

---

**Ladungstransporteigenschaften von  
thiadiazol-funktionalisierten  
Kupferindiumselenidnanokristall-  
dünnschichten**

*Charge transport properties of thiadiazole-functionalized copper indium  
selenide nanocrystal thin-films*

**Dissertation**

Zur Erlangung der Würde des Doktors der Naturwissenschaften  
an der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften  
im Fachbereich Chemie  
und Institut für Physikalische Chemie  
der Universität Hamburg

vorgelegt von

**Friederieke Erika Sophie Gorris**

aus Hamburg

Hamburg 2018

---

Die vorliegende Arbeit wurde von April 2014 bis Januar 2018 am Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Prof. Dr. Horst Weller angefertigt.

1. Gutachter:	Prof. Dr. Horst Weller
2. Gutachter:	Prof. Dr. Alf Mews
Tag der Disputation:	12.04.2019
Freigabe zur Veröffentlichung:	12.04.2019

# *Abstract*

The interparticle transport in semiconducting nanocrystal thin-films with a high disorder and localized states is mostly described as thermal activated hopping with different possible mechanisms - thus, as an particle ensemble phenomenon. This work provides insight of a probable selective interparticle hole transport of adjacent  $\text{CuInSe}_2$  (CIS) nanocrystals with the help of terahertz (THz) spectroscopy. Additionally, a rather facile thin-film fabrication is presented for introducing a high conductivity and field-effect mobility in highly disordered CIS nanocrystal thin-films. This can be achieved via spin-coating of colloidal nanocrystals and subsequent ligand exchange with semiconducting organic linkers (either 5-amino-2-mercapto-1,3,4-thiadiazole, AMTD or 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole, DMTD) for increased coupling and number of percolation ways. In order to identify the present conduction mechanism the temperature dependent conductivity was measured between 10 K and 300 K. Each material combination showed linker-dependent either Efros-Shklovskii (ES-) or 3D Mott variable range hopping (M-VRH) over the whole temperature range. The influence of additional states around the Fermi level of and between the CIS nanocrystals is discussed. Furthermore, the thesis presents the importance of chemically effective interlinkage and proper choice of electronically adapted semiconducting organic linkers.

# Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	IV
Abkürzungsverzeichnis	VI
Variablenverzeichnis	XII
<b>1. Einleitung und Zielsetzung</b>	<b>1</b>
<b>2. Theoretische Grundlagen</b>	<b>4</b>
2.1. Halbleiternanokristalle . . . . .	4
2.1.1. Größenquantisierung . . . . .	4
2.1.2. Kopplung . . . . .	6
2.2. Ladungstransport . . . . .	8
2.3. Transportmechanismus: Metallische Leitung . . . . .	9
2.4. Transportmechanismen: Thermisch angeregte Leitung . . . . .	10
2.4.1. <i>Nearest neighbor hopping</i> . . . . .	15
2.4.2. <i>Mott variable range hopping</i> . . . . .	17
2.4.3. <i>Efros-Shklovskii variable range hopping</i> . . . . .	19
2.5. Zusammenfassung: Ladungstransportmechanismen . . . . .	22
2.6. Methode: Transportmessungen von NC-Filmen als FET . . . . .	23
<b>3. Experimentalteil</b>	<b>28</b>
3.1. Darstellung von nanopartikulärem Kupferindiumdiselenid (CIS) . . .	28
3.2. Präparation der Ligandenlösungen . . . . .	29
3.3. Präparation von funktionalisierten Nanokristallfilmen . . . . .	29
3.4. Charakterisierungen . . . . .	30
3.4.1. Transportmessungen . . . . .	30
3.4.2. Infrarotspektrometrie (IR) . . . . .	32
3.4.3. UV-Vis-Spektroskopie . . . . .	33
3.4.4. Lithografie . . . . .	33
3.4.5. Terahertzspektroskopie (THz) . . . . .	34
3.4.6. Kleinwinkelstreuung (small angle X-ray scattering, SAXS) . .	35
3.4.7. Röntgendiffraktometrie (XRD) . . . . .	35
3.4.8. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) . . . . .	35
3.4.9. Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) . . . . .	36
3.4.10. Rasterelektronenmikroskopie (REM) . . . . .	36



---

<b>4. Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>37</b>
4.1. Das Partikel-Ligand-System . . . . .	37
4.1.1. Die Nanopartikel . . . . .	37
4.1.2. Die Liganden . . . . .	39
4.1.3. Der Ligandenaustauschprozess . . . . .	42
4.1.4. Der Film . . . . .	45
4.2. Transporteigenschaften von funktionalisierten CIS-Filmen . . . . .	50
4.2.1. Bei Raumtemperatur . . . . .	50
4.2.2. Zwischen 10.0 und 295 K . . . . .	52
4.2.3. In Abhängigkeit von optischer Anregung . . . . .	64
4.2.4. Getempertert . . . . .	66
4.2.5. Mithilfe von Terahertzspektroskopie untersucht . . . . .	70
4.2.6. Im Vergleich zu $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}$ -Nanokristallfilmen . . . . .	74
<b>5. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>81</b>
<b>6. Sicherheit und Entsorgung</b>	<b>87</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>91</b>
<b>A. Anhang</b>	<b>A</b>
A.1. Danksagung . . . . .	A
A.2. Eidesstattliche Erklärung . . . . .	C

# Abkürzungsverzeichnis

- CIGS ..... Kupferindiumgalliumdiselenid,  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$
- CIS ..... Kupferindiumdiselenid,  $\text{CuInSe}_2$
- DOS ..... Zustandsdichte, engl.: *density of states*
- EDX ..... Energiedispersive Röntgenspektroskopie, engl.: *energy dispersive X-ray spectroscopy*
- ES-VRH .. Efros-Shklovskii *variable range hopping*
- FFT ..... engl.: *fast Fourier transformation*
- HOMO .... Höchstes besetztes Molekülorbital, engl.: *highest occupied molecular orbital*
- IR ..... Infrarot, spektraler Bereich des Lichtes mit Wellenlängen zwischen 780-1000 nm
- LUMO .... Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital, engl.: *lowest unoccupied molecular orbital*
- M-VRH ... Mott *variable range hopping*
- NNH ..... engl.: *nearest neighbor hopping*
- REM ..... Rasterelektronenmikroskopie, -mikroskop
- SAXS ..... Kleinwinkelstreuung, engl.: *small angle X-ray scattering*
- TEM ..... Transmissionselektronenmikroskopie, -mikroskop
- THz ..... Terahertz, Frequenzbereich, 1 THz entsprechen einer Wellenlänge von  $3 \cdot 10^{-4}$  m
- UV ..... Ultraviolett, spektraler Bereich des Lichtes mit Wellenlängen zwischen 1 - 380 nm

---

Vis ..... Sichtbarer, spektraler Bereich des Lichtes mit Wellenlängen zwischen  
380 - 780 nm

VRH ..... engl.: *variable range hopping*

XRD ..... Röntgendiffraktometrie, -diffraktometer, -diffraktogramm

# Variablenverzeichnis

Dieses Verzeichnis ist für das Kapitel 2 als ergänzende Hilfe gedacht und aus diesem Grund nach Abschnitten sortiert.

## Halbleiternanokristalle

### Größenquantisierung

$\varepsilon$ .....	Permittivität
$e$ .....	Elementarladung
$E_{\text{conf}}$ .....	<i>confinement</i> -Energie
$E_{\text{coul}}$ .....	Coulomb-Energie
$E_{\text{ex}}$ .....	Energie des Exzitons
$E_g$ .....	Bandlückenenergie
$E_g^*$ .....	Größenabhängige Energielücke
$E_{\text{kin}}$ .....	kinetische Energie
$h$ .....	Plancksche Konstante
$m_e^*, m_h^*$ .....	Effektive Masse des Elektrons bzw. Loches
$n$ .....	Ganzzahliger, numerischer Wert
$r$ .....	Radius des Nanokristalls

### Kopplung

$\beta$ .....	Kopplungsenergie
$h$ .....	Plancksche Konstante
$k_B$ .....	Boltzmann-Konstante
$T$ .....	Temperatur
$\tau^{-1}$ .....	Übergangsrate

---

## Ladungsträgertransport im Allgemeinen

$I$	.....	Strom
$\varepsilon$	.....	Permittivität
$e = -q$	.....	Elementarladung
$E$	.....	Elektrische Feldstärke
$J$	.....	Stromdichte
$\mu$	.....	Ladungsträgermobilität
$n$	.....	Ganzzahliger, numerischer Wert
$Q$	.....	Ladungsmenge
$\sigma$	.....	Leitfähigkeit
$t$	.....	Zeit
$v$	.....	Geschwindigkeit

## Metallische Leitung

$C$	.....	Kapazität
$D$	.....	Mittenabstand
$e$	.....	Elementarladung
$G$	.....	Leitwert
$\Gamma$	.....	Transmissionskoeffizient
$h$	.....	Plancksche Konstante
$i$	.....	Zustand $i$
$j$	.....	Zustand $j$
$R$	.....	Quantenwiderstand
$\sigma$	.....	Leitfähigkeit
$\tau^{-1}$	.....	Tunnelrate
$\Delta V$	.....	Energieunterschied zwischen Anfangs- und Endzustand

---

## Thermisch angeregte Leitung

$a$	.....	Lokalisationslänge, Länge der abklingenden Welle
$\delta$	.....	Korrekturfaktor
$E$	.....	Energie
$E_F$	.....	Fermi-Energie, Fermi-Niveau
$\epsilon_{ij}$	.....	Energie, die für den Übergang von Zustand $i$ nach $j$ benötigt wird
$f(\epsilon)$	.....	Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion
$\gamma_{ij}$	.....	Übergangswahrscheinlichkeit von Zustand $i$ nach $j$ wenn $\epsilon_{ij} \gg k_B T$
$\Gamma_{ij}^0$	.....	Gleichgewichtszustand der Übergänge, $E = 0$ und $\Gamma_{ij} = \Gamma_{ji}$
$I$	.....	Stromstärke
$I_{ij}$	.....	Stromstärke beim Übergang von Ladungsträgern zwischen $i$ und $j$
$i$	.....	Zustand $i$
$j$	.....	Zustand $j$
$k_B$	.....	Boltzmann-Konstante
$\mu$	.....	Chemisches Potential, Fermi-Niveau
$N$	.....	Konzentration an Zuständen
$n$	.....	Ganzzahliger, numerischer Wert
$p$	.....	Bruchteil von 2D Feldern, die leitfähig gemacht werden
$p_c$	.....	Schwellenwert des Bruchteils von 2D Feldern, die leitfähig gemacht werden bis eine durchgehende Leitung besteht
$P(\epsilon)$	.....	Plancksche Verteilungsfunktion
$\psi_i$	.....	Wellenfunktion eines Elektrons am Punkt $r_i$ als $\psi(r - r_i)$
$\psi_j$	.....	Wellenfunktion eines Elektrons am Punkt $r_j$ als $\psi(r - r_j)$
$R_c$	.....	Widerstand als Perkolationschwelle
$r_c$	.....	Kritische Perkolationsdistanz
$R_{ij}$	.....	Widerstand des Ladungsträgerübergangs von $i$ nach $j$
$r_{ij}$	.....	Abstand zwischen $r_i$ und $r_j$
$T$	.....	Temperatur
$\sigma$	.....	Leitfähigkeit

---

### *Nearest neighbor hopping*

$a$	.....	Lokalisationslänge, Länge der abklingenden Welle
$C_{NNH}$	.....	numerische Konstante
$E$	.....	Energie
$E_0$	.....	Energie, um einen isolierten Donorzustand zu isolieren
$\mu$	.....	Chemisches Potential, Fermi-Niveau
$N_D$	.....	Konzentration an Donorzuständen
$r_c$	.....	Kritische Perkolationsdistanz
$r_D$	.....	Entfernung zwischen Donorzuständen
$\sigma(T)$	.....	Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur

### *Mott variable range hopping*

$a$	.....	Lokalisationslänge, Länge der abklingenden Welle
$C_M$	.....	Korrekturfaktor der spezifischen Mott-Temperatur
$\chi_{cM}$	.....	Variable
$\epsilon$	.....	Energie
$g(\epsilon)$	.....	Zustandsdichte bei der Energie $\epsilon$
$k_B$	.....	Boltzmann-Konstante
$\mu$	.....	Chemisches Potential, Fermi-Niveau
$N$	.....	Zustandsdichte
$r(\epsilon)$	.....	Durchschnittsabstand zwischen jedem Zustand
$T$	.....	Temperatur
$T_M$	.....	Spezifische Mott-Temperatur

---

## Efros-Shklovskii *variable range hopping*

$a$	.....	Lokalisationslänge, Länge der abklingenden Welle
$C_{ES}$	.....	Korrekturfaktor der spezifischen ES-Temperatur
$e$	.....	Elementarladung
$\epsilon_i$	.....	Energiezustand unterhalb des Fermi-Niveaus $\mu$
$\epsilon_j$	.....	Energiezustand oberhalb des Fermi-Niveaus $\mu$
$\epsilon_{i-j}$	.....	Energieunterschied zwischen Zustand $i$ und $j$
$g(\epsilon)$	.....	Zustandsdichte bei der Energie $\epsilon$
$i$	.....	Zustand $i$
$j$	.....	Zustand $j$
$\kappa$	.....	Permittivität des Materials
$\mu$	.....	Chemisches Potential, Fermi-Niveau
$N$	.....	Zustandsdichte
$\nu$	.....	<i>Hopping</i> -Koeffizient
$r_{ij}$	.....	Abstand von Zustand $i$ nach $j$
$\sigma$	.....	Leitfähigkeit
$T$	.....	Temperatur
$T_0$	.....	Spezifische Temperatur in Abhängigkeit vom Transportmechanismus
$T_{ES}$	.....	Spezifische ES-Temperatur

## FET

$d$	.....	Dicke des Dielektrikums
$\epsilon_r$	.....	Relative Permittivität des Isolators
$\epsilon_0$	.....	Permittivität des Vakuums
$h$	.....	Filmdicke, Schichthöhe
$I_{DS}$	.....	Stromstärke an der <i>Source</i> - und <i>Drain</i> -Elektrode
$I_{OFF}$	.....	Strom hört in Abhängigkeit des Feldes am <i>Gate</i> auf zu fließen
$I_{ON}$	.....	Strom beginnt in Abhängigkeit des Feldes am <i>Gate</i> zu fließen
$L$	.....	Kanallänge



---

$C$	.....	Kapazität
$W$	.....	Kanalbreit
$V_G$	.....	Spannung an der <i>Gate</i> -Elektrode
$V_{DS}$	.....	Spannung an der <i>Source</i> - und <i>Drain</i> -Elektrode

# 1. Einleitung und Zielsetzung

Der im Juni 2018 veröffentlichte statistische Sachstandsbericht des Weltenergieverbrauchs zeigt, dass im Jahr 2017 die benötigte Gesamtenergie um 2.2% angestiegen ist. In 2016 lag dieser Wert bei 1.2% und im Mittel über 10 Jahre bei 1.7%.<sup>[1]</sup> Der Trend zeichnet sich deutlich ab und ist nicht verwunderlich bei einer stetig zunehmenden Anzahl an menschlichen Verbrauchern und einem wachsenden Technologisierungsgrad.

Weltweit im Jahr 2017 wuchs der Verbrauch von Energie aus erneuerbaren Quellen um 17% an, was im Vergleich zum Wachstum der anderen primären Energiequellen Gas (3%), Öl (1.8%) und Kohle (1.0%) eine zukunftsweisende Entwicklung darstellt. Dieser Anteil wurde zu mehr als der Hälfte durch Windenergie bereitgestellt und zu einem Drittel durch Solarenergie.<sup>[1]</sup> In den letzten Jahren entstandene und gerade entstehende Großprojekte im Bereich der Solarenergie zeigen, dass die Energie zunehmend an dem Ort umgewandelt wird, an dem sie auch verbraucht wird. Beispielhafte Projekte sind der netzneutrale Flughafen in Cochin (Indien)<sup>[2]</sup>, eine Bahnbrücke in London (Groß Britannien)<sup>[3]</sup>, ein Büro- und Hotelgebäude in Dezhou (China)<sup>[4]</sup>. Es herrscht demnach nicht nur ein wissenschaftliches, sondern auch ein wirtschaftliches Interesse an der Forschung und Weiter-/ Entwicklung von effizienten, langlebigen, kostengünstigen und ressourcenschonenden Solarzellen.

