem Durchmesser von 4,1 nm. In einem weiteren Experiment wird gezeigt, daß der spektral empfindliche Photostrom nicht nur in einem Ensemble von vielen C_{60} -Kristallen, sondern auch bei einigen wenigen C_{60} / CdSe-Nanokristallnadeln beobachtet werden kann. Die Effizienz beträgt bei kleinen Nadeln etwa ein Prozent, für sehr dicke C_{60} -Agglomerate steigt sie auf bis zu 11600 % an.

Ein sehr wichtiges Experiment ist die Realisierung eines optisch schaltbaren Feldeffekttransistors aus einem aufgetropften C_{60} / CdSe-Nanokristallkomposit. Die Abhängigkeit des Dunkel- und des Photostromes von der Gatespannung besitzt eine

positive Steigung, was bedeutet, daß Elektronen in C_{60} in diesen beiden Fällen der dominante Ladungsträgertyp sind. Dies ist insbesondere ein weiterer Beweis dafür, daß Elektronen von den CdSe-Nanokristallen zum C_{60} transferiert werden.

Ausblick

Bevor das C_{60} / Nanokristallsystem in kommerziellen Bauelementen verwendet werden kann, müssen noch offene Fragen geklärt werden. Insbesondere muss die Lebensdauer der Mischfilme unter permanentem Stromfluß an Raumluft verlängert werden oder eine entsprechende Verkapselung gefunden werden. Die Effizienz kann z. B. dadurch vergrößert werden, daß statt der ungeordneten C_{60} -Kristalle ein geschlossener und dichter Film verwendet wird.

Die einfache Prozessierbarkeit aus einer Lösung ermöglicht es, daß das C_{60} / Nanokristallsystem zum Beispiel durch Drucktechniken kostengünstig auf große Flächen aufgebracht werden kann. Auch eine Anwendung im kleinen Maßstab ist denkbar: benutzt man eine Art Tintenstrahldrucker [174–177], so kann man kleine Bereiche der Mischfilme nebeneinander drucken, die unterschiedliche Nanokristalle enthalten. Diese farbempfindlichen Pixel bilden dann zusammen einen aufgedruckten, spektral sensitiven Photodetektor.

Für die nahe Zukunft kann erwartet werden, daß die Technik der Photosensibilisierung auch auf andere Modifikationen von C_{60} angewendet wird, z. B. auf dünne Filme oder monokristalline Strukturen, um auch dort die Fallenzustandsverteilung zu bestimmen. Es können auch gänzlich andere Materialsysteme untersucht werden, wie zum Beispiel amorphe organische und anorganische halbleitende Materialien.

Weiterhin ist das Konzept der Photosensibilisierung sehr ähnlich zu farbstoffsensibilisierten Solarzellen. Damit die untersuchten C_{60} / Nanokristallmischfilme als Solarzellen verwendet werden können, müssen die Löcher durch eine weitere Kontaktierung aus den Nanokristallen extrahiert werden. Hierfür würde sich zum Beispiel eine Struktur eignen, bei der neben C_{60} und den Nanokristallen eine zusätzliche Schicht eingefügt wird, mit der die Löcher effizient zu einer Elektrode transportiert werden können. Ein einfacher Ansatz ist es, einen Lochakzeptor in die C_{60} / Nanokristalllösung einzumischen. Hierfür könnte z. B. der organische Lochakzeptor P3HT (Poly(3-Hexylthiophen)) verwendet werden. Da auch dieses Material in Toluol

gelöst werden kann, bietet das C_{60} / Nanokristallsystem eine sehr gute Basis für die Entwicklung von vollständig aus Lösung herstellbaren Solarzellen.

Literaturverzeichnis

- [1] J. Singh. *Semiconductor Optoelectronics: Physics and Technology*. McGraw-Hill, Inc., New York, international edition Auflage (1995).
- [2] S. M. Sze. *Modern Semiconductor Device Physics*. John Wiley & Sons, Inc., New York (1998).
- [3] Intel. *Intel Silicon Process Technology*
(<http://www.intel.com/technology/silicon/index.htm>) (2006).
- [4] *Review and forecast of laser markets Part II: Diode lasers*. Laser Focus World, **36** (2) (2000).
- [5] J. Mort. *The Anatomy of Xerography*. McFarland & Company, Jefferson, North Carolina, London (1989).
- [6] A. L. Hammond. *Photovoltaic Cells - Direct Conversion of Solar Energy*. Science, **178** (4062), 732 (1972).
- [7] M. Grätzel. *Photoelectrochemical cells*. Nature, **414** (6861), 338 (2001).
- [8] C. M. Gronet und N. S. Lewis. *Design of a 13-Percent Efficient N-GaAs₁-Xpx Semiconductor-Liquid Junction Solar-Cell*. Nature, **300** (5894), 733 (1982).
- [9] N. S. Lewis. *A Novel Solar-Cell*. Nature, **305** (5936), 671 (1983).
- [10] G. F. J. Garlick. *Amorphous-Silicon Solar-Cells - Takahashi, K, Konagai, M.* Nature, **323** (6088), 500 (1986).
- [11] J. Damon-Lacoste, P. R. I. Cabarrocas, P. Chatterjee, Y. Veschetti, A. S. Gudovskikh, J. P. Kleider und P. J. Ribeyron. *About the efficiency limits of heterojunction solar cells*. Journal of Non-Crystalline Solids, **352** (9-20), 1928 (2006).
- [12] ARD-Börse-online. *Solar-Boom vor dem Ende?*
(http://boerse.ard.de/content.jsp?key=dokument_174476) (2006).