Für eine hohe Effizienz müssen die Absorptionseigenschaften eines Materials dem Sonnenlichtspektrum angepasst sein, was am Beispiel Kupferindiumdiselenid ( $\text{CuInSe}_2$ , CIS) gezeigt werden soll.<sup>[5-7]</sup> Ein hoher Absorptionskoeffizient ( $\alpha = 1 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[8]</sup>) und eine direkte Bandlücke stellen die Grundvoraussetzungen. Die Energie der Bandlücke kann variabel eingestellt werden, indem die eingesetzte Kristallitgröße oder -form verändert oder Gallium- und Schwefelatome in die Kristallstruktur eingebracht werden. So ist es möglich, eine Bandlücke zwischen 1.0 eV und 2.2 eV<sup>[9]</sup> bei unterschiedlichen Kompositionen zu erreichen. Dies macht das Halbleitermaterial interessant für Dünnschicht-<sup>[10,11]</sup>, aber auch vielversprechend für den

## 1. Einleitung und Zielsetzung

---

Einsatz in *Multi-Junction*-Solarzellen<sup>[12]</sup>. Zusätzlich ist CIS als Material chemisch stabil gegenüber der Luft und Feuchtigkeit.<sup>[13,14]</sup>

Um das Material in elektronischen Geräten wie Solarzellen einsetzen zu können, werden verschiedene Methoden zur Herstellung von Schichten genutzt: Abscheidung aus der Gasphase<sup>[15]</sup>, *Sputtern*<sup>[16]</sup> oder Elektrodeposition.<sup>[17,18]</sup> In allen Fällen sind die Anforderung an die Produktionsstätten sehr hoch und das Material ist meist nicht flexibel auf verschiedenen Oberflächen abzuscheiden. Der Mangel an Flexibilität und die Erfordernis hoher Standards in der Produktion fördern das Forschungsinteresse an kolloidalen Nanokristallen.<sup>[19]</sup> In einer kolloidalen, also nasschemischen Produktionsmethode können die gleichen Materialien meist kostengünstiger synthetisiert werden. Außerdem liegt das Zielmaterial nach der Produktion in kolloidaler Lösung vor, wodurch die Möglichkeiten zur variablen Auftragung wachsen.<sup>[20,21]</sup> Bei der Art der Synthese ist der Einsatz von langkettigen organischen Molekülen, sogenannten Liganden, notwendig: Sie bilden eine Hülle um jeden Nanokristall und bedingen maßgeblich die kolloidale Stabilität, das Kristallwachstum (Form und Größe) und -komposition.<sup>[22]</sup> Allerdings wirken sich die Liganden nachteilig auf die Eigenschaften des Produktes aus: Werden die Kristalle aus einer kolloidalen Lösung auf ein Substrat zu einem Film aufgetragen, liegt jeder Nanokristall elektrisch isoliert von seinem Nachbarn in der Schicht vor. Auch wenn das Material eigentlich metallisch oder halbleitend ist, wirkt die Ligandenhülle wie eine Isolationsschicht.<sup>[22]</sup> Es gibt jedoch verschiedenen Möglichkeiten, dieses Verhalten post-synthetisch zu beeinflussen und somit die Nachteile wieder auszugleichen. Hierbei können Liganden gänzlich von der Oberfläche entfernt, oder durch kurzkettige organische oder anorganische Liganden ausgetauscht werden.<sup>[23,24]</sup>

Ladungstransport ist besonders in ungeordneten kolloidalen Halbleiternanokristallfilmen dominiert durch thermisch aktivierte Prozesse wie das *Hopping* von Ladungsträgern von einem lokalisierten Energiezustand zum nächsten. Insbesondere dann, wenn ein sogenannter *variable range hopping*-Transport vorherrschend ist, ist die elektronische Kopplung zwischen zwei benachbarten Nanokristallen in so einer Schicht oft nicht vollständig verstanden und die Ladungsträgertransportmechanismen unklar. Um ein Material in Solarzellen einsetzen zu können, muss die Leitfähigkeit dieses Materials möglichst hoch sein, da sonst der photovoltaische Prozess durch die mangelnde Leitfähigkeit gehemmt und die Effizienz der Zelle verringert wird.

Fokus dieser Arbeit war die Analyse der Transporteigenschaften von funktionalisier-

ten CIS-Nanokristalldünnschichten. Methodisch wurden dabei zunächst Kupferindiumdiselenid nanokristallin und kolloidalsynthetisch hergestellt, die Kristalle charakterisiert, reproduzierbar in einem Film verarbeitet und dieser post-synthetisch funktionalisiert, um dann anschließend Transporteigenschaften des Films ergründen zu können. Die Methoden der Filmpräparation sollten möglichst einfach zu reproduzieren sein, sodass der Einsatz auf variablen Oberflächen ermöglicht wird. Außerdem war es das Ziel, Moleküle zur Funktionalisierung zu wählen, die kostengünstig sind und gleichzeitig chemisch das bestmögliche Ergebnis liefern.

Um die theoretischen Grundlagen zu verdeutlichen, werden im Kapitel 2 die wichtigsten Konzepte der Halbleiternanokristalle und deren elektronischen Eigenschaften erläutert. Ein Hauptaugenmerk ist auf die verschiedenen Ladungstransportprozesse und zugrunde liegenden Mechanismen gelegt worden: Beginnend wird die metallische Leitung vorgestellt, anschließend *Hopping*-Prozess nach Arrhenius, der auch *nearest neighbor hopping* genannt wird, und abschließend werden die zwei verschiedenen *variable-range hopping*-Modelle nach Mott und nach Efros und Shklovskii eingeführt.

Im Anschluss werden in Kapitel 3 die durchgeführten Experimente, Aufbauten, Probenpräparationen und Messgeräte beschrieben. Dies soll auf die erhaltenen Ergebnisse, die in Kapitel 4 dargelegt werden, vorbereiten. Hier werden zunächst die verwendeten CIS-Nanokristalle und die später zur post-synthetischen Funktionalisierung genutzten organischen Liganden, 5-Amino-1,3,4-thiadiazol-2-thiol (AMTD) und 1,3,4-Thiadiazol-2,5-dithiol (DMTD), vorgestellt und deren wichtigsten Eigenschaften herausgestellt. Darauf folgt die Erläuterung der Filmbildung und Funktionalisierung mit den Liganden. Die Transporteigenschaften der Filme wurden temperaturabhängig zwischen 10.0 K und Raumtemperatur (295 K) mittels Leitfähigkeitsmessungen analysiert. Ergänzend zu den Erkenntnissen werden anhand zeitaufgelöster Terahertzspektroskopie die Ladungsträgerdynamiken untersucht. Dadurch können die dominanten Transportmechanismen als auch der Einfluss beider unterschiedlichen Liganden bestimmt werden. Kapitel 5 fasst die erhaltenen Ergebnisse zusammen und schließt mit einer Diskussion möglicher weiterführende Forschungsmaßnahmen, basierend auf den in der Arbeit erhaltenen Erkenntnissen, ab.

## 2. Theoretische Grundlagen

### 2.1. Eigenschaften von Halbleiternanokristallen

#### 2.1.1. Größenquantisierung

Ein Atom weist in Abhängigkeit der elementspezifischen Elektronenkonfiguration diskrete Energieniveaus auf. Nähern sich Atome und bilden beispielsweise einen Nanokristall mit ein paar Hundert Atomen, sind stets diskrete Energieniveaus innerhalb des Kristalls vorhanden. Hier ist jedoch bereits die Kombination der Atomorbitale entscheidend für die elektronischen Eigenschaften der Nanokristalle: Liegen das HOMO und LUMO (engl.: *highest occupied/lowest unoccupied molecular orbital*) sehr nah beieinander, weist das Material metallische Eigenschaften auf - es kann somit intrinsisch Ladungsträger leiten. Herrscht ein Abstand zwischen beiden, der durch thermische oder optische Anregung überwunden werden kann, ist das Material ein Halbleiter (0.1 - 1.5 eV, Photohalbleiter bei 1.5 - 4.0 eV<sup>[25]</sup>) und ist dieser energetische Abstand nicht überwindbar, ein Isolator (>4.0 eV<sup>[25]</sup>).<sup>[26]</sup>

Werden nun anstatt ein paar Hundert eine unendlich hohe Anzahl Atome angenommen und miteinander kombiniert, wird also ein makrokristallines Material betrachtet, kann von einem quasi-Kontinuum der elektronischen Zustände gesprochen und dies als Band angesehen werden. In einem Halbleiter liegt demnach zwischen dem HOMO und LUMO auch die sogenannte Bandlücke, in der in einem idealen Material keine energetischen Zustände zu finden sind. In Makrokristallen ist der Energiebetrag der Bandlücke  $E_g$  eine konstante Materialeigenschaft, bei Nanokristallen hingegen ist dieser Energiebetrag der Bandlücke  $E_g^*$  aufgrund der räumlichen Beschränkung größenabhängig.

Bei der optischen oder thermischen Elektronenanregung vom Valenz- ins Leitungsband, bleibt ein positiv geladenes Loch im Valenzband zurück. Die beiden Ladungen stehen jedoch durch Coulomb-Anziehungen in schwacher Wechselwirkung und

können aufgrund dessen als Quasiteilchen (Mott-Wannier-Exziton) betrachtet werden. Ähnlich wie beim Wasserstoffatom kann die Energie des Exzitons mittels der Effektive-Massen-Näherung  $E_{\text{ex}}$  berechnet werden. Um nun auf die größenabhängige Bandlückenenergie (Brus-Formel, Gl. 2.1) zu kommen, muss die Energie bezüglich der räumlichen Beschränkung<sup>1</sup> dieses Exzitons  $E_{\text{conf}}$  ermittelt werden.<sup>[26,27]</sup>

$$\begin{aligned} E_g^* &= E_g + E_{\text{ex}} \\ &= E_g + E_{\text{conf}} - E_{\text{coul}} \\ &= E_g + \frac{\hbar^2}{8r^2} \left[ \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] - \frac{1.8e^2}{4\pi\epsilon r} \end{aligned} \quad (2.1)$$

$$E_{\text{kin}} = \frac{n^2 \hbar^2}{8r^2 m} \quad (2.2)$$

Die *confinement*-Energie  $E_{\text{conf}}$  setzt sich aus der Planckschen Konstante  $\hbar$ , dem Radius des Kristalls  $r$  und den effektiven Massen der Ladungsträger, des Elektrons und Loches<sup>2</sup>  $m_e^*$  bzw.  $m_h^*$ , zusammen<sup>3</sup>. Die Gleichung stammt aus der Berechnung der kinetischen Energie  $E_{\text{kin}}$  einzelner elektronischer Zustände innerhalb eines sphärischen Potentialraums mithilfe der Schrödinger-Gleichung in Gl. 2.2. In der Gl. 2.1 wird der erste angeregte Zustand von Elektron und Loch betrachtet. Hier entspricht  $n = 1$ . Die Masse  $m$  wird in Gl. 2.1 entsprechend zu effektiven Massen der Ladungsträger. Die Coulomb-Energie wirkt sich hingegen energieverringern auf die größenabhängige Bandlückenenergie aus, da sich die beiden Ladungen schwach anziehen. In diesen Coulomb-Term von  $E_{\text{coul}}$  in Gl. 2.1 fließen neben dem Radius  $r$  auch die Permittivität  $\epsilon$  des Materials und die Elementarladung  $e$  ein.<sup>[26,27]</sup>

Neben den bereits beschriebenen Mott-Wannier-Exzitonen gibt es noch eine weitere Form: die sogenannten Frenkel-Exzitonen. Diese weisen im Gegensatz zu den Wannier-Exzitonen einen sehr geringen Abstand zwischen Elektron und Loch auf, da sie an einem Gitteratom lokalisiert sind. Besonders bei organischen oder ionischen Kristallen spielen diese Quasiteilchen eine Rolle.<sup>[28]</sup>

<sup>1</sup>engl.: *confinement*

<sup>2</sup>engl.: *hole*

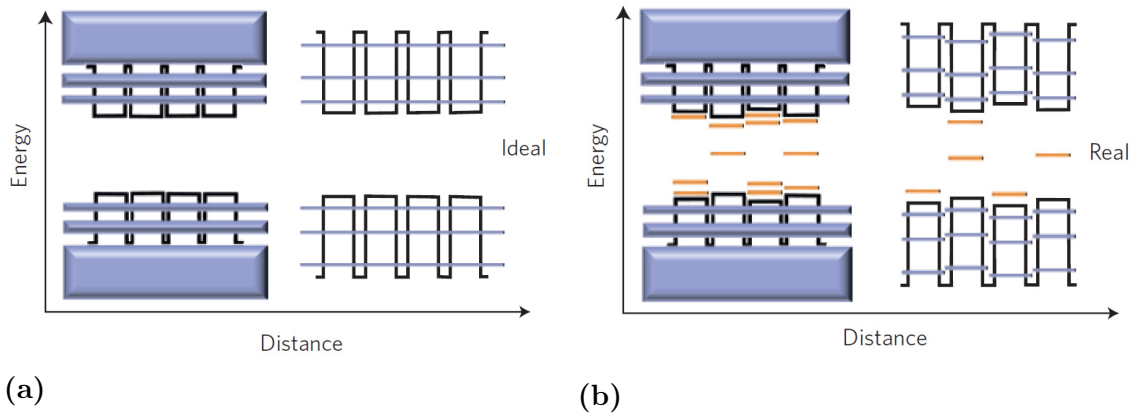
<sup>3</sup>Um die Wiederauffindbarkeit von Konstanten und Variablen zu verbessern, sind diese im Variablenverzeichnis am Anfang des Dokuments nach Abschnitten und alphabetisch sortiert aufgelistet.

---

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass halbleitende Nanokristalle eine größenabhängige Bandlücke aufweisen. Somit haben die Dimensionen des Nanokristalls einen signifikanten Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften und können demnach auch die energetische Lage der Bandkanten von Valenz- und Leitungsband beeinflussen, worauf in Kapitel 4 erneut eingegangen wird.

### 2.1.2. Kopplung

Wie bereits beschrieben, überlagern sich in einem makrokristallinen Material Wellenfunktionen der Elektronen durch die Nähe und Ordnung der Atome in einem Kristall zu einem quasi-kontinuierlichen Band aus Zuständen. Die elektronische Struktur und das Verhalten des Materials wird bestimmt durch Materialkonstanten. Werden nun ganze ideale Nanokristalle mit der gleichen Größe, Form und elektronische Struktur in einer Schicht aneinander gelagert betrachtet, können sich ebenfalls die Wellenfunktionen überlagern: Es kommt zur sogenannten elektronischen Kopplung zwischen den Nanopartikeln. Dieses Phänomen ist vergleichbar mit der Bandbildung in einem Makrokristall und zeigt jedoch bei idealer Kristallbeschaffenheit eine starke Abhängigkeit vom Abstand der Kristalle. Dieser Sachverhalt ist schematisch in Abb. 2.1a dargestellt: Bei kleinen interpartikulären Abständen der Kristalle in einer Schicht, koppeln die einzelnen Energieniveaus der Kristalle und bilden ein Zustandsband. Selbst bei größeren Abständen zwischen den Kristallen sind diese Zustände gleicher Energie miteinander gekoppelt, die Bandbreite wird jedoch geringer. Bei realen Kristallen führen Störstellen, Defekte oder Einflüsse von Oberflächenliganden, unterschiedliche Formen und Größen der Kristallite zu ebenfalls unterschiedlichen elektronischen Strukturen mit einer energetischen Fluktuation. Dies zeigt Abb. 2.1b: Hier entstehen durch den geringen Abstand der Kristalle Überlappungen von Wellenfunktion und somit erstreckt sich die Kopplung in Bändern. Ist der Abstand zwischen den Partikeln jedoch zu groß, entfällt diese Kopplung und die Zustände liegen lokalisiert vor.<sup>[19,22,29–31]</sup>



**Abbildung 2.1.:** Schematische Darstellungen der energetischen Zustände von (a) idealen und (b) realen Halbleiternanokristallfilmen in Abhängigkeit vom Partikelabstand. Ideale (a) Nanokristalle zeigen auch bei größeren interpartikulären Abständen Kopplung mit reduzierter Breite an gekoppelten Zuständen. Reale Kristalle zeigen jedoch gekoppelte Zustände bei geringen und lokalisierte Zustände bei größeren Partikelabständen. Mit Genehmigung wiedergegeben aus: *Nat. Nanotechnol.* **2015**, 10, 1013-1026. Copyright 2015 Springer Nature.<sup>[29]</sup>

Die Stärke der Kopplung lässt sich universell durch die Übergangsrate  $\tau^{-1}$  eines Ladungsträgers von einem Zustand in den nächsten ausdrücken. Daraus lässt sich mithilfe der Planckschen Konstante  $h$  ein sogenannte Transferintegral oder auch Kopplungsenergie  $\beta$  (Gl. 2.3) berechnen.

$$\beta \approx h/\tau \quad (2.3)$$

Es ist möglich, kolloidal stabilisierte Nanokristalle mit einer Größenabweichung von 3-5% zu synthetisieren. Hierbei handelt es sich jedoch vorwiegend um Metall- oder Halbleiternanokristalle mit einem kubischen oder hexagonalen Kristallsystem hoher Symmetrie.<sup>[29]</sup> Bei komplizierteren Strukturen ist es aufgrund größerer Abweichungen von einer Größe und Form, also höherer elektronischer Unordnung innerhalb einer Nanokristallschicht wahrscheinlicher, dass die Kopplungsenergie deutlich kleiner ist als die thermische Energie ( $\beta \ll k_B T$ ). In diesem Fall können Nanokristalle innerhalb eines Films schwach gekoppelt oder sogar lokalisiert vorliegen.<sup>[30,32,33]</sup>

Die Kopplungsenergie ist nicht direkt im Material messbar und somit auch kein greifbarer Begriff. Hingegen kann gemessen werden, wie sich die Stromstärke in Abhängigkeit von einem angelegten elektrischen Feld bei verschiedenen Temperaturen



---

verhält. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit eines Materials liefert direkt Hinweise auf den dominanten Transportmechanismus. Im Folgenden wird erläutert, welche physikalischen Hintergründe die verschiedenen Transportmechanismen haben und wodurch sie sich auszeichnen.

## 2.2. Ladungsträgertransport im Allgemeinen

Elektrischer Strom entspricht nach Gl. 2.4 der Ladungsmenge eines Leiterquerschnitts pro Messzeit. Gibt es einen Stromfluss, wird dies Ladungstransport bezeichnet.

$$I = \frac{dQ}{dt} \quad (2.4)$$

Der Strom bezeichnet in dem Fall den sogenannten Driftstrom, der durch ein elektrisches Feld entsteht und ist klar vom Diffusionsstrom zu trennen, welcher durch einen Dichtegradienten von Ladungsträgern im Material hervorgerufen wird.<sup>[34]</sup>

Wenn sich  $n$  Elektronen mit der Elementarladung  $Q = -e$  pro Volumen mit der Geschwindigkeit  $v$  entgegen das elektrische Feld bewegen, wird die Stromdichte  $J$  transportiert (s. Gl. 2.5). Nach dem Ohmschen Gesetz (Gl. 2.6) ist die Driftstromdichte abhängig von der Leitfähigkeit des Materials  $\sigma$  und der Feldstärke  $E$ .

$$J = nev \quad (2.5)$$

$$J = \sigma E \quad (2.6)$$

Da die Elektronenanzahl  $n$  und  $e$  konstant sind, ergibt sich für die Geschwindigkeit die in Gl. 2.7 gezeigte Abhängigkeit von der Ladungsträgermobilität  $\mu$  und dem elektrischen Feld. Die Leitfähigkeit ist somit auch von der Mobilität der Ladungsträger im Feld, der Anzahl und ihrer Elementarladung abhängig (Gl. 2.8).<sup>[34]</sup>

$$v = \mu E \quad (2.7)$$

$$\sigma = en\mu \quad (2.8)$$

### 2.3. Metallischer oder bandartiger Transport

Diese Art von Ladungsträgertransport kann in Metall- als auch in Halbleiternanokristallschichten beobachtet werden, wenn wie oben beschrieben, eine starke Kopplung zwischen den Energiezuständen möglich ist.

Eine metallische Leitung ist daran erkennbar, dass die Leitfähigkeit oder Mobilität bei sinkender Temperatur ansteigt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich Ladungsträger frei im Material bewegen können und bei höheren Temperaturen mehr Phononen im Kristall vorliegen, sodass Elektronen einen höheren Widerstand erfahren. Als Orientierung wird der sogenannte Quantenwiderstand  $R$  in Gl. 2.9 herangezogen: Ab diesem und geringeren Widerständen kann beim Transport von einer metallischen Leitung und starker Kopplung ausgegangen werden. Er gilt bei der Betrachtung zweier Nanokristalle mit einem transportierten Elektron.<sup>[30,35]</sup>

$$R \approx \frac{h}{e^2} \quad (2.9)$$

In Gl. 2.9 ist  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum und  $e$  die Elementarladung. Der energetische Unterschied  $\Delta V$  zwischen dem Anfangs- und Endzustand eines Ladungsträgers, in Zukunft auch Barrierehöhe oder Aktivierungsenergie genannt, kann nach Gl. 2.10 berechnet werden. Hier gilt  $C$  als Kapazität und  $\tau^{-1}$  als Tunnelrate.

$$\Delta V = \frac{e^2}{C} \approx \frac{h}{\tau} \approx \frac{h}{RC} \quad (2.10)$$

Die Leitfähigkeit  $\sigma$  ist in dem Fall direkt mit dem Quantenwiderstand und dem Mittenabstand<sup>4</sup> beider Kristalle  $D$  zu korrelieren (Gl. 2.11).

$$\sigma = \frac{1}{RD} \quad (2.11)$$

Als Beispiel kann hier für  $D = 6 \text{ nm}$   $\sigma = 65 \text{ S cm}^{-1}$  errechnet werden. Dieser Wert ist eher als hoher Wert für Metallnanokristallschichten anzusehen und wurde bisher in Halbleiternanokristallen nicht erreicht.<sup>[36]</sup> Dennoch ist es möglich, dass Halbleiternanokristalle metallisches Verhalten zeigen, obwohl sie ein Bruchteil der Leitfähigkeit aufweisen: Die Messung der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit, des fließenden Stroms oder der Mobilität ist unerlässlich. Hier gilt dann allgemein die

---

<sup>4</sup>engl.: *center-to-center distance*

Landauer-Formel 2.12, mit welcher der Leitwert  $G$ , als Kehrwert des Widerstands, zwischen zwei separierten Kristallen bei geringer Temperatur berechnet werden kann.<sup>[37]</sup>

$$G = \frac{1}{R} = \frac{2e^2}{h} \sum_{ij} \Gamma_{ij} \quad (2.12)$$

Der Transmissionskoeffizient  $\Gamma$  beschreibt den Übergang zwischen Zustand  $i$  und  $j$  beziehungsweise die Summe der Übergänge über eine ganze Nanokristallschicht, immer zwischen einem Zustand  $i$  zum nächsten  $j$ . Hierbei gelten die Bedingungen einer starken Kopplung mit einer schmalen Bandbreite, sodass sich Elektronen resonant durch das Material bewegen können: Die Transmission ist hier  $\sim 100\%$  also  $\sim 1$ .<sup>[30]</sup>

## 2.4. Thermisch angeregte Transportmechanismen

Wird ein Ladungsträger von einem energetischen Zustand unterhalb des Fermi-Niveaus  $E_F$  in einen benachbarten energetischen Zustand oberhalb von  $E_F$  thermisch angeregt, ist dies allgemein als *Hopping* zu bezeichnen. Dieser Prozess wurde zunächst von Miller und Abrahams<sup>[38]</sup> als Erklärung für Störstellenleitung in dotierten Kompensationshalbleitern herangezogen. Thermisch angeregte Transportmechanismen werden dann wichtig, wenn Ladungsträger trotz Lokalisierung durch *Hopping* am Transport teilhaben. Meist ist *Hopping*-Transport in kristallinen Halbleitermaterialien bei sehr geringen Temperaturen messbar, bei ungeordneten, nanokristallinen Halbleiterschichten kann das *Hopping* als dominanter Prozess auftreten.<sup>[30]</sup> Miller und Abrahams stellten das erste Modell für einen *Hopping*-Mechanismus vor: Sie gingen von lokalisierten Elektronenwellenfunktionen aus, von denen zunächst die Wahrscheinlichkeit berechnet wurde, dass sie zwischen zwei Zuständen  $i$  und  $j$  einen Übergang zeigten, wenn sie ein Phonon absorbieren oder emittieren. Daraus kann anschließend die Anzahl der Übergänge in einem bestimmten Zeitraum bestimmt werden. Ohne ein angelegtes elektrisches Feld befindet sich die Anzahl der Übergänge in einem Gleichgewicht, Ladungsträger bewegen sich somit von Zustand  $i$  nach  $j$  und wieder zurück. Bei einem schwachen Feld jedoch, ist die Anzahl der Übergänge proportional zu der angelegten Feldstärke. Es lässt sich somit bei angelegter Spannung der Strom messen und der Widerstand  $R_{ij}$  der Übergänge ermitteln.<sup>[38]</sup>

Die Wellenfunktion eines lokalisierten Elektrons am Punkt  $r_i$  entspricht  $\psi(r - r_i)$  und kann als  $\psi_i$  dargestellt werden. Die Energie von  $\psi_i$  entspricht  $\epsilon_i$ . Genauso kann dies für die Wellenfunktion eines an  $r_j$  lokalisierten Ladungsträgers mit  $\psi(r - r_j)$  als  $\psi_j$  mit der Energie  $\epsilon_j$  festgestellt werden. Es wird davon ausgegangen, dass die Lokalisationslänge  $a$  (die Länge der abklingenden, lokalisierten Welle<sup>5</sup>) deutlich kleiner ist als die Distanz zwischen  $r_i$  und  $r_j$ , also dem Abstand  $r_{ij}$ . Somit ist auch die Wahrscheinlichkeit für einen Elektronenübergang über  $r_{ij}$  proportional zum Überlappintegral der Wellenfunktionen und somit proportional zu  $\exp\left(-\frac{2r_{ij}}{a}\right)$ .

Die Energie, die für den Übergang benötigt wird, entspricht  $\epsilon_{ij} = |\epsilon_i - \epsilon_j|$  und die Wahrscheinlichkeit, dass ein Phonon diese Energie aufweist, ist in der Planckschen Verteilungsfunktion (Gl. 2.13) enthalten.

$$P(\epsilon) = \left[ \exp\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (2.13)$$

Bei geringen Temperaturen ist die Energie deutlich größer als die thermische Energie ( $\epsilon_{ij} \gg k_B T$ ), sodass dieser Faktor in die Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeit  $\gamma_{ij}$  mit  $\exp(-\epsilon_{ij}/(k_B T))$  in Gl. 2.14 einzuberechnen ist.

$$\gamma_{ij} = \gamma_0 \exp\left(-\frac{2r_{ij}}{a}\right) \exp\left(-\frac{\epsilon_{ij}}{k_B T}\right) \quad (2.14)$$

Der Übergang eines Ladungsträgers ist nun noch zusätzlich davon abhängig, mit welcher Wahrscheinlichkeit der Initialzustand  $i$  besetzt und der Endzustand  $j$  unbesetzt sind. Aus diesem Grund wird die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion (Gl. 2.15) ebenfalls wichtig an dieser Stelle. Sie enthält die Energie des Fermi-Niveaus bzw. des chemischen Potentials  $\mu$ .

$$f(\epsilon) = \left[ \exp\left(\frac{\epsilon - \mu}{k_B T} + 1\right) \right]^{-1} \quad (2.15)$$

Wird nun davon ausgegangen, dass der Zustand  $n$ , in dem sich ein Energiezustand befindet, entweder besetzt ( $n = 1$ ) oder unbesetzt ( $n = 0$ ) ist, wird angenommen,

---

<sup>5</sup>Die Lokalisationslänge wird oft auch als  $\xi$ <sup>[30,39]</sup> oder  $\kappa$ <sup>[34,40]</sup> dargestellt. Um Verwechslungen zu vermeiden, wird im allgemeinen Teil  $a$  verwendet und in Kapitel 4 auf  $\xi$  für den spezifischen Fall gewechselt.

dass  $n$  als Besetzungszahl über die Zeit fluktuiert. Beim Übergang eines Ladungsträgers von Zustand  $i$  nach  $j$  muss demnach  $n_i = 1$  und  $n_j = 0$  sein. Die Anzahl von Übergängen pro Zeitintervall kann durch Gl. 2.16 ausgedrückt werden.

$$\Gamma_{ij} = \langle \gamma_{ij} n_i (1 - n_j) \rangle \quad (2.16)$$

Zur Vereinfachung werden nun drei Annahmen getroffen: Zum einen wird von einer durchschnittlichen Besetzungszahl  $f_i$  anstatt  $\langle n_i \rangle$  ausgegangen, obwohl diese theoretisch über Zeit fluktuieren kann. Zum anderen wird von einer zeitlich gemittelten Energie  $\epsilon_i$  für den jeweils betrachteten Zustand ausgegangen. Drittens wird von einer Übergangsenergie von Zustand  $i$  nach  $j$  mit  $\epsilon_{ij} = \epsilon_j - \epsilon_i$  ausgegangen. Damit lässt sich zusammen mit den Gleichungen 2.16, 2.15, 2.14 und 2.13 die Anzahl der Übergänge pro Zeiteinheit von Zustand  $i$  nach  $j$  in Gl. 2.17 erhalten.

$$\Gamma_{ij} = \gamma_0 \exp\left(-\frac{2r_{ij}}{a}\right) P(\epsilon_{ij}) f_i (1 - f_i) \quad (2.17)$$

Wiederum gilt für den Übergang von Zustand  $j$  nach  $i$  Gl. 2.18, hier wird kein Phonon absorbiert, sondern emittiert:

$$\Gamma_{ji} = \gamma_0 \exp\left(-\frac{2r_{ij}}{a}\right) [P(\epsilon_{ij}) + 1] f_j (1 - f_i) \quad (2.18)$$

Mithilfe dieser beiden Gleichungen 2.17 und 2.18 kann eine Gleichung für die Stromstärke  $I$  aufgestellt werden (Gl. 2.19). Die Stromstärke ist somit direkt abhängig von der jeweiligen Anzahl an Übergängen eines Ladungsträgers von Zustand  $i$  nach  $j$  und wieder zurück.

$$I_{ij} = -e(\Gamma_{ij} - \Gamma_{ji}) \quad (2.19)$$

Wird kein elektrisches Feld angelegt, befinden sich alle Zustände im Gleichgewicht und es kann in die Gl. 2.17 und 2.18  $f_i$  aus Gl. 2.15 eingesetzt werden. In diesem Gleichgewichtszustand ist bei  $E = 0$  auch  $\Gamma_{ij} = \Gamma_{ji} = \Gamma_{ij}^0$  und damit auch  $I_{ij} = 0$ . Die Gleichgewichtsfrequenz der Übergänge  $\Gamma_{ij}^0$  folgt dann Gl. 2.20.

$$\begin{aligned}\Gamma_{ij}^0 &= \gamma_0 \exp\left(-\frac{2r_{ij}}{a}\right) \left(-\frac{\epsilon_{ij}}{k_B T}\right) \\ \epsilon_{ij} &= \frac{1}{2}(|\epsilon_i - \epsilon_j| + |\epsilon_i - \mu| + |\epsilon_j - \mu|)\end{aligned}\quad (2.20)$$

Wird nun ein Feld angelegt, werden die Übergänge natürlich aus dem Gleichgewicht gebracht, was wiederum den Stromfluss verändert. Ein Ausdruck für den Strom bei einem geringen angelegten Feld ist in Gl. 2.21 gegeben.

$$I_{ij} = \frac{e}{k_B T} \Gamma_{ij}^0 [\delta\mu_j + \delta\epsilon_j - (\delta\mu_i + \delta\epsilon_i)] \quad (2.21)$$

Die Gl. 2.21 enthält den Faktor  $\delta$  als Korrekturfaktoren, welche im Vergleich zu  $k_B T$  verhältnismäßig klein sind. Dass auch die Energie  $\epsilon$  durch ein  $\delta$  korrigiert wird, liegt an der Veränderung des Coulomb-Potentials durch die Neuverteilung der Ladungsträger. Der Ausdruck verändert sich linear zum angelegten elektrischen Feld und kann so auch als Ohmsches Gesetz (Gl. 2.22) geschrieben werden.