- [13] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau und A. G. Macdiarmid. *Electrical-Conductivity in Doped Polyacetylene*. Physical Review Letters, **39** (17), 1098 (1977).
- [14] E. Arici, H. Hoppe, F. Schaffler, D. Meissner, M. A. Malik und N. S. Sariciftci. *Hybrid solar cells based on inorganic nanoclusters and conjugated polymers*. Thin Solid Films, **451-52**, 612 (2004).
- [15] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl und R. E. Smalley. *C₆₀ - Buckminsterfullerene*. Nature, **318** (6042), 162 (1985).
- [16] R. C. Haddon, A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, D. W. Murphy, S. J. Duclos, K. B. Lyons, B. Miller, J. M. Rosamilia, R. M. Fleming, A. R. Kortan, S. H. Glarum, A. V. Makhija, A. J. Muller, R. H. Eick, S. M. Zahurak, R. Tycko, G. Dabbagh und F. A. Thiel. *Conducting Films of C₆₀ and C₇₀ by Alkali-Metal Doping*. Nature, **350** (6316), 320 (1991).
- [17] J. Mort, K. Okumura, M. Machonkin, R. Ziolo, D. R. Huffman und M. I. Ferguson. *Photoconductivity in Solid Films of C₆₀/70*. Chemical Physics Letters, **186** (2-3), 281 (1991).
- [18] D. S. Ginger und N. C. Greenham. *Charge injection and transport in films of CdSe nanocrystals*. Journal of Applied Physics, **87** (3), 1361 (2000).
- [19] C. A. Leatherdale, C. R. Kagan, N. Y. Morgan, S. A. Empedocles, M. A. Kastner und M. G. Bawendi. *Photoconductivity in CdSe quantum dot solids*. Physical Review B, **62** (4), 2669 (2000).
- [20] D. C. Oertel, M. G. Bawendi, A. C. Arango und V. Bulovic. *Photodetectors based on treated CdSe quantum-dot films*. Applied Physics Letters, **87** (21), 213505 (2005).
- [21] I. Gur, N. A. Fromer, M. L. Geier und A. P. Alivisatos. *Air-stable all-inorganic nanocrystal solar cells processed from solution*. Science, **310** (5747), 462 (2005).
- [22] D. Hertel und H. Bässler. *Photoleitung in Polymeren*. Physik Journal, **November**, 39 (2006).
- [23] K. Bammel. *Organisch Kopiert*. Physik Journal, **Februar**, 42 (2006).
- [24] P. Peumans, S. Uchida und S. R. Forrest. *Efficient bulk heterojunction photovoltaic cells using small-molecular-weight organic thin films*. Nature, **425** (6954), 158 (2003).

- [25] J. G. Müller, J. M. Lupton, J. Feldmann, U. Lemmer, M. C. Scharber, N. S. Sariciftci, C. J. Brabec und U. Scherf. *Ultrafast dynamics of charge carrier photogeneration and geminate recombination in conjugated polymer : fullerene solar cells*. Physical Review B, **72** (19) (2005).
- [26] V. Dyakonov. *The polymer-fullerene interpenetrating network: one route to a solar cell approach*. Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures, **14** (1-2), 53 (2002).
- [27] W. U. Huynh, J. J. Dittmer und A. P. Alivisatos. *Hybrid nanorod-polymer solar cells*. Science, **295** (5564), 2425 (2002).
- [28] S. C. Jain, T. Aernout, A. K. Kapoor, V. Kumar, W. Geens, J. Poortmans und R. Mertens. *I-V characteristics of dark and illuminated PPV-PCBM blends solar cells*. Synthetic Metals, **148** (3), 245 (2005).
- [29] V. D. Mihailetschi, L. J. A. Koster, P. W. M. Blom, C. Melzer, B. de Boer, J. K. J. van Duren und R. A. J. Janssen. *Compositional dependence of the performance of poly(p-phenylene vinylene): Methanofullerene bulk-heterojunction solar cells*. Advanced Functional Materials, **15** (5), 795 (2005).
- [30] N. S. Sariciftci, D. Braun, C. Zhang, V. I. Srdanov, A. J. Heeger, G. Stucky und F. Wudl. *Semiconducting Polymer-Buckminsterfullerene Heterojunctions - Diodes, Photodiodes, and Photovoltaic Cells*. Applied Physics Letters, **62** (6), 585 (1993).
- [31] P. Schilinsky, C. Waldauf, J. Hauch und C. J. Brabec. *Polymer photovoltaic detectors: progress and recent developments*. Thin Solid Films, **451-52**, 105 (2004).
- [32] R. F. Service. *Organic solar cells playing catch-up*. Science, **306** (5704), 2034 (2004).
- [33] M. Pope und C. E. Swenberg. *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*. Oxford University Press, Oxford (1999).
- [34] J. C. Wang und Y. F. Chen. *The Meyer-Neldel rule in fullerenes*. Applied Physics Letters, **73** (7), 948 (1998).
- [35] T. L. Makarova. *Electrical and optical properties of pristine and polymerized fullerenes*. Semiconductors, **35** (3), 243 (2001).

- [36] D. V. Talapin, S. K. Poznyak, N. P. Gaponik, A. L. Rogach und A. Eychmuller. *Synthesis of surface-modified colloidal semiconductor nanocrystals and study of photoinduced charge separation and transport in nanocrystal-polymer composites*. Physica E-Low-Dimensional Systems & Nanostructures, **14** (1-2), 237 (2002).
- [37] D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Kornowski, M. Haase und H. Weller. *Highly luminescent monodisperse CdSe and CdSe/ZnS nanocrystals synthesized in a hexadecylamine-trioctylphosphine oxide-trioctylphosphine mixture*. Nano Letters, **1** (4), 207 (2001).
- [38] S. V. Gaponenko. *Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals*. Cambridge University Press, Cambridge (1998).
- [39] N. Gaponik, D. V. Talapin, A. L. Rogach, K. Hoppe, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, A. Eychmuller und H. Weller. *Thiol-capping of CdTe nanocrystals: An alternative to organometallic synthetic routes*. Journal of Physical Chemistry B, **106** (29), 7177 (2002).
- [40] N. Gaponik, D. V. Talapin, A. L. Rogach, A. Eychmuller und H. Weller. *Efficient phase transfer of luminescent thiol-capped nanocrystals: From water to nonpolar organic solvents*. Nano Letters, **2** (8), 803 (2002).
- [41] D. J. Norris und M. G. Bawendi. *Measurement and assignment of the size-dependent optical spectrum in CdSe quantum dots*. Physical Review B, **53** (24), 16338 (1996).
- [42] A. P. Alivisatos. *Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals*. Journal of Physical Chemistry, **100** (31), 13226 (1996).
- [43] A. P. Alivisatos. *Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots*. Science, **271** (5251), 933 (1996).
- [44] D. J. Norris, M. Nirmal, C. B. Murray, A. Sacra und M. G. Bawendi. *Size-Dependent Optical Spectroscopy of Ii-Vi Semiconductor Nanocrystallites (Quantum Dots)*. Zeitschrift Fur Physik D-Atoms Molecules and Clusters, **26** (1-4), 355 (1993).
- [45] J. W. Haus, H. S. Zhou, I. Honma und H. Komiyama. *Quantum Confinement in Semiconductor Heterostructure Nanometer-Size Particles*. Physical Review B, **47** (3), 1359 (1993).