$$I_{ij} = \frac{V_i - V_j}{R_{ij}} \quad (2.22)$$

Hierbei steht  $V_i - V_j$  als Spannungsabfall und  $R_{ij}$  als Widerstand des Übergangs eines Ladungsträgers vom Anfangs- in den Endzustand. Der Widerstand lässt sich zudem ausdrücken durch Gl. 2.23.

$$R_{ij} = \frac{k_B T}{e^2 \Gamma_{ij}^0}. \quad (2.23)$$

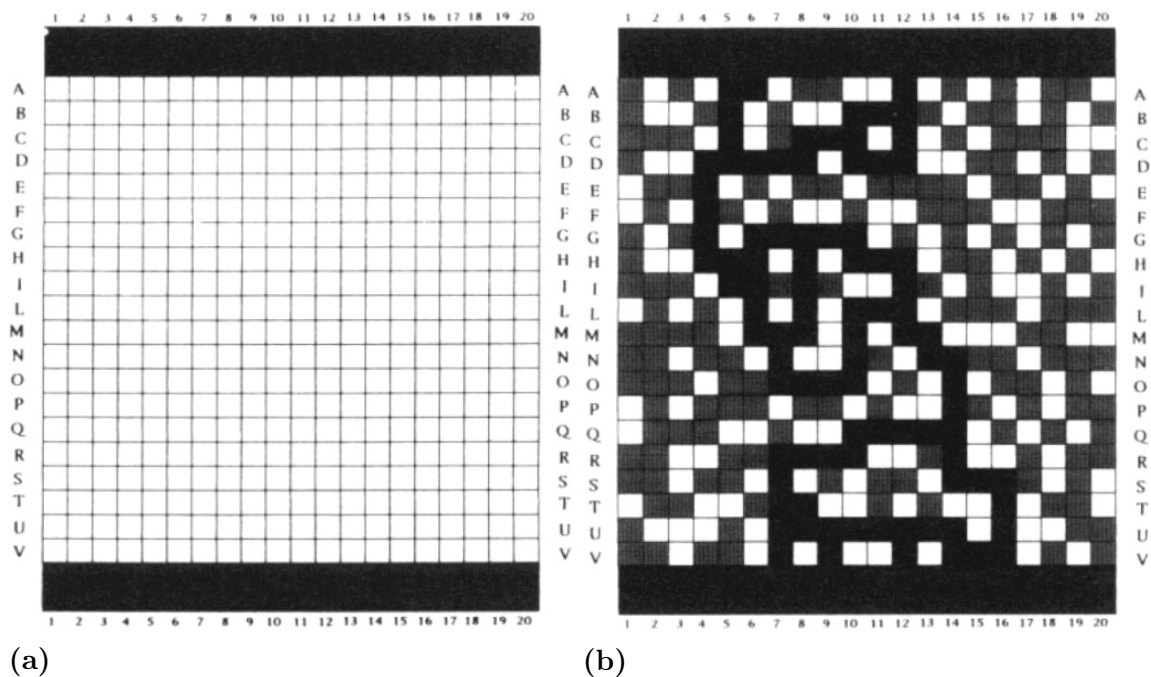
Und daraus lässt sich nun die Leitfähigkeit berechnen, sodass sich Gl. 2.24 ergibt.

$$R_{ij} = R_{ij}^0 \exp(\chi_{ij}), \quad \chi_{ij} = \frac{2r_{ij}}{a} + \frac{\epsilon_{ij}}{k_B T} \quad (2.24)$$

Dank dieser Gleichung kann die *Hopping*-Leitfähigkeit eines Films mithilfe eines zufälligen (Miller-Abrahams-) Netzwerks aus verschiedenen Knotenpunkten, jeweils verknüpft mit dem Widerstand  $R_{ij}$ , betrachtet und berechnet werden. Anstatt eines

einzelnen Widerstands kann demnach ein ganzes Netzwerk aus Einzelwiderständen betrachtet werden, was final die Leitfähigkeit eines Films widerspiegelt.

An dieser Stelle wird zunächst kurz auf den Begriff der *Perkolation* eingegangen, der häufig semantisch als Äquivalent zum *Hopping*-Transport über eine Materialschicht genutzt wird. Bei der Perkolationstheorie im Allgemeinen handelt es sich um ein mathematisches Modell, welches sich mit der Bildung von Clustern in Gittern beschäftigt. Im einfachsten Fall wird von einem zweidimensionalen Gitter ausgegangen (Fig. 2.2a). Hier wird zufällig ein Bruchteil  $p$  der gezeigten Felder leitfähig gemacht (Fig. 2.2b) und ab einem bestimmten Schwellenwert für  $p_c$  bildet sich ein durchgehender, leitender Pfad von einer Seite zu anderen. Wird der Bruchteil  $p$  für leitende Felder weiter erhöht, verringert sich auch der Widerstand bzw. steigt die Leitfähigkeit des gesamten Gitters, da mehr Perkulationspfade für die Leitung zur Verfügung stehen.<sup>[41]</sup>

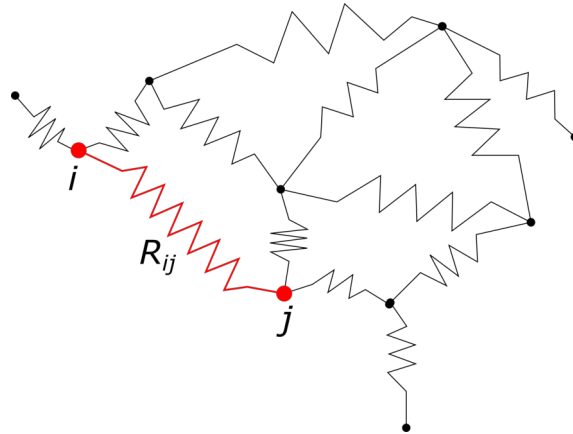


**Abbildung 2.2.:** Schematische Darstellung des Perkulationsmodells für Ladungstransport in einem ungeordneten Material. (a) Beschreibt den Anfangszustand: Ein einfaches zweidimensionales Gitter. (b) Zeigt den Endzustand: Ein Bruchteil  $p$  der Felder wurde zufällig leitfähig gemacht und dadurch hat sich ab dem Schwellenwert  $p_c$  ein durchgehend leitender Pfad gebildet. Mit Genehmigung von IOP Publishing wiedergegeben aus: *Eur. J. Phys.* **1994**, 15(3), 97-101. Copyright 1994 European Physical Society.<sup>[41]</sup>

Die Perkolationsstheorie kann auch direkt auf den *Hopping*-Transport von Ladungsträgern angewendet werden: Innerhalb eines ungeordneten Systems mit lokalisierten Zuständen stehen in Abhängigkeit der Temperatur unterschiedliche Zustände zur Leitung zur Verfügung. Ein Ausdruck für den Bruchteil der leitfähigen Zustände innerhalb einer Schicht bei einer bestimmten Temperatur ist die *Hopping*-Wahrscheinlichkeit.<sup>[42]</sup> Zunächst werden die größten Widerstände  $R_{ij}$  aus dem Netzwerk (Fig. 2.3) entfernt, bis eine einfache Verbindung zwischen zwei Seiten herrscht und Leitung möglich ist. Anschließend wird die Dichte der Verbindungen verringert, bis der Widerstand des gesamten Netzwerkes nur noch auf dem größten Widerstand basiert, ohne welchen keine Verbindung beider Seite möglich ist. Dieser größte Widerstand  $R_c$  kann auch als Perkolationschwelle betrachtet werden. Diesem Widerstand entspricht eine kritische Perkolationsdistanz  $r_c$  und es gilt Gl. 2.25, die vergleichbar mit Gl. 2.24 ist.

$$\sigma = \sigma_0 \exp(\chi_c), \quad \chi_c = \frac{2r_c}{a} + \frac{\epsilon_c}{k_B T} \quad (2.25)$$

In dieser Gleichung enthält  $\sigma_0$  Informationen des vermessenen Materials.



**Abbildung 2.3.:** Schematische Darstellung des Perkolationsmodells für Ladungstransport in einem ungeordneten Material. Der Widerstand  $R_{ij}$  stellt gleichzeitig  $R_c$  dar, da er der größte Widerstand ist, ohne den keine Verbindung möglich wäre. Er bestimmt die Leitfähigkeit des Netzwerkes.<sup>[38,43]</sup>

### 2.4.1. Der *nearest neighbor hopping*-Transportmechanismus

Die einfachste Art des *Hopping* ist das sogenannte *nearest neighbor hopping*, bei dem ein Ladungsträger von einem Zustand direkt zum nächsten Nachbarn transportiert



wird.

Die kritische Perkulationsdistanz  $r_c$ , also die Distanz, die innerhalb des Perkulationsnetzwerks überwunden werden muss, um Leitfähigkeit zu erhalten, ist ähnlich groß wie die durchschnittliche Entfernung zwischen Donorzuständen  $r_D$  mit der Konzentration  $N_D$ . Von den Donorzuständen stehen Ladungsträger zur Leitung zur Verfügung. Für  $r_D$  gilt Gl. 2.26.

$$r_D = \left( \frac{4\pi N_D}{3} \right)^{-1/3}, \quad (2.26)$$

Wie oben beschrieben gilt  $r_c \approx r_D$  und zudem  $r_D \propto (N_D)^{-1/3}$ . Dies kann direkt in die vorher aufgestellte Gl. 2.25 eingesetzt werden und es kann die NNH-Leitfähigkeit Gl. 2.27 aufgestellt werden.

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(\frac{C_{NNH}}{N^{1/3}a}\right) \exp\left(\frac{\epsilon_{NNH}}{k_B T}\right) \quad \text{mit} \quad \epsilon_{NNH} = |\mu - E_0| \quad (2.27)$$

Die numerische Konstante<sup>6</sup> wird die  $C_{NNH} = 1.73$  und stammt aus Berechnungen mittels Perkulationstheorie.<sup>[44]</sup> Bei  $\mu$  handelt es sich erneut um das chemische Potential, also die Fermi-Energie und  $E_0$  entspricht der Energie, um einen isolierten Donorzustand zu ionisieren.

Essentiell ist bei diesem Mechanismus, dass bei temperaturabhängigen Transportmessungen die Leitfähigkeit der Schicht proportional zum exponentiellen Abfall der reziproken Temperatur ist.<sup>[38,44]</sup>

$$\sigma(T) \sim \exp\left[-\left(\frac{E}{T}\right)\right]$$

Wird in einem Material das *nearest neighbor hopping* als dominanter Transportmechanismus ermittelt, wird dies auch oft als ein Arrhenius-typischer Verlauf bezeichnet. Dies wird in Kapitel 4 erneut aufgegriffen und erläutert.

---

<sup>6</sup>Hier wird die Konstante  $C$  als auch die Energie  $\epsilon$  jeweils mit dem Index  $NNH$  versehen. Traditionell wird an dieser Stelle eine 3 als Index genutzt.<sup>[38,44]</sup>

### 2.4.2. Der *variable range hopping*-Transportmechanismus nach Mott

Nevill Francis Mott stellte nach den ersten Theorien über den *Hopping*-Transport und Perkolation von Miller und Abrahams<sup>[38]</sup>, Ambegaokar *et al.*<sup>[45]</sup> und Pollak<sup>[46]</sup> heraus, dass Ladungsträger besonders bei tiefen Temperaturen nicht unbedingt zum nächsten Nachbarn, sondern über weitere Strecken tunneln.

Zunächst wird von einer konstanten Zustandsdichte (DOS, engl.: *density of states*) am Fermi-Niveau  $\mu$  mit  $g(\epsilon) = g(\mu)$  und einer energetischen Bandbreite von  $\mu \pm \epsilon/2$ . Dabei ist die Anzahl von Zuständen in dem Bereich von

$$N(\epsilon) = g(\mu)\epsilon$$

bei einem Durchschnittsabstand zwischen jedem Zustand von

$$r(\epsilon) \approx [N(\epsilon)]^{-1/3}.$$

In Anlehnung an Gl. 2.25 ist mit diesen Parametern eine neue Gleichung für die Leitfähigkeit im M-VRH aufzustellen (Gl. 2.28).

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_0 \exp(\chi_{cM}), & \chi_{cM} &= \frac{2r_\epsilon}{a} + \frac{\epsilon}{k_B T} \\ & & \chi_{cM} &= \frac{2}{[g(\mu)\epsilon]^{1/3}a} + \frac{\epsilon}{k_B T} \end{aligned} \quad (2.28)$$

Die Leitfähigkeit ist hier maximal, wenn der Exponentialterm minimal ist und das ist bei  $d\chi_c/d\epsilon = 0$  gegeben. Dies ergibt dann

$$\epsilon = \left[ \frac{T}{g(\mu)^{1/3}a} \right]^{3/4} = (T^3 T_M)^{1/4} \quad \text{mit} \quad T_M = [g(\mu)a^3]^{-1} \quad (2.29)$$

und auch einen temperaturabhängigen Wert für die *Hopping*-Distanz  $r(T)$  (Gl. 2.30).

$$r(T) = a \left( \frac{T_M}{T} \right)^{1/4} \quad (2.30)$$

Die Variable  $T_M$  wird zur Vereinfachung hinzugezogen, wird aber auch als spezifische Mott-Temperatur bezeichnet. Hervorzuheben ist nun, dass die Aktivierungsenergie mit der Temperatur sinkt  $\epsilon \sim T^{3/4}$  und gleichsam die *Hopping*-Distanz mit fallender Temperatur ansteigt  $r \sim T^{-1/4}$ : Je geringer die Temperatur, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein *variable range hopping*-Mechanismus vorliegt.<sup>[47]</sup>

Auch bei diesem Transportmechanismus wurden numerische Berechnungen auf der Basis der Perkolationsstheorie<sup>7</sup> genutzt, um einen Korrekturfaktor der Mott-Temperatur  $T_M$  zu erstellen. Dieser beläuft sich bei einem Transport in drei Dimensionen auf  $C_M = 21.2$ <sup>[44,48]</sup>, enthalten in Gl. 2.31.

$$T_M = C_M [g(\mu)a^3]^{-1} \quad (2.31)$$

Werden nun in Gl. 2.28 die Gleichungen 2.29 und 2.30 eingefügt, kann das Mottsche Gesetz in Gl. 2.32 erhalten werden.

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp \left( \frac{T_M}{T} \right)^{1/4} \quad \text{mit} \quad T_M = 21.2 [g(\mu)a^3]^{-1} \quad (2.32)$$

Es wurde bereits die Gültigkeit der Gleichung für den Fall des dreidimensionalen Transports erklärt. Wird die Gl. 2.32 allgemein durch eine allgemeine Variable  $d$  für die Dimensionalität ausgedrückt, ergibt sich Gl. 2.33.

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp \left( \frac{T_M}{T} \right)^{1/(d+1)}. \quad (2.33)$$

Für zweidimensionalen Transport wird Gl. 2.32 zu Gl. 2.34. Aus dieser ergibt sich die numerische Konstante  $C_M = 13.8$ .<sup>[50,51]</sup>

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp \left( \frac{T_M}{T} \right)^{1/3} \quad \text{mit} \quad T_M = 13.8 [g(\mu)a^2]^{-1}. \quad (2.34)$$

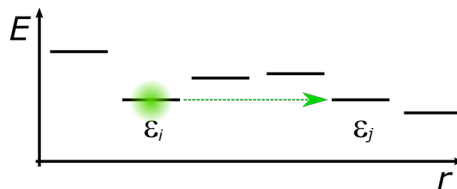
---

<sup>7</sup>Es werden in der Literatur verschiedene Werte für diese Konstante gefunden;  $C_M = 21.2$ <sup>[44,48]</sup> oder  $C_M = 18$ <sup>[47,49]</sup> sind die meist genannten und der erste Wert meist in jüngeren Quellen.