- [46] G. T. Einevoll. *Confinement of Excitons in Quantum Dots*. Physical Review B, **45** (7), 3410 (1992).
- [47] Y. Wang. *Photoconductivity of Fullerene-Doped Polymers*. Nature, **356** (6370), 585 (1992).
- [48] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger und F. Wudl. *Photoinduced Electron-Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene*. Science, **258** (5087), 1474 (1992).
- [49] A. Haugeneder, M. Neges, C. Kallinger, W. Spirkel, U. Lemmer, J. Feldmann, U. Scherf, E. Harth, A. Gugel und K. Mullen. *Exciton diffusion and dissociation in conjugated polymer fullerene blends and heterostructures*. Physical Review B, **59** (23), 15346 (1999).
- [50] Y. Wang und N. Herron. *Photoconductivity of Cds Nanocluster-Doped Polymers*. Chemical Physics Letters, **200** (1-2), 71 (1992).
- [51] M. Pientka, V. Dyakonov, D. Meissner, A. Rogach, D. Vanderzande, H. Weller und L. Lutsen. *Photoinduced charge transfer in composites of conjugated polymers and semiconductor nanocrystals*. Nanotechnology, **15** (1), 163 (2004).
- [52] J. Mort, M. Machonkin, R. Ziolo und I. Chen. *Electronic Carrier Transport and Photogeneration in Buckminsterfullerene Films*. Applied Physics Letters, **61** (15), 1829 (1992).
- [53] J. Kalinowski, G. Giro, N. Camaioni, V. Fattori und P. DiMarco. *Photoconduction in solid films of C₆₀*. Synthetic Metals, **77** (1-3), 181 (1996).
- [54] A. Biebersdorf, R. Dietmüller, A. S. Susha, A. L. Rogach, S. K. Poznyak, D. V. Talapin, H. Weller, T. A. Klar und J. Feldmann. *Semiconductor Nanocrystals Photosensitize C₆₀ Crystals*. Nano Letters, **6** (7), 1559 (2006).
- [55] F. Garnier, R. Hajlaoui, A. Yassar und P. Srivastava. *All-Polymer Field-Effect Transistor Realized by Printing Techniques*. Science, **265** (5179), 1684 (1994).
- [56] J. H. Burroughes, C. A. Jones und R. H. Friend. *New Semiconductor-Device Physics in Polymer Diodes and Transistors*. Nature, **335** (6186), 137 (1988).
- [57] P. Wang, A. Abrusci, H. M. P. Wong, M. Svensson, M. R. Andersson und N. C. Greenham. *Photoinduced charge transfer and efficient solar energy conversion in a blend of a red polyfluorene copolymer with CdSe nanoparticles*. Nano Letters, **6** (8), 1789 (2006).

- [58] T. B. Singh, N. Marjanovic, G. J. Matt, S. Gunes, N. S. Sariciftci, A. M. Ramil, A. Andreev, H. Sitter, R. Schwodiauer und S. Bauer. *High-mobility n-channel organic field-effect transistors based on epitaxially grown C-60 films*. Organic Electronics, **6** (3), 105 (2005).
- [59] T. Juhasz, X. H. Hu, C. Suarez, W. E. Bron, E. Maiken und P. Taborek. *Dynamics of Photoexcited Carrier Relaxation in C₆₀ Films*. Physical Review B, **48** (7), 4929 (1993).
- [60] Y. Wang, R. West und C. H. Yuan. *Fullerene-Doped Polysilane Photoconductor*. Journal of the American Chemical Society, **115** (9), 3844 (1993).
- [61] B. Kraabel, C. H. Lee, D. McBranch, D. Moses, N. S. Sariciftci und A. J. Heeger. *Ultrafast Photoinduced Electron-Transfer in Conducting Polymer Buckminsterfullerene Composites*. Chemical Physics Letters, **213** (3-4), 389 (1993).
- [62] C. H. Lee, G. Yu, D. Moses, K. Pakbaz, C. Zhang, N. S. Sariciftci, A. J. Heeger und F. Wudl. *Sensitization of the Photoconductivity of Conducting Polymers by C₆₀ - Photoinduced Electron-Transfer*. Physical Review B, **48** (20), 15425 (1993).
- [63] N. C. Greenham, X. G. Peng und A. P. Alivisatos. *Charge separation and transport in conjugated-polymer/semiconductor-nanocrystal composites studied by photoluminescence quenching and photoconductivity*. Physical Review B, **54** (24), 17628 (1996).
- [64] N. C. Greenham, X. G. Peng und A. P. Alivisatos. *Charge separation and transport in conjugated polymer cadmium selenide nanocrystal composites studied by photoluminescence quenching and photoconductivity*. Synthetic Metals, **84** (1-3), 545 (1997).
- [65] H. J. Snaith, G. L. Whiting, B. Q. Sun, N. C. Greenham, W. T. S. Huck und R. H. Friend. *Self-organization of nanocrystals in polymer brushes. Application in heterojunction photovoltaic diodes*. Nano Letters, **5** (9), 1653 (2005).
- [66] W. U. Huynh, J. J. Dittmer, W. C. Libby, G. L. Whiting und A. P. Alivisatos. *Controlling the morphology of nanocrystal-polymer composites for solar cells*. Advanced Functional Materials, **13** (1), 73 (2003).