Es wurde gezeigt, dass beim NNH eine konstante, demnach temperaturunabhängige Aktivierungsenergie mit  $\epsilon_{NNH} = |\mu - E_0|$  für den Transportmechanismus charakteristisch ist. Um nun zu zeigen, aus welchem Grund Ladungsträger anstatt zum nächsten Nachbarn sich über eine weitere Distanz bewegen, wird erneut Gl. 2.28 heran gezogen:

$$\sigma = \sigma_0 \underbrace{\exp\left(\frac{2r_c}{a}\right)}_A \underbrace{\exp\left(\frac{\epsilon}{k_B T}\right)}_B.$$

Die *Hopping*-Wahrscheinlichkeit (Term *A*) zum nächsten Nachbarn ist sehr groß, wenn die Aktivierungsenergie  $\epsilon$ , im gleichen Bereich liegt wie  $k_B T$  (Term *B*) - dann wird ein Ladungsträger auch zum nächsten Nachbarn transportiert. Das *Hopping* über eine größere Distanz hat eine deutlich kleinere Wahrscheinlichkeit: Bei einer großen Aktivierungsenergie, aber geringen herrschenden Temperatur, kann ein Ladungsträger nicht zum nächsten Nachbarn transportiert werden. Ist jedoch die Aktivierungsenergie sehr klein, weil die Energien des Anfangs- ( $\epsilon_i$ ) und Endzustands ( $\epsilon_j$ ) sich stark ähneln, wird ein Ladungsträger über eine größere Distanz transportiert und VRH tritt auf. Dies ist schematisch auch in Abb. 2.4 dargestellt.<sup>[30]</sup>



**Abbildung 2.4.:** Schematische Darstellung von dem VRH-Mechanismus: Das Tunneln über eine weitere Strecke ist trotz einer geringen Wahrscheinlichkeit bevorzugt, da die Aktivierungsenergie ( $\epsilon$ ) sehr klein ist.<sup>[30]</sup>

### 2.4.3. Der *variable range hopping*-Transportmechanismus nach Efros und Shklovskii

Bei der Herleitung des Gesetzes nach Mott (Gl. 2.32) wurde von einer konstanten Zustandsdichte um das Fermi-Niveau ausgegangen. Bei geringen Temperaturen oder

elektronischer Unordnung im Film kann jedoch die Coulomb-Lücke in der Zustandsdichte den Transportmechanismus maßgeblich beeinflussen.<sup>[47]</sup> Dieser Transportmechanismus nach Efros und Shklovskii<sup>[52]</sup> schließt eine Coulomb-Wechselwirkung in die Berechnung mit ein und erklärt so messbare Abweichungen vom NNH und M-VRH.

Als allgemeine Form der Gl. 2.32 lässt sich Gl. 2.35 aufstellen.

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[ - \left( \frac{T_0}{T} \right)^\nu \right] \quad (2.35)$$

Hierbei entspricht  $\nu$  dem sogenannten *Hopping*-Koeffizienten: Für einen NNH ist  $\nu = 1$ , beim M-VRH  $\nu = 1/4$  (3D) oder  $\nu = 1/3$  (2D) und bei dem im Folgenden vorgestellten ES-VRH entspricht  $\nu = 1/2$  (2D und 3D). Dieser VRH-Mechanismus tritt ebenfalls auf, wenn die Lokalisationslänge deutlich kleiner als die *Hopping*-Distanz zwischen den Energiezuständen ist, die Ladungsträger demnach lokalisiert vorliegen.<sup>[47]</sup> Für die Herleitung wurde vergleichbar mit dem Mott-VRH von einem Energiezustand unter- ( $\epsilon_i$ ) und oberhalb ( $\epsilon_j$ ) des Fermi-Niveaus  $\mu$  ausgegangen, getrennt durch einen energetischen Unterschied von  $\epsilon_{j-i}$ . Im Gleichgewichtszustand bei  $T = 0$  und ohne ein angelegtes elektrisches Feld ist Zustand  $i$  gefüllt. Er weist die Energie  $\epsilon_i < \mu$  auf. Zustand  $j$  ist entsprechend nicht gefüllt. Wird nun ein Ladungsträger von  $i$  nach  $j$  übertragen, ist Zustand  $i$  positiv geladen und die Energie von  $j$  wird reduziert zu  $\epsilon_j - e^2/(\kappa r_{ij})$ . Das  $\kappa$  ist in diesem Fall die Permittivität des Materials, in dem sich der Ladungsträger befindet. Um diesen Ladungsträger von einem zum nächsten Zustand über den Abstand  $r_{ij}$  zu transportieren, muss die Energie  $\epsilon$  von  $\epsilon_{j-i}$  aufgebracht werden (Gl.2.36).

$$\epsilon_{j-i} - \frac{e^2}{\kappa r_{ij}} > 0, \quad \epsilon_{j-i} < \epsilon \quad (2.36)$$

Aus den Voraussetzungen entstehen weitere Bedingungen (Gl. 2.37) für einen Transport über eine dreidimensionale Zustandsdichte.

$$\epsilon > \frac{e^2}{\kappa r_{ij}}, \quad N(\epsilon) \approx (r_{ij})^{-3} < \left( \frac{\kappa \epsilon}{e^2} \right)^3 \quad (2.37)$$

Dadurch, dass die Energie beliebig klein sein kann, folgt nach Gantmakher<sup>[53]</sup> für die Zustandsdichte Gl. 2.38.

$$g(\epsilon) = \frac{\partial N}{\partial \epsilon} \approx (\epsilon - \mu)^2 \left(\frac{\kappa}{e^2}\right)^3 \quad (2.38)$$

Demnach zeigt die Zustandsdichte ein parabolisches Minimum um das Fermi-Niveau, welches nur direkt am Fermi-Niveau keine Zustände aufweist ( $N(E) = 0$  bei  $E = E_F$ ) und aus diesem Grund auch *soft gap* genannt wird.<sup>[44]</sup>

Wird angenommen, dass Ladungsträger nur in zwei Dimensionen transportiert werden, so lässt sich Gl. 2.39 erhalten.

$$N(E) \sim (E - E_F) \left(\frac{\kappa}{e^2}\right)^2 \quad (2.39)$$

Auch hier wird demnach eine *soft gap* durch die Zustandsdichte gebildet. Aus Gl. 2.37 folgt für  $r_{ij}$  Gl. 2.40.

$$r_{ij} = \frac{e^2}{\kappa \epsilon} \quad (2.40)$$

Somit steigt die *Hopping*-Distanz ebenfalls an, wenn das Energieintervall  $\epsilon$  kleiner wird. Daraus folgt in Anlehnung an Gl.2.25 für die Leitfähigkeit bedingt durch den ES-VRH Gl. 2.41.

$$\sigma = \sigma_0 \exp(\chi_c), \quad \chi_c = \frac{2e^2}{\kappa \epsilon a} + \frac{\epsilon}{k_B T} \quad (2.41)$$

Hier entsprechen  $a$  der Länge der abklingenden Welle und  $k_B$  der Boltzmann-Konstante. Der Parameter  $\chi_c$  weist, sichtbar durch Ableitung  $d\chi_c/d\epsilon = 0$ , ein Minimum bei der Energie  $\epsilon$  (Gl. 2.42) auf.

$$\epsilon = \left(T \frac{e^2}{\kappa a}\right)^{1/2} = (T T_{ES})^{1/2} \quad \text{mit} \quad T_{ES} \approx \frac{e^2}{\kappa a} \quad (2.42)$$

Dies wiederum führt zu Gl. 2.43 mit einem weiteren numerischen Korrekturfaktor für  $T_{ES}$  aus der Perkolationstheorie von  $C_{ES} = 2.8$ .<sup>[47,49,54]</sup>

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(\frac{T_{ES}}{T}\right)^{1/2} \quad \text{mit} \quad T_{ES} = 2.8 \frac{e^2}{\kappa a} \quad (2.43)$$

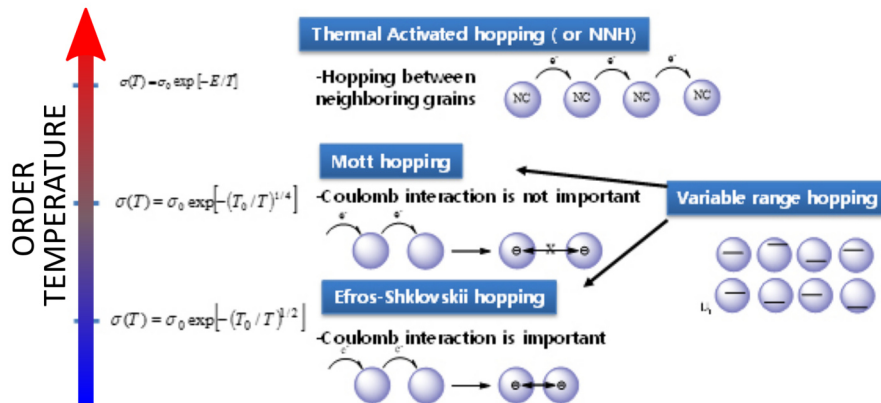
---

Die parabolisch geformte *soft gap* weist eine bestimmte energetische Breite auf. Wird diese durch  $k_B T$  überschritten, ist die Coulomb-Wechselwirkung zu vernachlässigen und es tritt der Übergang von ES-VRH zu M-VRH auf.

## 2.5. Zusammenfassung der Transportmechanismen

Mithilfe temperaturabhängiger Transportmessungen ist es möglich, den zugrundeliegenden Transportmechanismus des vorliegenden Materials zu bestimmen und gleichsam auch genannte Größen abzuschätzen oder zu berechnen.

Ein typisches metallisches Verhalten ist, dass die Leitfähigkeit oder auch Mobilität (s. Gl. 2.8) ansteigt, während die Temperatur sinkt. Dieser resonante Transport in Bändern kann auch bei sehr homogenen Halbleiternanokristallschichten auftreten. Wie bereits erwähnt, sind bei geringeren Temperaturen die Ladungsträger jedoch auf jedem Nanokristall lokalisiert, sodass sie nur durch eine thermische oder optische Anregung von einem Kristall zum nächsten hüpfen (engl.: *hopping*) können. Hüpfen ein Ladungsträger von einem zu seinem nächsten Nachbarn, wird dieser Prozess *nearest-neighbor hopping* (NNH) genannt und nach Arrhenius folgt die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit  $\ln \sigma \sim T^{-1}$ . Bei geringeren Temperaturen werden jedoch Abweichungen von diesem Verhalten gemessen, welche in Abhängigkeit von dem Temperaturbereich als auch von der Art und Beschaffenheit des Materials entweder dem sogenannten Efros-Shklovskii *variable range hopping* (ES-VRH)<sup>[52]</sup> mit einer Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von  $\ln \sigma \sim T^{-1/2}$  oder Mott-VRH (M-VRH)<sup>[55]</sup> mit  $\ln \sigma \sim T^{-1/4}$  (3D) bzw.  $\ln \sigma \sim T^{-1/3}$  (2D). Diese Zusammenhänge sind bildhaft in Abb. 2.5 dargestellt.



**Abbildung 2.5.:** Schematische Darstellung der unterschiedlichen *Hopping*-Transportmechanismen: Bei höherer Temperatur oder einer hohen Ordnung der Kristalle und elektronischen Zustände im Film ist der NNH bevorzugt, darauf folgen mit abnehmender Temperatur die VRH nach Mott und Efros und Shklovskii.<sup>[56]</sup>

Werden Leitfähigkeitsmessungen mit sinkender Temperatur durchgeführt, ist es theoretisch möglich, die Übergänge von NNH zu M- und dann zu ES-VRH bei bestimmten Temperaturen zu sehen. Dies konnte durch Liu *et al.* mittels einer elektrochemischen Befüllung/Leerung der Zustände am Fermi-Niveau gezeigt werden.<sup>[48]</sup> Meistens wird jedoch nur ein Übergang von NNH zu M-VRH<sup>[57,58]</sup> oder M- zu ES-VRH<sup>[49]</sup> beobachtet. Ebenfalls möglich ist ein durchgehender Mechanismus über den gesamten Temperaturbereich wie beispielsweise ES-VRH, obwohl bei hohen Temperaturen die Coulomb-Wechselwirkung vernachlässigbar sein sollte.<sup>[39]</sup> Zudem konnten Übergänge von NNH zu ES-VRH beobachtet werden, welche abhängig von der Dimensionalität des Transports<sup>[59]</sup> oder dem Grad der Unordnung im Film analysiert wurden.<sup>[60]</sup> Ebenfalls wurde der Übergang von ES- zu M-VRH in einem Kohlenstofffilm mit zunehmendem Graphen-Gehalt detektiert.<sup>[61]</sup>

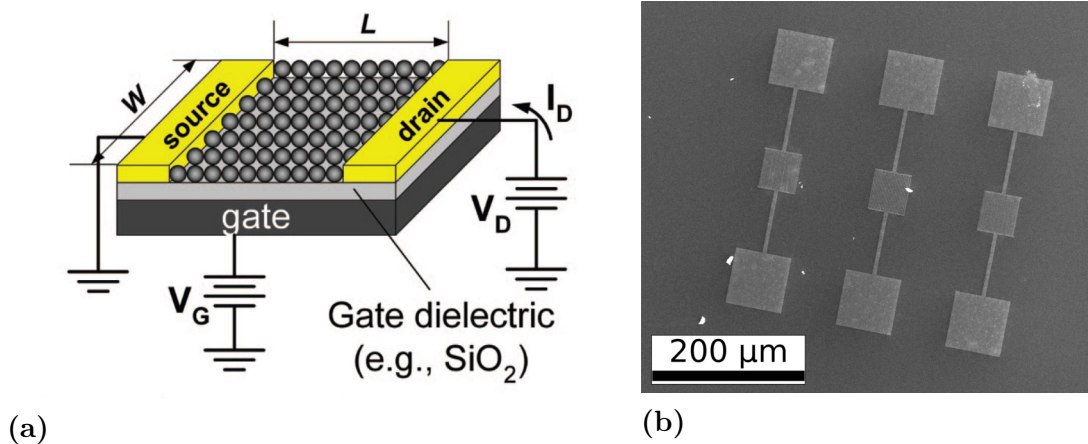
## 2.6. Transportmessungen an Nanokristallfilmen: Der Feldeffekttransistor (FET)

Die Elektroden wurden lithographisch in einer Feldeffekttransistorgeometrie auf den Substraten angeordnet, um damit Transporteigenschaften analysieren zu können. An



dieser Stelle soll erläutert werden, wie so ein Aufbau funktioniert und welche Vorteile es für die Analyse von Materialien bietet.

Abb. 2.6 zeigt schematisch einen Feldeffekttransistor, der zwischen zwei Elektroden, der *Source*- und der *Drain*-Elektrode, einen Film aus Nanokristallen aufweist. Dieser Film wird meist per Rotations- oder Tropfbeschichtung in den sogenannten Kanal auf ein dielektrisches Material aufgebracht, welches sich wiederum auf der dritten Elektrode, dem sogenannten *Gate*, befindet. Das *Gate* ist isoliert von den beiden anderen Elektroden und dem Film im Kanal.



**Abbildung 2.6.:** (a) Schematische Darstellung eines Feldeffekttransistors basierend auf Nanopartikeln. Mit Genehmigung wiedergegeben aus: *Chem. Rev.* **2010**, 110(1), 389-458. Copyright 2009 American Chemical Society.<sup>[22]</sup> (b) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Substrates mit Elektrodenstrukturen und einem Nanokristallfilm.