- [67] O. Schmelz, A. Mews, T. Basche, A. Herrmann und K. Mullen. *Supramolecular complexes from CdSe nanocrystals and organic fluorophors*. Langmuir, **17** (9), 2861 (2001).
- [68] B. Oregan und M. Grätzel. *A Low-Cost, High-Efficiency Solar-Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal Tio₂ Films*. Nature, **353** (6346), 737 (1991).
- [69] I. A. Akimov, A. M. Meshkov und A. I. Tolmachev. *Spectral Sensitization of the fullerene photoconductivity by organic dyes*. Optics and Spectroscopy, **100** (5), 697 (2006).
- [70] N. W. Ashcroft und N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Brooks / Cole Thomson Learning, London (1976).
- [71] C. Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. R. Oldenbourg Verlag, München (1999).
- [72] W. Demtröder. *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper*. Springer-Verlag, Berlin (1996).
- [73] H. Ibach und H. Lüth. *Festkörperphysik*. Springer Verlag, 5. auflage Auflage (1999).
- [74] K. Kopitzki. *Einführung in die Festkörperphysik*. Teubner Studienbücher Physik, 3. auflage Auflage (1993).
- [75] S. M. Sze. *Physics of Semiconductor Devices*. John Wiley and Sons, 2nd Auflage (1981).
- [76] G. J. Adriaenssens, S. D. Baranovskii, W. Fuhs, J. Jansen und O. Oktu. *Photoconductivity Response-Time in Amorphous-Semiconductors*. Physical Review B, **51** (15), 9661 (1995).
- [77] P. Pipoz, H. Beck und A. V. Shah. *Transient photoconductivity with optical bias in undoped and slightly n-doped hydrogenated amorphous silicon*. Physical Review B, **55** (16), 10528 (1997).
- [78] J. C. Phillips. *Stretched exponential relaxation in molecular and electronic glasses*. Reports on Progress in Physics, **59** (9), 1133 (1996).
- [79] H. Scher, M. F. Shlesinger und J. T. Bendler. *Time-Scale Invariance in Transport and Relaxation*. Physics Today, **44** (1), 26 (1991).

- [80] L. H. Chu, Y. F. Chen, D. C. Chang und C. Y. Chang. *The Long-Term Relaxation and Buildup Transient of Photoconductivity in Si_{1-x}Ge_x/Si Quantum-Wells*. Journal of Physics-Condensed Matter, **7** (23), 4525 (1995).
- [81] R. G. Palmer, D. L. Stein, E. Abrahams und P. W. Anderson. *Models of Hierarchically Constrained Dynamics for Glassy Relaxation*. Physical Review Letters, **53** (10), 958 (1984).
- [82] H. M. Chen, Y. F. Chen, M. C. Lee und M. S. Feng. *Yellow luminescence in n-type GaN epitaxial films*. Physical Review B, **56** (11), 6942 (1997).
- [83] R. A. Cheville und N. J. Halas. *Time-Resolved Carrier Relaxation in Solid C₆₀ Thin-Films*. Physical Review B, **45** (8), 4548 (1992).
- [84] J. A. Anta, J. Nelson und N. Quirke. *Charge transport model for disordered materials: Application to sensitized TiO₂*. Physical Review B, **65** (12), 125324 (2002).
- [85] A. Biebersdorf. *Untersuchungen zur Kopplung verschiedener spektraler Moden in einem Quantenpunktlaser*. Diplomarbeit, Ludwig-Maximilians-Universität München (2003).
- [86] M. Arzberger. *Wachstum, Eigenschaften und Anwendung selbstorganisierter InAs-Quantenpunkte*. Dissertation, Technische Universität München (2001).
- [87] D. Bimberg, M. Grundmann und N. Ledentsov. *Quantum Dot Heterostructures*. Wiley, Chichester (1998).
- [88] I. N. Stranski und L. v. Krastanov. *Zur Theorie der orientierten Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander*. Sitzungsbericht der Akademie der Wissenschaften in Wien, Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse, Abteilung IIb, **146** (1-10), 797 (1937).
- [89] L. Chu, M. Arzberger, G. Bohm und G. Abstreiter. *Influence of growth conditions on the photoluminescence of self-assembled InAs/GaAs quantum dots*. Journal of Applied Physics, **85** (4), 2355 (1999).
- [90] M. Sugawara, K. Mukai und H. Shoji. *Effect of phonon bottleneck on quantum-dot laser performance*. Applied Physics Letters, **71** (19), 2791 (1997).
- [91] V. Kovalenko, V. Krasnov und A. Prokhorovich. *Influence of dislocations on quantum efficiency of light-diode GaAs:Si structures*. In *Optoelektronika i Poluprovodnikovaya Tekhnika*, Seiten 71–3 (1984).