Wird eine Spannung  $V_{DS}$  zwischen *Source*- und *Drain*-Elektrode angelegt und variiert, bewegen sich (im Idealfall) Ladungsträger im Film und es ist eine Stromstärke  $I_{DS}$  in Abhängigkeit von der Spannung messbar. Dieser Messmodus beschreibt eine typische Messung der Leitfähigkeit, bei dem Strom-Spannungs-Kennlinien ( $I_{DS}(V_{DS})$ ) aufgenommen werden. Die dritte *Gate*-Elektrode nimmt hierbei keinen Einfluss auf den Film oder die Messung, die *Gate*-Spannung ist  $V_G = 0$ . Wird von der Strom-Spannungs-Kurve die Steigung mit Faktoren der Kanallänge  $L$ , -breite  $W$  und Schichthöhe  $h$  des jeweiligen Films verrechnet, ist daraus direkt die Leitfähigkeit des vermessenen Films zu erhalten (Gl. 2.44).<sup>[22,34]</sup>

$$\sigma = \frac{I_{DS}}{V_{DS}} \cdot \frac{L}{hW} \quad (2.44)$$

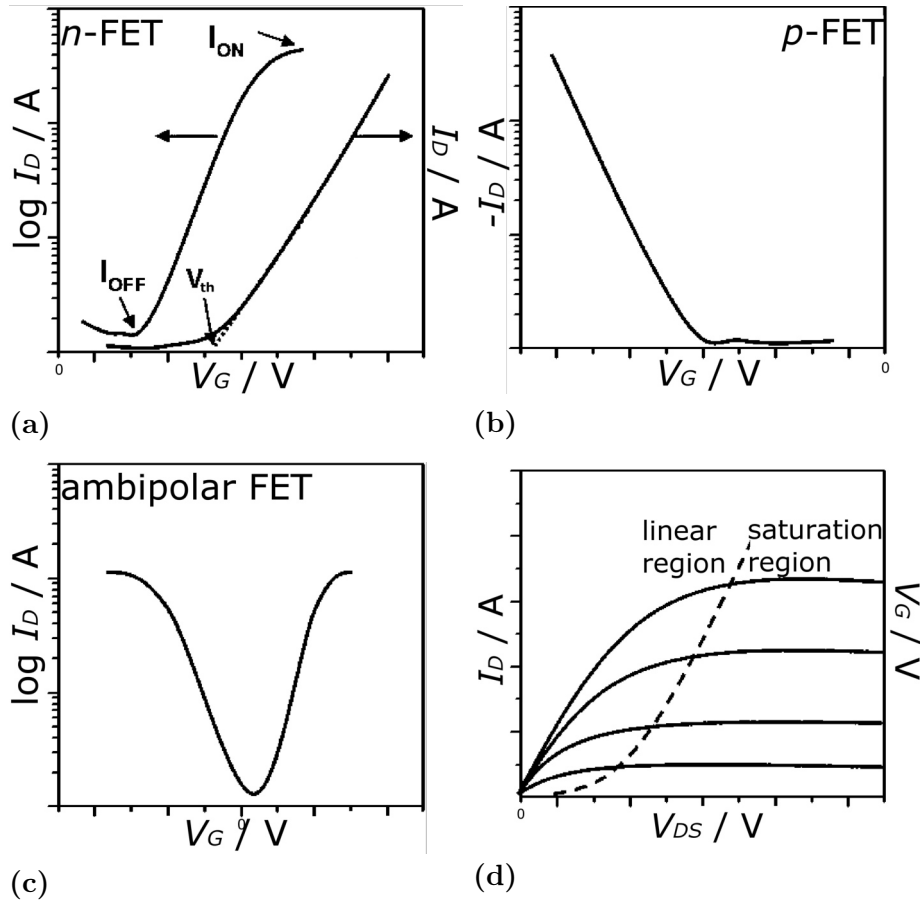
Wird eine Spannung an der *Gate*-Elektrode angelegt, baut sich ein elektrisches Feld auf, welches über das Dielektrikum in den Kanal hineinragt und Ladungsträger innerhalb des Nanokristallfilms beeinflusst. In Abhängigkeit von der Art und der Konzentration der Ladungsträger im Material hat die Spannung des angelegten Feldes am *Gate* einen anderen Effekt: Handelt es sich um ein *p*-dotiertes Material, sind Löcher die Majoritätsladungsträger im Material. Wird mit dieser Materialart im Kanal eine negative *Gate*-Spannung angelegt, werden so weitere Löcher im Film induziert und es steigt damit die Leitfähigkeit (2.44). Wird hingegen eine positive Spannung angelegt, können die Majoritätsladungsträger durch die induzierten Elektronen komplett verarmt werden, sodass die Leitfähigkeit sinkt oder sogar unterbunden werden kann. Für einen *n*-dotierten Halbleiter gelten die gleichen Auswirkungen des angelegten Feldes, nur umgekehrt. Bei der Analyse von unbekanntem Materialien ist es wahrscheinlich, dass diese Effekte nicht so stark ausgeprägt sind. Ist die Konzentration an Ladungsträgern sehr hoch, wird auch eine entsprechend hohe *Gate*-Spannung benötigt, um diese Effekte erkennen zu können.<sup>[22,62]</sup>

Bei einer Beeinflussung der Leitfähigkeit des Films lässt sich die Stromstärke  $I_{DS}$  mittels des angelegten Feldes an der *Gate*-Elektrode modulieren. Hieraus ergeben sich zwei weitere Messmodi: Erstens die Variation der *Gate*-Spannung bei konstanter Spannung an *Source* und *Drain* ( $I_{DS}(V_G), V_{DS} = const$ ) oder zweitens die Variation der *Source-Drain*-Spannung bei konstanter Spannung am *Gate*, welche ungleich 0 ist ( $I_{DS}(V_{DS}), V_G = const$ ). Abb. 2.7 zeigt die verschiedenen Kennlinien, die aus den beiden Messmodi zu erhalten werden können. Die Abb. 2.7 (a), (b) und (c) entsprechen dem ersten Messmodus mit einer *Gate*-Variation. Erkennbar sind hier 2.7a *n*-, 2.7b *p*-typische oder 2.7c ambipolare Verhalten von Halbleitermaterialien. Da auf den *x*-Achsen mittig 0 V, links negativ und rechts positive Spannungen aufgetragen sind, ist genau das vorher beschriebene Verhalten erkennbar: 2.7b zeigt den vorher beschriebenen *p*-Halbleiter, der bei negativen *Gate*-Spannungen hohe Ströme aufweist, die im positiven Bereich der Spannungen auf 0 abfallen. Anders ausgedrückt: Der FET unterbindet den Stromfluss und schaltet ab. Die Spannung, an der kein Strom mehr fließt, nennt sich Schwellenspannung<sup>8</sup>  $V_{th}$ . Das Verhältnis zwischen der maximale und minimalen Stromstärke vor dem Abschalten des FETs ( $I_{ON}/I_{OFF}$ ) wird als Charakterisierung für einen FET genutzt und drückt aus, wie stark der Strom durch das Feld am *Gate* moduliert werden kann. Je größer dieses Verhältnis ist, desto zuverlässiger kann geschaltet werden in einem bestimmten

---

<sup>8</sup>engl.: *threshold voltage* ( $V_{th}$ )

Spannungsbereich. [22,63]



**Abbildung 2.7.:** Typische Transferkennlinien von (a)  $I_{DS}(V_G)$  ( $n$ -Typ), (b)  $I_{DS}(V_G)$  ( $p$ -Typ), (c)  $I_{DS}(V_G)$  (ambipolar) und eine Ausgangskennlinie (d)  $I_{DS}(V_{DS})$  bei unterschiedlichen  $V_G$ . Mit Genehmigung wiedergegeben aus: *Chem. Rev.* **2010**, 110(1), 389-458. Copyright 2009 American Chemical Society. [22]

Aus den sogenannten Transferkennlinien  $I_{DS}(V_G)$  kann mittels Gl. 2.45 die Feldefektmobilität der Ladungsträger innerhalb des Materials im Kanal ermittelt werden.

$$\mu_{FET} = \frac{dI_{DS}}{dV_G} \frac{L^2}{CV_{DS}} \quad \text{mit} \quad C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{LW}{d} \quad (2.45)$$

Bei der Gleichung 2.45 entsprechen  $C$  der Kapazität des Dielektrikums,  $\epsilon_0$  der Permittivität des Vakuums  $\epsilon_r$  der relativen Permittivität des Isolators ( $\epsilon_r(\text{SiO}_2) = 3.9$ ),  $L$  der Kanallänge und -breite  $W$  und  $d$  der Dicke des Dielektrikums. [62]

Abb. 2.7d zeigt den zweiten Messmodus mit variiertes *Source-Drain*-Spannung bei unterschiedlichen, konstanten *Gate*-Spannungen. Dieser Verlauf sagt aus, dass je größer das Feld am *Gate* ist, desto mehr Strom fließt im Kanal. Die I-V-Kurven können durch einen linearen und gesättigten Bereich charakterisiert werden, in dem keine zusätzlichen Ladungsträger erzeugt werden können. Der lineare Bereich ist demnach ebenfalls größer, wenn eine höhere Spannung an der *Gate*-Elektrode angelegt ist.<sup>[22]</sup>

Die Nutzung dieser Analyseverfahren erlaubt es, durch eine verhältnismäßig einfache Präparation eine Vielzahl an Informationen über das analysierte Material zu sammeln. In Kombination dieser Messmethode können über einen entsprechenden Aufbau zusätzlich temperaturabhängig die Transporteigenschaften bestimmt und das Material charakterisiert werden.<sup>[64]</sup>

## 3. Experimentaltteil

### 3.1. Darstellung von nanopartikulärem Kupferindiumdiselenid (CIS)

#### Synthese

Die nachfolgend vorgestellte Synthese stellt eine leicht variierte Form dar, die bereits von Lauth *et al.*<sup>[65]</sup> präsentiert wurde. Ursprünglich basiert diese auf einer von Panthani *et al.*<sup>[66]</sup> publizierten Vorschrift für die Synthese von CIS-Nanokristallen.

In einer *Glovebox* wurden unter Stickstoffatmosphäre als Inertgas 0.50 mmol Kupfer(I)-acetat (61 mg), 0.50 mmol Indium(III)-chlorid (0.11 g) und 1.0 mmol Selenourea (0.12 g) in einem 25 mL-Dreihalskolben vermischt, ausgeschleust und mit einer Schlenk-Apparatur verbunden. Im Stickstoffgegenstrom wurden 10 mL (*Z*)-Octadec-9-en-1-amin (Oleylamin) zu dem Feststoffgemisch gegeben und anschließend wurde die Dispersion bei  $5.0 \cdot 10^{-2}$  mbar und 60 °C für 60 min gerührt. Unter Stickstoffatmosphäre wurde im Anschluss die Reaktionslösung auf 110 °C für weitere 60 min gerührt und daraufhin auf die Reaktionstemperatur von 240 °C erhitzt. Nach einer Reaktionszeit von 60 min wurde das Reaktionsgemisch weiter gerührt und auf Raumtemperatur abgekühlt, indem die Heizquelle entfernt wurde.

#### Aufarbeitung der Reaktionsprodukte

Nach der Reaktion wurde die Nanokristallsuspension mit 4.0 mL Trioctylphosphan/Toluol (3:1, v/v) versetzt und in ein Zentrifugenröhrchen überführt. Dieser Schritt führte zu einer höheren Langzeitstabilität der Kristalle. Um größere Nanopartikelagglomerate aus der kolloidalen Suspension zu entfernen, wurden 2.0 mL 2-Propanol

(Fällungsmittel) hinzugegeben, vermengt und anschließend 5 min bei 2105 *g* zentrifugiert. Der weiterhin gefärbte Überstand wurde in ein zweites Zentrifugenröhrchen überführt und mit 20 mL 2-Propanol vermischt und erneut für 15 min bei 2105 *g* zentrifugiert. Der nun erhaltene leicht gefärbte Überstand enthielt kleinere Nanokristalle, die so ebenfalls vom finalen Produkt durch Dekantieren und Verwerfen getrennt wurden. Der Rückstand im Zentrifugenröhrchen wurde in 4 mL Toluol aufgenommen. Die kolloidale Lösung wurde anschließend erneut mit 15 mL 2-Propanol versetzt und bei 2105 *g* für 15 min zentrifugiert. Der nun farblose Überstand wurde dekantiert und verworfen. Der Rückstand wurde im Stickstoffstrom getrocknet, anschließend in eine *Glovebox* eingeschleust und dort in 8 mL *n*-Hexan redispersiert.

Die so erhaltenen kolloidalen Lösungen wurden ohne weitere Verdünnung für die Filmpräparation verwendet.

## 3.2. Präparation der Ligandenlösungen

In einer *Glovebox* wurde 1,3,4-Thiadiazol-2,5-dithiol (DMTD) oder 5-Amino-1,3,4-thiadiazol-2-thiol (AMTD) in trockenem Acetonitril gelöst. Die entsprechenden Einwaagen und Volumina sind der Tab. 3.1 zu entnehmen. Die Lösungen wurden in stets verschlossenen Glasbehältern und unter Stickstoffatmosphäre gelagert.

**Tabelle 3.1.:** Konzentration der Ligandenlösung mit nötigen Einwaagen und Lösungsmittelvolumina.

	Einwaage <i>m</i>	Lösungsmittelvolumen <i>V</i>	Konzentration <i>c</i>
DMTD	9 mg	30 mL	2 mmol L <sup>-1</sup>
AMTD	8 mg	30 mL	2 mmol L <sup>-1</sup>

## 3.3. Präparation von funktionalisierten Nanokristallfilmen

Die Oberflächen der Substrate, mit oder ohne Elektroden, wurden mittels eines Stickstoffstroms gereinigt und anschließend 10 min in einem Sauerstoffplasma behandelt. Die Substrate wurden daraufhin in eine Stickstoffatmosphäre gebracht und ohne Zeitverzögerung mit kolloidal gelösten Nanopartikeln beschichtet.

---

Bei Substraten einer Größe von 12·12 mm wurden 60  $\mu\text{L}$  der in 3.1 präparierten Nanopartikelsuspension mittels einer Eppendorfpipette auf das Substrat aufgetragen, nach 5 s der *Spin-Coater* mit einer Geschwindigkeit von 2000 rpm (Rampe von 6 s) angeschaltet und für 15 s rotiert. Danach war die Oberfläche homogen und eben. Dies wurde für eine Nanokristallschichtdicke von 25 - 30 nm dreimal wiederholt, was abhängig von der Partikelart war. Exakte Schichtdicken sind im Kapitel 4 gezeigt. Für den anschließenden Ligandenaustausch wurde auf die Partikelschicht 120  $\mu\text{L}$  einer Ligandenlösung (2 mmol L<sup>-1</sup> DMTD oder AMTD in Acetonitril, s. 3.2) auf die Schicht gegeben und eintrocknen lassen. Zum vollständigen Ligandenaustausch einer solchen Schicht wurde der Vorgang einmal wiederholt. Abschließend wurde der Film tropfenweise mit jeweils 200  $\mu\text{L}$  Acetonitril und anschließend *n*-Hexan gewaschen, während das Substrat bei 2000 rpm auf dem *Spin-Coater* rotierte. Nach diesem Vorgang war eine Schicht eines funktionalisierten Films fertiggestellt. Um jedoch eine bevorzugte Filmdicke von 50 nm zu erreichen, wurde der komplette Prozess von Beginn an mit der Rotationsbeschichtung der CIS-Nanokristalle auf den ersten Film wiederholt, sodass insgesamt zwei funktionalisierte CIS-Nanopartikelschichten übereinander lagen.

## 3.4. Charakterisierungen

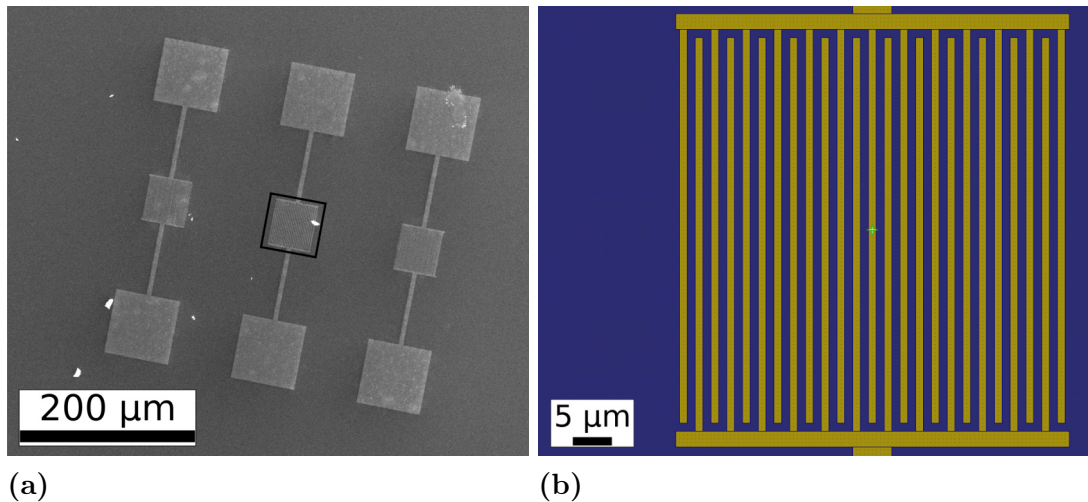
Die Eigenschaften der unterschiedlichen Materialhybride wurden durch verschiedene analytischen Methoden charakterisiert. Im Folgenden werden die Probenpräparationen und Messspezifikationen dargestellt.