- [92] D. J. Eaglesham und M. Cerullo. *Dislocation-free Stranski-Krastanow growth of Ge on Si(100)*. Physical Review Letters, **64** (16), 1943 (1990).
- [93] B. Elman, E. Koteles, P. Melman, C. Jagannath, J. Lee und D. Dugger. *In situ measurements of critical layer thickness and optical studies of InGaAs quantum wells grown on GaAs substrates*. Applied Physics Letters, **55** (16), 1659 (1989).
- [94] J. Müller. *Elektrische Manipulation der Lichtemission von einzelnen CdSe / CdS Nanostäbchen*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München (2005).
- [95] X. G. Peng, J. Wickham und A. P. Alivisatos. *Kinetics of II-VI and III-V colloidal semiconductor nanocrystal growth: „Focusing“ of size distributions*. Journal of the American Chemical Society, **120** (21), 5343 (1998).
- [96] D. V. Talapin, N. Gaponik, H. Borchert, A. L. Rogach, M. Haase und H. Weller. *Etching of colloidal InP nanocrystals with fluorides: Photochemical nature of the process resulting in high photoluminescence efficiency*. Journal of Physical Chemistry B, **106** (49), 12659 (2002).
- [97] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu und L. Franck. *Quantenmechanik, Teil 1 und 2*. de Gruyter, Berlin (1999).
- [98] A. L. Efros und M. Rosen. *Quantum size level structure of narrow-gap semiconductor nanocrystals: Effect of band coupling*. Physical Review B, **58** (11), 7120 (1998).
- [99] A. L. Rogach, D. V. Talapin und H. Weller. *Semiconductor Nanoparticles*. In F. Caruso (Herausgeber), *Colloids and Colloid Assemblies*, Seiten 52–95. WILEY-VCH, Weinheim (2004).
- [100] W. W. Yu, L. H. Qu, W. Z. Guo und X. G. Peng. *Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals*. Chemistry of Materials, **15** (14), 2854 (2003).
- [101] N. Y. Morgan, C. A. Leatherdale, M. Drndic, M. V. Jarosz, M. A. Kastner und M. Bawendi. *Electronic transport in films of colloidal CdSe nanocrystals*. Physical Review B, **66** (7), 75339 (2002).
- [102] M. Drndic, M. V. Jarosz, N. Y. Morgan, M. A. Kastner und M. G. Bawendi. *Transport properties of annealed CdSe colloidal nanocrystal solids*. Journal of Applied Physics, **92** (12), 7498 (2002).

- [103] M. V. Jarosz, V. J. Porter, B. R. Fisher, M. A. Kastner und M. G. Bawendi. *Photoconductivity studies of treated CdSe quantum dot films exhibiting increased exciton ionization efficiency*. Physical Review B, **70** (19), 195327 (2004).
- [104] V. J. Porter, T. Mentzel, S. Charpentier, M. A. Kastner und M. G. Bawendi. *Temperature-, gate-, and photoinduced conductance of close-packed CdTe nanocrystal films*. Physical Review B, **73** (15), 155303 (2006).
- [105] J. H. Kim, H. Kim, K. Cho und S. Kim. *Time-dependent photocurrent of a CdTe nanoparticle film under the above-gap illumination*. Solid State Communications, **136** (4), 220 (2005).
- [106] L. E. Brus. *Electron-Electron and Electron-Hole Interactions in Small Semiconductor Crystallites - the Size Dependence of the Lowest Excited Electronic State*. Journal of Chemical Physics, **80** (9), 4403 (1984).
- [107] H. Mattoussi, L. H. Radzilowski, B. O. Dabbousi, E. L. Thomas, M. G. Bawendi und M. F. Rubner. *Electroluminescence from heterostructures of poly(phenylene vinylene) and inorganic CdSe nanocrystals*. Journal of Applied Physics, **83** (12), 7965 (1998).
- [108] E. Kucur, J. Riegler, G. A. Urban und T. Nann. *Determination of quantum confinement in CdSe nanocrystals by cyclic voltammetry*. Journal of Chemical Physics, **119** (4), 2333 (2003).
- [109] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus und P. C. Eklund. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*. Academic Press, San Diego (1996).
- [110] H. W. Kroto. *The Stability of the Fullerenes C-24, C-28, C-32, C-36, C-50, C-60 and C-70*. Nature, **329** (6139), 529 (1987).
- [111] R. Taylor, G. J. Langley, A. G. Avent, T. J. S. Dennis, H. W. Kroto und D. R. M. Walton. *C-13 Nmr-Spectroscopy of C-76, C-78, C-84 and Mixtures of C-86-C102 - Anomalous Chromatographic Behavior of C-82, and Evidence for C70h12*. Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2, (6), 1029 (1993).
- [112] G. Sberveglieri, G. Faglia, C. Perego, P. Nelli, R. N. Marks, T. Virgilli, C. Taliani und R. Zambonin. *Hydrogen and humidity sensing properties of C-60 thin films*. Synthetic Metals, **77** (1-3), 273 (1996).

- [113] A. P. Saab, M. Laub, V. I. Srdanov und G. D. Stucky. *Oxidized thin films of C₆₀: A new humidity-sensing material*. *Advanced Materials*, **10** (6), 462 (1998).
- [114] C. P. Jarrett, K. Pichler, R. Newbould und R. H. Friend. *Transport studies in C-60 and C-60/C-70 thin films using metal-insulator-semiconductor field-effect transistors*. *Synthetic Metals*, **77** (1-3), 35 (1996).
- [115] K. Kudo, T. Saraya, S. Kuniyoshi und K. Tanaka. *Electrical characterization of C-60 evaporated films using MOS structure*. *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology Section a-Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **267**, 423 (1995).
- [116] T. B. Singh, S. Gunes, N. Marjanovic, N. S. Sariciftci und R. Menon. *Correlation between morphology and ambipolar transport in organic field-effect transistors*. *Journal of Applied Physics*, **97** (11) (2005).
- [117] G. J. Matt, N. S. Sariciftci und T. Fromherz. *Anomalous charge transport behavior of Fullerene based diodes*. *Applied Physics Letters*, **84** (9), 1570 (2004).
- [118] P. A. Heiney, J. E. Fischer, A. R. McGhie, W. J. Romanow, A. M. Denenstein, J. P. McCauley, A. B. Smith und D. E. Cox. *Orientational Ordering Transition in Solid C₆₀*. *Physical Review Letters*, **66** (22), 2911 (1991).
- [119] P. A. Heiney. *Structure, Dynamics and Ordering Transition of Solid C-60*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **53** (11), 1333 (1992).
- [120] S. Saito und A. Oshiyama. *Cohesive Mechanism and Energy-Bands of Solid C₆₀*. *Physical Review Letters*, **66** (20), 2637 (1991).
- [121] A. Oshiyama, S. Saito, N. Hamada und Y. Miyamoto. *Electronic-Structures of C₆₀ Fullerenes and Related Materials*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **53** (11), 1457 (1992).
- [122] C. Laforge, D. Passerone, A. B. Harris, P. Lambin und E. Tosatti. *Two-stage rotational disordering of a molecular crystal surface: C-60*. *Physical Review Letters*, **8708** (8) (2001).
- [123] J. P. Lu, X. P. Li und R. M. Martin. *Ground-State and Phase-Transitions in Solid C-60*. *Physical Review Letters*, **68** (10), 1551 (1992).
- [124] E. L. Shirley und S. G. Louie. *Electron Excitations in Solid C₆₀ - Energy-Gap, Band Dispersions, and Effects of Orientational Disorder*. *Physical Review Letters*, **71** (1), 133 (1993).

- [125] F. Yan und Y. N. Wang. *The influence of O₂ on the phase transition of C₆₀ crystal*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, **61** (7), 1003 (2000).
- [126] V. S. Babu und M. S. Seehra. *Temperature-Dependence of the Infrared-Spectra of C₆₀ - Orientational Transition and Freezing*. Chemical Physics Letters, **196** (6), 569 (1992).
- [127] E. A. Katz, D. Faiman, K. Iakoubovskii, A. Isakina, K. A. Yagotintsev, M. A. Strzhemechny und I. Balberg. *Effect of the disorder/order phase transition on the electrical and photoelectrical properties of C-60 thin films*. Journal of Applied Physics, **93** (6), 3401 (2003).
- [128] K. C. Chiu, Y. C. Su, R. S. Chen, Y. J. Lin, W. R. Cheng und S. J. Tang. *Abrupt change in dark conductivity on C₆₀ polycrystalline films at the rotational order/disorder transition*. Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers, **41** (10), 6028 (2002).
- [129] G. B. Alers, B. Golding, A. R. Kortan, R. C. Haddon und F. A. Theil. *Existence of an Orientational Electric Dipolar Response in C-60 Single-Crystals*. Science, **257** (5069), 511 (1992).
- [130] C. H. Lee, G. Yu, B. Kraabel, D. Moses und V. I. Srdanov. *Effects of Oxygen on the Photocarrier Dynamics in a C₆₀ Film - Studies of Transient and Steady-State Photoconductivity*. Physical Review B, **49** (15), 10572 (1994).
- [131] C. Reber, L. Yee, J. McKiernan, J. I. Zink, R. S. Williams, W. M. Tong, D. A. A. Ohlberg, R. L. Whetten und F. Diederich. *Luminescence and Absorption-Spectra of C₆₀ Films*. Journal of Physical Chemistry, **95** (6), 2127 (1991).
- [132] W. Y. Zhou, S. S. Xie, S. F. Qian, T. Zhou, R. A. Zhao, G. Wang, L. X. Qian und W. Z. Li. *Optical absorption spectra of C-70 thin films*. Journal of Applied Physics, **80** (1), 459 (1996).
- [133] B. Mishori, Y. Shapira, A. BeluMarian, M. Manciu und A. Devenyi. *Studies of C₆₀ thin films using surface photovoltage spectroscopy*. Chemical Physics Letters, **264** (1-2), 163 (1997).
- [134] N. Mott. *Conductivity, Localization, and the Mobility Edge*. Topics in Applied Physics, **56**, 169 (1984).
- [135] K. Pichler, S. Graham, O. M. Gelsen, R. H. Friend, W. J. Romanow, J. P. McCauley, N. Coustel, J. E. Fischer und A. B. Smith. *Photophysical Properties*

- of Solid Films of Fullerene C₆₀*. Journal of Physics-Condensed Matter, **3** (47), 9259 (1991).
- [136] H. Yonehara und C. Pac. *Dark and Photoconductivity Behavior of C₆₀ Thin-Films Sandwiched with Metal-Electrodes*. Applied Physics Letters, **61** (5), 575 (1992).
- [137] C. H. Lee, G. Yu, D. Moses, V. I. Srdanov, X. Wei und Z. V. Vardeny. *Transient and Steady-State Photoconductivity of a Solid C₆₀ Film*. Physical Review B, **48** (11), 8506 (1993).
- [138] B. Mishori, E. A. Katz, D. Faiman, A. Belu-Marian und Y. Shapira. *Electronic properties of C₆₀ thin films*. Fullerene Science and Technology, **6** (1), 113 (1998).
- [139] D. Moses, C. H. Lee, B. Kraabel, G. Yu und V. I. Srdanov. *Photocarrier Dynamics in C₆₀ - Studies of Transient Photoconductivity and Transient Photoinduced Absorption*. Synthetic Metals, **70** (1-3), 1419 (1995).
- [140] T. R. Ohno, Y. Chen, S. E. Harvey, G. H. Kroll, J. H. Weaver, R. E. Haufler und R. E. Smalley. *C₆₀ Bonding and Energy-Level Alignment on Metal and Semiconductor Surfaces*. Physical Review B, **44** (24), 13747 (1991).
- [141] M. Shiraishi, K. Shibata, R. Maruyama und M. Ata. *Electronic structures of fullerenes and metallofullerenes studied by surface potential analysis*. Physical Review B, **68** (23) (2003).
- [142] Nethercot. *Prediction of Fermi Energies and Photoelectric Threshold Based on Electronegativity Concepts*. Physical Review Letters, **33** (18), 1088 (1974).
- [143] G. Dutton und X. Y. Zhu. *Unoccupied states in C₆₀ thin films probed by two-photon photoemission*. Journal of Physical Chemistry B, **106** (23), 5975 (2002).
- [144] J. L. Gong, F. Q. Zhang, Y. H. Li, G. B. Ma und G. H. Chen. *Effects of Annealing on the Electrical-Conductivity of C₆₀ Films*. Thin Solid Films, **261** (1-2), 266 (1995).
- [145] A. Rose. *Space-Charge-Limited Currents in Solids*. Physical Review, **97** (6), 1538 (1955).
- [146] G. Priebe, B. Pietzak und R. Konenkamp. *Determination of transport parameters in fullerene films*. Applied Physics Letters, **71** (15), 2160 (1997).