### 3.4.1. Transportmessungen

**Die Proben** wurden wie im Abschnitt 3.3 auf spezifischen Substraten (s.u.) präpariert und anschließend vermessen.

**Die Substrate mit Elektrodenstrukturen** stellen eine Möglichkeit dar, Filme mit vorgestellter Methode (s. 3.3) herzustellen und anschließend ihre elektrischen Eigenschaften analysieren zu können. Die in dieser Arbeit gezeigten *I-V*-Charakteristiken als auch Transferkennlinien wurden mithilfe von hochdotierten

Siliziumsubstraten aufgenommen, die eine 300 nm dicke, thermisch erzeugte Siliziumdioxidschicht auf der Oberfläche aufwiesen. Auf diese dielektrische Lage wurden elektronenstrahlolithografisch (s. 3.4.4) Goldelektroden abgeschieden. Auf diese Substratoberfläche wurden, wie in Abschnitt 3.3 beschrieben, die Filme abgeschieden, so dass sich zwischen den Goldelektroden und im Kanal das zu analysierende Material bei den Messungen befand.



**Abbildung 3.1.:** (a) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Substrates mit Elektrodenstrukturen und einem Nanokristallfilm. (b) Schematische Darstellung der Elektrodenstruktur, die in (a) gekennzeichnet wurde.

Abb. 3.1 zeigt die Elektrodenstrukturen in realer Umgebung (3.1a) und schematisch (3.1b). Als *Source*- und *Drain*-Elektroden wurden die Gold-Pads (3.1a ober- und unterhalb von der markierten Struktur) genutzt, die mittels nadelförmiger Wolfram-Elektroden von oben kontaktiert wurden und mit einem Messgerät und einer Spannungsquelle verbunden waren. Das Substrat aus Silizium diente hierbei selbst als *Gate*-Elektrode, welches von unten durch Kontaktieren mit einem Silberleitlack auf die dritte Elektrode geklebt wurde. Die Elektrodenstruktur bestand aus 25 Elektroden (24 Kanälen), die jeweils eine Kanallänge  $L$  von  $1\ \mu\text{m}$  und -breite  $W$  von  $50\ \mu\text{m}$  aufwiesen. Die Filmdicken  $h$  wurden nach jeder Messung separat im Rasterelektronenmikroskop bestimmt und für die Berechnung der Leitfähigkeiten oder Ladungsträgermobilitäten genutzt. Die hierfür verwendeten mathematischen Formeln sind im Abschnitt 2.6 zu finden.



---

**Die Transportmessungen** wurden unter Vakuum in einer *probe station* von Lake Shore Cryotronics (VFTTP4) und mit dem Messgerät Keithley 2400-SCS durchgeführt.

Jeder Schritt der Präparation wurde unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Temperaturabhängige Transportmessungen waren nur in der *probe station* möglich, so dass es nötig war, die Proben zwar in einem Stickstoffgegenstrom, aber an der Luft in der *probe station* zu befestigen. Durch eine 12-stündige Vorlaufzeit unter Vakuum wurde sichergestellt, dass Feuchtigkeit die Transporteigenschaften der Proben nicht beeinflusste. Vergleichsmessungen bei Raumtemperatur, die komplett unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt wurden, führten zu vergleichbaren Ergebnissen für die Leitfähigkeiten.

**Für die intensitätsabhängigen Transportmessungen** wurden typische, bereits beschriebene Filme (3.3) auf Substraten mit Goldelektrodenstrukturen präpariert und in einer *probe station* unter Vakuum analysiert.

Vor jeder Transportmessung wurde mit einem Gerät die Intensität des einfallenden Laserstrahls gemessen, die in Kapitel 4.2.3 zur Auftragung der Leitfähigkeit gegen die Intensität genutzt wurde. Wichtig zu erwähnen ist jedoch, dass hinter der Intensitätsmessung der Laserstrahl zwei hintereinander liegenden Glasscheiben der *probe station* durchtreten musste und demnach auch reflektiert wurde. Es ist stark anzunehmen, dass die Intensität um einen unbekanntem Betrag verringert wurde.

### 3.4.2. Infrarotspektrometrie (IR)

**Für die Probenpräparation** wurden aus gesättigten Lösungen von 5-Amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol (AMTD) und 1,3,4-Thiadiazole-2,5-dithiol (DMTD) in Acetonitril tropfenweise jeweils 3 mL auf ein Kaliumbromid-Fenster gegeben und eintrocknen lassen. Hierbei wurde unter Stickstoffatmosphäre gearbeitet, um den Einfluss von Luftfeuchtigkeit zu verringern.

**Die Analyse der Proben** wurde unter atmosphärischen Bedingungen mittels Bruker Equinox 55 FTIR-Spektrometer durchgeführt.

---

### 3.4.3. UV-Vis-Spektroskopie

**Bei der Probenpräparation** wurden für eine Analyse einer kolloidalen Nanokristalllösung diese zunächst mit einem Stickstoffstrom getrocknet, in Tetrachlorethen aufgenommen und anschließend vermessen. Dabei wurde die ursprüngliche Konzentration, wie sie nach der Synthese vorliegt (3.1), fünffach verdünnt.

Bei Analyse von trockenen Nanokristallschichten wurden 60  $\mu\text{L}$  aus der ursprünglichen Nanopartikellösung (3.1) auf Quarzsubstrate aufgetropft und bis zur Trockene gewartet. Anschließend wurden die Filme auf den Substraten für 12 h in eine Ligan­denlösung (2 mmol  $\text{L}^{-1}$  in Acetonitril, s. 3.2) gelegt. Abschließend wurde die Schicht mit zunächst Acetonitril und anschließend *n*-Hexan gespült und nach dem Trocknen vermessen.

**Die Messungen** wurden mittels eines Agilent Cary 5000 UV-Vis-NIR-Spektrometer und teilweise mithilfe einer Ulbricht-Kugel durchgeführt.

### 3.4.4. Lithografie

Zunächst wurde der Wafer mit einem Lack aus Polymethylmethacrylat gelöst in Anisol (Allresist, AR P 632.06) beschichtet. Dieser Lack wurde auf den Wafer mittels einer Pipette aufgetragen und anschließend bei 4000 rpm mit einer Rampe von 3 s und 57 s auf dem *Spin-Coater* verteilt. Abschließend wurde der Lack auf einer Heizplatte für 3 min bei 150 °C erhitzt. Mittels der Software Elphy Quantum (Raith GmbH) wurde am FEI Quanta 3D FEG Rasterelektronenmikroskop die Elektrodenstruktur in den Lack geschrieben, anschließend mit 12.5% Methylisobutylketon in 2-Propanol für 60 s entwickelt und dann wurde die Entwicklung in purem 2-Propanol wieder gestoppt. So wurden die vorher mit dem Elektronenstrahl belichteten Stellen im Lack entfernt, sodass beim Aufdampfen von 3 nm Titan als Haftvermittler und 27 nm Gold direkt auf der Siliziumoxidoberfläche aufgetragen wurden. Nach dem sogenannten *lift-off* in Aceton wurde der restliche Lack zusammen mit dem dort aufgetragenen Metall entfernt, sodass so die finale Struktur auf dem Substrat zurückblieb.

---

### 3.4.5. Terahertzspektroskopie (THz)

**Bei der Probenpräparation** wurden in einer *Glovebox* 30  $\mu\text{L}$  der in 3.1 präparierten Nanopartikelsuspension mittels einer Eppendorfpipette auf ein Polytetrafluoroethensubstrat gegeben und bis zur Trockene gewartet.

Aufgrund der spezifischen Materialeigenschaften des Substrats, wurde bei den nachfolgenden Schritten mit besonderer Vorsicht gearbeitet, da sich bei zu starker Krafteinwirkung durch Spülen oder Abschlagen am Glasrand der Film vom Substrat löste und nicht mehr zu vermessen war.

Anschließend wurde dieses Substrat mit den Nanokristallen auf der Oberfläche in eine Ligandenlösung ( $2 \text{ mmol L}^{-1}$  in Acetonitril, s. 3.2) eingelegt und für einen vollständigen Ligandenaustausch 12 h gewartet. Abschließend wurde der Film durch Einlegen und Schwenken in zunächst Acetonitril und anschließend *n*-Hexan gewaschen und verwendet.

**Für die zeitabhängigen terahertzspektroskopischen Messungen** wurde in einem offenen Aufbau gearbeitet, bei dem die Proben unter Stickstoff gelagert und vermessen wurden.<sup>[67]</sup> Zunächst wurden Ladungsträger im Material mittels eines gepulsten Lasers mit einer Wiederholrate von 1 kHz, einer Pulsdauer von 40 fs, einer Pulsenergie von  $1.2 \mu\text{J}$  und einer Wellenlänge von 650 nm angeregt. Dies resultierte in ungefähr zwei Elektron-Loch-Paaren pro Nanokristall. Die THz-Strahlung wurde zunächst mittels eines optischen Pulses mit 800 nm Wellenlänge (vom selben Laser) gleichgerichtet und anschließend durch einen 2 mm dicken, (110)-orientierten ZnTe-Kristall emittiert und die Probe bestrahlt. In Abhängigkeit von der Zeit konnten durch den Aufbau die trans- und emittierte THz-Strahlung detektiert werden.<sup>[68]</sup> Genauer gesagt, wurden differentielle Änderungen der THz-Strahlung gemessen, die proportional zu der Population von photoinduzierten Ladungsträgern ist. Durch die zeitliche Verfolgung und verschiedene Zeiten zwischen optischer Anregung und einfallender THz-Strahlung, war es möglich, Aussagen über die Ladungsträgerdynamiken zu treffen.<sup>[69,70]</sup>

---

### 3.4.6. Kleinwinkelstreuung (small angle X-ray scattering, SAXS)

**Bei der Probenpräparation** wurden in einer *Glovebox* 30  $\mu\text{L}$  einer CIS-Nanokristallsuspension (s. 3.1) auf einem Kapton-Plättchen ( $1\text{ cm}^2$ ) aufgetropft und bis zur Trockene gewartet. Liganden-funktionalisierte Proben wurden anschließend für 12 h in eine entsprechende Ligandenlösung ( $2\text{ mmol L}^{-1}$  in Acetonitril, s. 3.2) eingelegt und anschließend mit Acetonitril und *n*-Hexan gewaschen.

**Die Durchführung der Messungen** wurden mithilfe einer rotierenden Kupfer-Anode (Seifert, Ahrensburg), gekreuzten Göbel-Spiegeln und einem Plattendetektor (Fuji) durchgeführt. Der Abstand zwischen einer Probe und dem Detektor betrug hierbei 1 m. Die erhaltenen Streumuster wurden radial integriert, in Streukurven überführt und mit der Software *Scatter*<sup>[71]</sup> ausgewertet.

### 3.4.7. Röntgendiffraktometrie (XRD)

**Bei der Probenpräparation** wurden in einer *Glovebox* in 25  $\mu\text{L}$  großen Schritten insgesamt 300  $\mu\text{L}$  einer kolloidalen CIS-Nanokristalllösung (s. 3.1) auf Probenträger aus Silizium getropft und nach jedem Schritt bis zur Trockene gewartet.

**Für die Messung** wurde das Philipps X-Pert-Diffraktometer mit Bragg-Brentano-Geometrie genutzt und die Streuung der Proben mit Kupfer-K- $\alpha$ -Strahlung aufgenommen.

### 3.4.8. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

**Bei der Probenpräparation** wurden in einer *Glovebox* 30  $\mu\text{L}$  einer CIS-Nanokristallsuspension (s. 3.1) um die Hälfte verdünnt und die Lösung anschließend auf einen Probenträger (Kupfer- oder Nickelnetz<sup>1</sup> mit einer Kohlenstoffschicht auf der Oberfläche) gegeben. Dabei wurde darauf geachtet, dass überschüssiges Material nicht auf der Oberfläche eintrocknet, sondern durch die Kapillarkräfte von Papier entfernt wurde.

---

<sup>1</sup>engl.: *grid*

**Die Messungen** wurden entweder mittels JEOL JEM 2200FS (UHR, CESCOR- und CETCOR-Korrektur) und einer Beschleunigungsspannung von 200 kV, dem Philips CM 300 UT mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV oder einem JEOL JEM 1011 Transmissionselektronenmikroskop bei 100 kV Beschleunigungsspannung durchgeführt.

#### 3.4.9. Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Die energiedispersive röntgenspektroskopischen (engl.: *energy dispersive X-ray spectroscopy*, EDX) Messungen wurden innerhalb eines TE-Mikroskops gemacht, die Probenpräparation ist somit identisch. Es wurde ein entsprechender Detektor (Si(Li) JEOL JED-2300) am JEOL JEM 2200FS genutzt.

#### 3.4.10. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Es wurden Filme mittels LEO 1550 Rasterelektronenmikroskop mit einer räumlichen Auflösung von 1 nm analysiert, die nach 3.3 präpariert wurden.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

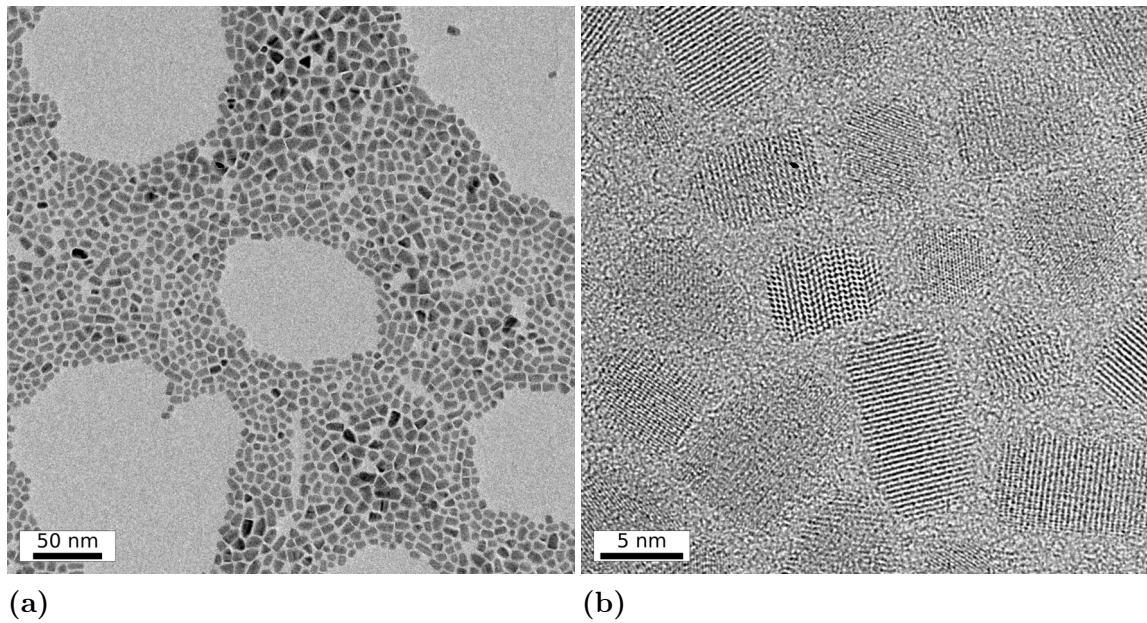
### 4.1. Vorstellung des Nanopartikel-Ligand-Systems

Das Fundament jeglicher in diesem Kapitel gezeigter Forschungsergebnisse stellt die genaue Beschreibung der einzelnen Komponenten in dem untersuchten System dar. Eine zentrale Rolle in diesem System nehmen die CuInSe<sub>2</sub>-Nanokristalle ein, welche zunächst bedingt durch die Synthese von einer Hülle, bestehend aus nativen, langkettigen organischen Liganden (Oleylamin), umgeben sind. Diese werden im Laufe der Filmfabrikation durch kürzere, halbleitende organische Liganden ausgetauscht, welche dann wie auch die Vorgänger signifikant Einfluss auf die Eigenschaften der entstandenen Filme nehmen. In diesem Abschnitt werden die wichtigsten Eigenschaften der gerade erwähnten Einzelkomponenten präsentiert.