- [147] R. Könenkamp, G. Priebe und B. Pietzak. *Carrier mobilities and influence of oxygen in C₆₀ films*. Physical Review B, **60** (16), 11804 (1999).
- [148] K. C. Chiu, J. S. Wang, Y. T. Dai und Y. F. Chen. *Anomalous temperature dependence of persistent photoconductivity in C₆₀ single crystal*. Applied Physics Letters, **69** (18), 2665 (1996).
- [149] V. Brouet, W. L. Yang, X. J. Zhou, H. J. Choi, S. G. Louie, M. L. Cohen, A. Goldoni, F. Parmigiani, Z. Hussain und Z. X. Shen. *Orientation-dependent C₆₀ electronic structures revealed by photoemission spectroscopy*. Physical Review Letters, **93** (19) (2004).
- [150] F. Yan, Y. N. Wang, Y. N. Huang, M. Gu, Q. M. Zhang und H. M. Shen. *Ac Conductance Study of Polycrystal C₆₀*. Physics Letters A, **201** (5-6), 443 (1995).
- [151] J. Mort, R. Ziolo, M. Machonkin, D. R. Huffman und M. I. Ferguson. *Electrical-Conductivity Studies of Undoped Solid Films of C₆₀/70*. Chemical Physics Letters, **186** (2-3), 284 (1991).
- [152] C. Wen, J. Li, K. Kitazawa, T. Aida, I. Honma, H. Komiyama und K. Yamada. *Electrical-Conductivity of a Pure C₆₀ Single-Crystal*. Applied Physics Letters, **61** (18), 2162 (1992).
- [153] H. Habuchi, S. Nitta, D. X. Han und S. Nonomura. *Localized electronic states related to O-2 intercalation and photoirradiation on C-60 films and C-70 films*. Journal of Applied Physics, **87** (12), 8580 (2000).
- [154] S. Kazaoui, R. Ross und N. Minami. *In-Situ Photoconductivity Behavior of C₆₀ Thin-Films - Wavelength, Temperature, Oxygen Effect*. Solid State Communications, **90** (10), 623 (1994).
- [155] A. Hamed, Y. Y. Sun, Y. K. Tao, R. L. Meng und P. H. Hor. *Effects of Oxygen and Illumination on the Insitu Conductivity of C₆₀ Thin-Films*. Physical Review B, **47** (16), 10873 (1993).
- [156] S. Fujimori, K. Hoshimono und S. Fujita. *Variation of Conductivity and Activation-Energy in Metal-Doped and Undoped C₆₀ Films under Oxygen Exposure*. Solid State Communications, **89** (5), 437 (1994).
- [157] T. Arai, Y. Murakami, H. Suematsu, K. Kikuchi, Y. Achiba und I. Ikemoto. *Resistivity of Single-Crystal C₆₀ and Effect of Oxygen*. Solid State Communications, **84** (8), 827 (1992).

- [158] M. Hosoya, K. Ichimura, Z. H. Wang, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus und P. C. Eklund. *Dark Conductivity and Photoconductivity in Solid Films of C_{70} , C_{60} , and K_xC_{70}* . Physical Review B, **49** (7), 4981 (1994).
- [159] P. E. Burrows, Z. Shen, V. Bulovic, D. M. McCarty, S. R. Forrest, J. A. Cronin und M. E. Thompson. *Relationship between electroluminescence and current transport in organic heterojunction light-emitting devices*. Journal of Applied Physics, **79** (10), 7991 (1996).
- [160] M. A. Lampert. *Simplified Theory of Space-Charge-Limited Currents in an Insulator with Traps*. Physical Review, **103** (6), 1648 (1956).
- [161] K. Hoshimono, S. Fujimori und S. Fujita. *Semiconductor-Like Carrier Conduction and Its Field-Effect Mobility in Metal-Doped C_{60} Thin-Films*. Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters, **32** (8A), L1070 (1993).
- [162] D. Barancok, M. Haluska, V. Nadazdy und J. Vajda. *Strong Influence of the Phase-Transition on the Electrical-Properties of C_{60} Single-Crystals*. Solid State Communications, **94** (8), 597 (1995).
- [163] S. Kazaoui, R. Ross und N. Minami. *In-Situ Photoconductivity Behavior of C_{60} Thin-Films - Wavelength, Temperature, Oxygen Effect*. Solid State Communications, **90** (10), 623 (1994).
- [164] J. Müller. *Numerische Simulation zur Optimierung der optischen Lithographie mit großem Aspektverhältnis*. Diplomarbeit, Johannes Gutenberg Universität Mainz (2001).
- [165] V. N. Bezmel'nitsyn, A. V. Eletsikii und M. V. Okun. *Fullerenes in solutions*. Uspekhi Fizicheskikh Nauk, **168** (11), 1195 (1998).
- [166] C. Jehoulet, Y. S. Obeng, Y. T. Kim, F. M. Zhou und A. J. Bard. *Electrochemistry and Langmuir Trough Studies of C_{60} and C_{70} Films*. Journal of the American Chemical Society, **114** (11), 4237 (1992).
- [167] Y. Ohsawa und T. Saji. *Electrochemical Detection of $C_{60}(6-)$ at Low-Temperature*. Journal of the Chemical Society-Chemical Communications, (10), 781 (1992).
- [168] C. W. Liu, S. J. Dong, G. J. Cheng und D. Y. Sun. *Probe beam deflection combined with cyclic voltammetry studies of C_{60} -modified electrode film*. Journal of the Electrochemical Society, **143** (12), 3874 (1996).

- [169] D. Dubois, K. M. Kadish, S. Flanagan, R. E. Haufler, L. P. F. Chibante und L. J. Wilson. *Spectroelectrochemical Study of the C₆₀ and C₇₀ Fullerenes and Their Monoanions, Dianions, Trianions, and Tetraanions*. Journal of the American Chemical Society, **113** (11), 4364 (1991).
- [170] D. Dubois, K. M. Kadish, S. Flanagan und L. J. Wilson. *Electrochemical Detection of Fulleronium and Highly Reduced Fulleride (C₆₀(5-)) Ions in Solution*. Journal of the American Chemical Society, **113** (20), 7773 (1991).
- [171] R. E. Haufler, J. Conceicao, L. P. F. Chibante, Y. Chai, N. E. Byrne, S. Flanagan, M. M. Haley, S. C. Obrien, C. Pan, Z. Xiao, W. E. Billups, M. A. Ciufolini, R. H. Hauge, J. L. Margrave, L. J. Wilson, R. F. Curl und R. E. Smalley. *Efficient Production of C₆₀ (Buckminsterfullerene), C₆₀h₃₆, and the Solvated Buckide Ion*. Journal of Physical Chemistry, **94** (24), 8634 (1990).
- [172] D. M. Cox, S. Behal, M. Disko, S. M. Gorun, M. Greaney, C. S. Hsu, E. B. Kollin, J. Millar, J. Robbins, W. Robbins, R. D. Sherwood und P. Tindall. *Characterization of C₆₀ and C₇₀ Clusters*. Journal of the American Chemical Society, **113** (8), 2940 (1991).
- [173] P. M. Allemand, A. Koch, F. Wudl, Y. Rubin, F. Diederich, M. M. Alvarez, S. J. Anz und R. L. Whetten. *2 Different Fullerenes Have the Same Cyclic Voltammetry*. Journal of the American Chemical Society, **113** (3), 1050 (1991).
- [174] H. Sirringhaus, T. Shimoda und G. Editors. *Inkjet Printing of Functional Materials*. MRS Bulletin, **November 2003**, 802 (2003).
- [175] S. E. Burns, P. Cain, J. Mills, J. Wang und H. Sirringhaus. *Inkjet Printing of Polymer Thin-Film Transistor Circuits*. MRS Bulletin, **November 2003**, 829 (2003).
- [176] L. T. Creagh und M. McDonald. *Design and Performance of Inkjet Print Heads for Non-Graphic-Arts Applications*. MRS Bulletin, **November 2003**, 807 (2003).
- [177] E. Tekin, P. J. Smith, S. Hoepfner, A. M. J. van den Berg, A. S. Sussha, A. Rogach, J. Feldmann und U. S. Schubert. *Inkjet Printing of Luminescent CdTe Nanocrystal-Polymer Composites*. Advanced Functional Materials, **17** (1), 23 (2007).

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Lehrstuhl für Photonik und Optoelektronik der Ludwig-Maximilians Universität in München angefertigt. An dieser Stelle möchte ich nun Allen ein großes „Danke“ aussprechen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

- Herrn **Prof. Dr. Jochen Feldmann** gilt mein besonderer Dank, da er mir die Möglichkeit gegeben hat, an seinem Lehrstuhl meine Dissertation anfertigen zu können. Sein sicheres Gespür für physikalische Zusammenhänge und die richtige Sichtweise haben mich immer wieder begeistert und motiviert. In unseren Diskussionen hat er wichtige Impulse für das Gelingen der Arbeit gegeben. Besonders möchte ich mich für die exzellenten Rahmenbedingungen am Lehrstuhl sowie für die Möglichkeit bedanken, meine Resultate auch auf internationalen Konferenzen präsentieren zu dürfen.
- Herrn **Dr. Thomas Klar** möchte ich ebenso ausdrücklich danken. Mit meinen Fragen konnte ich mich stets an ihn wenden und seine guten Ideen haben viel zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Insbesondere hat er in den zahlreichen Diskussionen die richtigen Fragen gestellt, die geholfen haben, das Rätsel der Photosensibilisierung und des Elektronentransfers zu entschlüsseln.
- Bei Herrn **Prof. Dr. Horst Weller** bedanke ich mich für die Zusammenarbeit mit seiner Arbeitsgruppe aus Hamburg. Dort wurden die verwendeten CdSe-Nanokristalle von Herrn **Dr. Dmitri Talapin** synthetisiert. In diesem Zusammenhang bedanke ich mich auch bei den Herren **Dr. Andrey Rogach** und **Dr. Andrei Susha** für die stets kompetente Hilfe bei chemischen Fragen und bei der Nanokristall- und Probenaufbereitung. Ein weiteres großes Dankeschön gilt Herrn **Prof. Dr. Joachim Rädler** für die Möglichkeit, das TEM an seinem Lehrstuhl benutzen zu können und Herrn **Erol Kucur** für seine Unterstützung bei den zyklischen Voltametriemessungen.
- Bei den Herren **Roland Dietmüller** und **Alexander Ohlinger** bedanke ich mich für ihre Hilfe und gute Zusammenarbeit während ihrer Diplomanden- bzw. Werkstudentenzeit.

- Allen Kollegen und Diplomanden des Lehrstuhls möchte ich für die kollegiale und gute Atmosphäre danken. Hier fühlt man sich so wohl, daß die letzten vier Jahre wie im Flug vergangen sind. Alle hatten immer Zeit und die Bereitschaft, bei Fragen weiterzuhelfen. Namentlich möchte ich mich bei den Herren **Dr. John Lupton**, **Dr. Eric Dulkeith**, **Dr. Gunnar Raschke**, **Dr. Martin Reufer**, **Dr. Josef Müller**, **Dr. Florian Schindler**, **Thomas Franzl**, **Moritz Ringler**, **Robert Kraus** und **Joachim Stehr** für die sehr gute Zusammenarbeit, ihre Hilfe und Freundschaft bedanken.
- Den Herren **Werner Stadler**, **Stefan Niedermaier** und **Christian Holopirek** danke ich für steten Rat und die immer sehr schnelle Hilfe, egal ob es sich um organisatorische, handwerkliche, technische oder elektronische Probleme handelte.
- Frau **Anna Helfrich** danke ich für ihre Hilfsbereitschaft nicht nur im Chemielabor, auf die man sich stets verlassen konnte.
- Auch danke ich Frau **Beier** und Frau **Adam**, durch deren Hilfe Verwaltungsangelegenheiten schnell erledigt waren.
- Zu guter Letzt bedanke ich mich bei meiner Freundin **Dorothea**, **meinen Eltern** sowie **allen Freunden und Bekannten**, die mich während der Doktorarbeit unterstützt und motiviert haben.