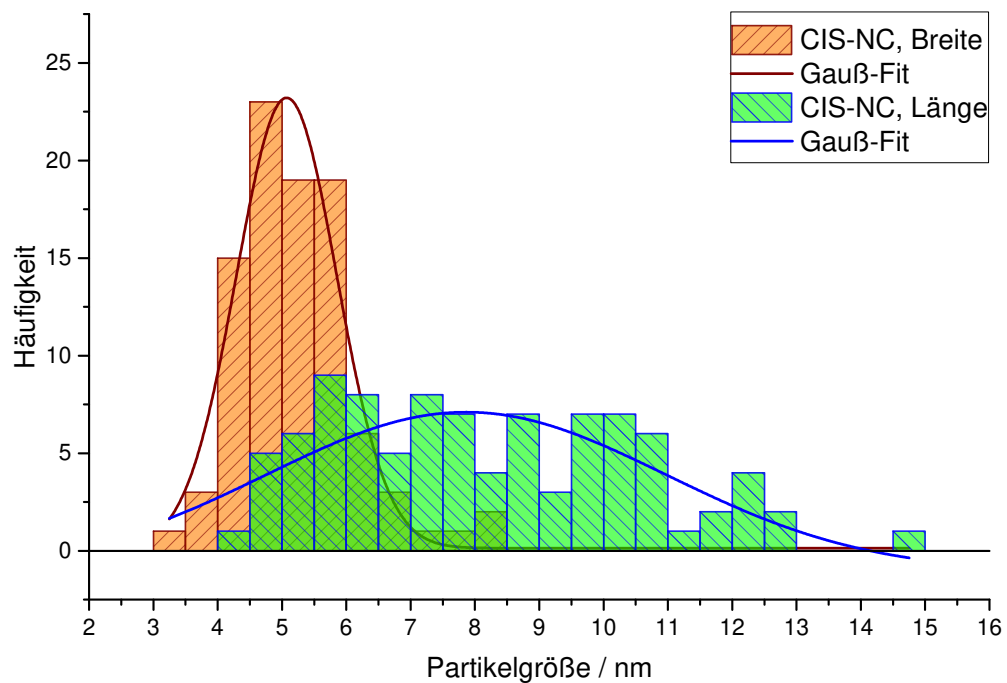
#### 4.1.1. Die Nanopartikel

Die CuInSe<sub>2</sub>-Nanokristalle wurden wie im Experimenterteil 3.1 beschrieben synthetisiert und deren Eigenschaften werden zunächst hier vorgestellt. Die Partikel weisen, wie auf den Transmissionselektronenmikroskopieaufnahmen in Abb. 4.1 erkennbar, eine leicht elongierte Form auf. In Abb. 4.2 ist die Größenverteilung gezeigt; aufgrund der Partikelform ist die Länge und Breite der Kristalle separiert voneinander gegen die Häufigkeit aufgetragen. Die CIS-Kristalle weisen im Mittel eine Breite von  $(5.2 \pm 0.9)$  nm und Länge von  $(8.2 \pm 2.3)$  nm auf.

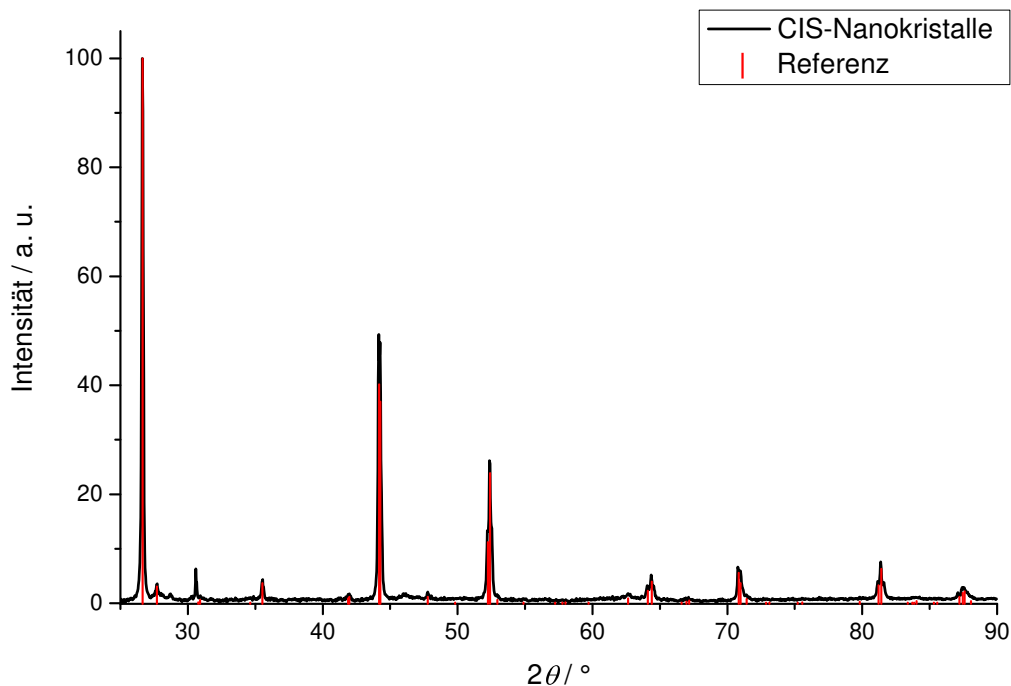
Die stöchiometrische Zusammensetzung von Cu<sub>0.9</sub>In<sub>1.0</sub>Se<sub>2.1</sub> wurde mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie im TEM an Partikelensembles ermittelt und wird durch die Röntgendiffraktometrie bestätigt. Abb. 4.3 zeigt das Diffraktogramm der Kristalle. Gut erkennbar ist die Übereinstimmung der Reflexe mit den Referenzreflexen von makrokristallinem Cu<sub>0.947</sub>InSe<sub>2</sub>. Auf die Stöchiometrie wird Abschnitt 4.2.1



**Abbildung 4.1.:** TEM-Aufnahmen der verwendeten CIS-Nanokristalle: (a) als Ensemble und (b) hochaufgelöst.



**Abbildung 4.2.:** Histogramm der Breite ( $5.2 \pm 0.9$ ) nm und Länge ( $8.2 \pm 2.3$ ) nm der CIS-Nanokristalle.



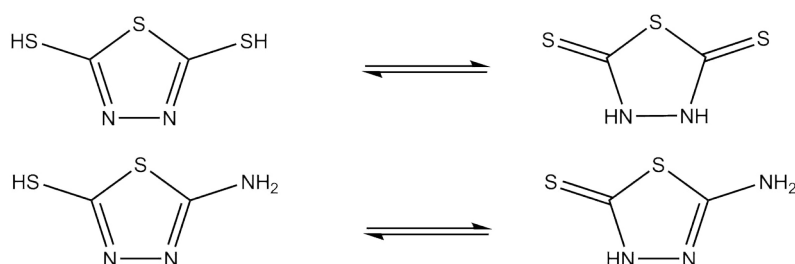
**Abbildung 4.3.:** Röntgendiffraktogramm der CIS-Nanokristalle, referenziert mit makrokristallinem  $\text{Cu}_{0.947}\text{InSe}_2$  (PDF-Kartennummer: 01-078-2030).

in Bezug auf die Transporteigenschaften genauer eingegangen und darauf verwiesen.

#### 4.1.2. Die Liganden

Organische Liganden haben während der Synthese eine essentielle Rolle: Sie sättigen die Kristalloberfläche ab, sodass überhaupt nanopartikuläres Material entstehen kann. Ohne sie würden sich die Nanokristalle zu einem oder mehreren größeren Strukturen zusammenlagern. Ziel dieser Arbeit war es, die kolloidal synthetisierten Kristalle nachträglich zu funktionalisieren und so die Transporteigenschaften positiv zu beeinflussen. Unter dieser Bedingung musste es sich bei den neuen Liganden um einen organische Halbleiter handeln, welcher ein vollständig konjugiertes  $\pi$ -Elektronensystem aufweist. Zusätzlich benötigt das Molekül mindestens zwei funktionelle Gruppen als Ankerpunkte, an denen es an jeweils eine Nanopartikeloberfläche bindet und so möglichst zwei Kristalle miteinander verbrückt. Bei den funktionellen Gruppen war bei der Wahl darauf zu achten, dass sich die nativen Liganden mit den neuen ersetzen lassen, demnach müssen sie stärker an die Oberfläche





**Abbildung 4.4.:** Enethiol-Thioketon-Tautomerie bei DMTD (oben) und AMTD (unten). Links als Thiole und rechts als Thioketone der Form: 1,3,4-Thiadiazolidin-2,5-dithion und 5-Amino-1,3,4-thiadiazol-2(3*H*)-thion.

binden können als der native Ligand, aber auf die gleiche Art und Weise also eher dativ als ionisch.

Alle Voraussetzungen werden von zwei unterschiedliche Thiadiazolderivaten erfüllt: Das 5-Amino-1,3,4-thiadiazol-2-thiol (AMTD) und das 1,3,4-Thiadiazol-2,5-dithiol (DMTD). Diese Moleküle können jeweils in zwei unterschiedlichen tautomeren Formen (Abb. 4.4) vorliegen: entweder als Enethiol oder Thioketon. Bei dem Ligandenaustauschprozess wird der native Ligand Oleylamin durch einen der beiden Liganden ersetzt und dabei aus Acetonitril auf die Partikelschicht aufgetragen. Es ist entsprechend von Bedeutung, in welcher tautomeren Form der jeweilige Ligand vorliegt, um Rückschlüsse auf die Form der Bindung zu den Nanokristallen ziehen zu können.

Bei den Messungen der im Folgenden gezeigten Spektren wurden die Liganden jeweils entweder aus Ethanol oder Acetonitril auf das jeweilige Substrat bzw. in eine Küvette gegeben, sodass der Einfluss des Lösungsmittels der gleiche ist, wie bei dem Ligandenaustausch.

Die UV-Vis-Spektren in Abb. 4.5 zeigen jeweils einen dominantes Maximum bei 317 nm für AMTD und 329 nm für DMTD. G. D. Thorn hat durch seine Untersuchungen anhand verschieden substituierter Derivate von DMTD bereits gezeigt, dass es sich bei dem DMTD um die Thioketon-Form des Tautomeres handelt.<sup>[72]</sup> Bei dem AMTD ist diese Zuordnung jedoch nicht direkt anwendbar, da die Position der Absorptionsmaxima, welche in Tab. 4.1 dargestellt sind, für die Form sowohl als Thioketons oder als auch Enethiol sprechen kann. Für eine spezifischere Unterscheidung wird die Infrarotspektroskopie hinzugezogen.

Um die gleichen Einflüssen auf das tautomere Gleichgewicht wie bei dem Ligandenaustausch messen zu können, wurden die Liganden im Transmissionsmodus des Infrarotspektrometers mit Hilfe eines Kaliumbromid-Fensters vermessen. Abb. 4.6

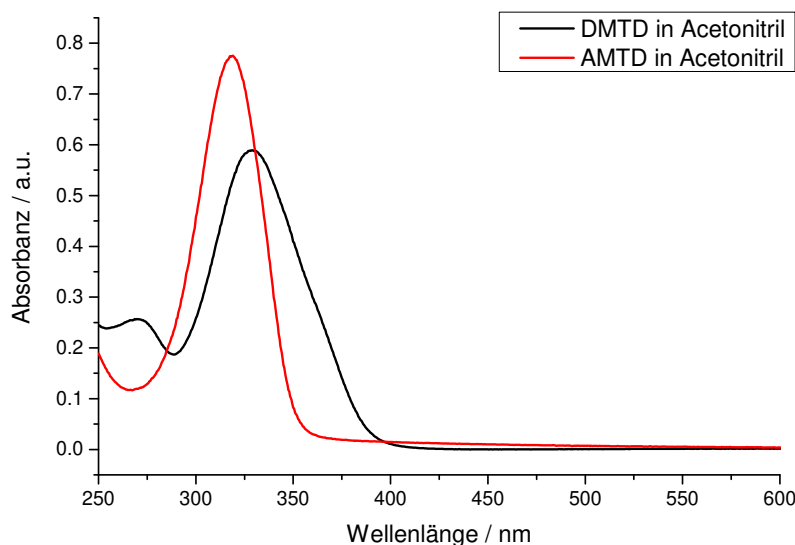


Abbildung 4.5.: UV-Vis-Spektren der beiden Liganden gelöst in Acetonitril.

Tabelle 4.1.: UV-Vis-Absorptionsmaxima.

AMTD	317 nm	231 nm
DMTD	329 nm	271 nm

zeigt die IR-Spektren beider Liganden. Aus der Betrachtung ausgeschlossen werden die Bereiche von  $4000 - 3534 \text{ cm}^{-1}$  und  $2000 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ , da sie atmosphärischen O-H-Schwingungen zuzuordnen ist. Die Bande bei  $3475 \text{ cm}^{-1}$  ist bei beiden Proben erkennbar, sodass sie ebenfalls O-H-Schwingungen zugeordnet werden müssen, welches vermutlich durch Wasser auf der KBr-Substratoberfläche hervorgerufen wird. Zusätzlich erscheint in beiden Spektren eine intensive Doppelbande bei  $2361$  und  $2334 \text{ cm}^{-1}$ , welche durch atmosphärisches Kohlenstoffdioxid verursacht wird.

Das Spektrum von AMTD zeigt bei  $3357$  und  $3249 \text{ cm}^{-1}$  die  $\nu_{as}(\text{NH}_2)$  und  $\nu_s(\text{NH}_2)$ -Schwingungen, welche bei dem Spektrum von DMTD aufgrund der doppelten Thiolbeziehungsweise Thioketongruppe anstatt der Aminogruppe fehlen. Die Banden bei  $3125$  und  $2922 \text{ cm}^{-1}$  werden von Cheng *et al.* für AMTD als N-H-Streckschwingung des Thioketon-Ringes identifiziert,<sup>[73]</sup> welche bei dem Spektrum von DMTD vermutlich aufgrund der Symmetrie des Moleküls nicht so stark ausgeprägt und leicht nach  $3046$  und  $2849 \text{ cm}^{-1}$  verschoben sind. Beim AMTD-Spektrum sticht aus dem vorher durch Wasser verursachten Bereich hervor: Bei  $1604$  und  $750 \text{ cm}^{-1}$  befinden sich die N-H *in-plane* und *out-of-plane* Biegeschwingungen. In dem selben Bereich ist bei  $1560$  (AMTD) und  $1496 \text{ cm}^{-1}$  (DMTD) die Schwingung der N-C=S-Verbindung zu erkennen.<sup>[72]</sup> In beiden Spektren lassen sich bei  $1341$  und  $1115 \text{ cm}^{-1}$

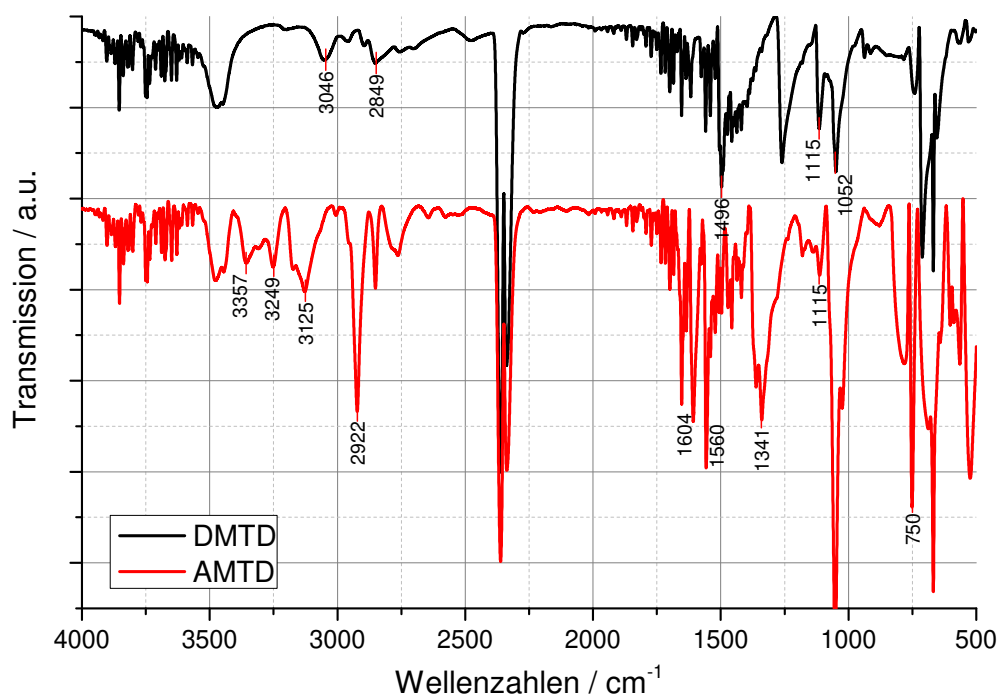


Abbildung 4.6.: IR-Spektren von DMTD und AMTD im Vergleich.

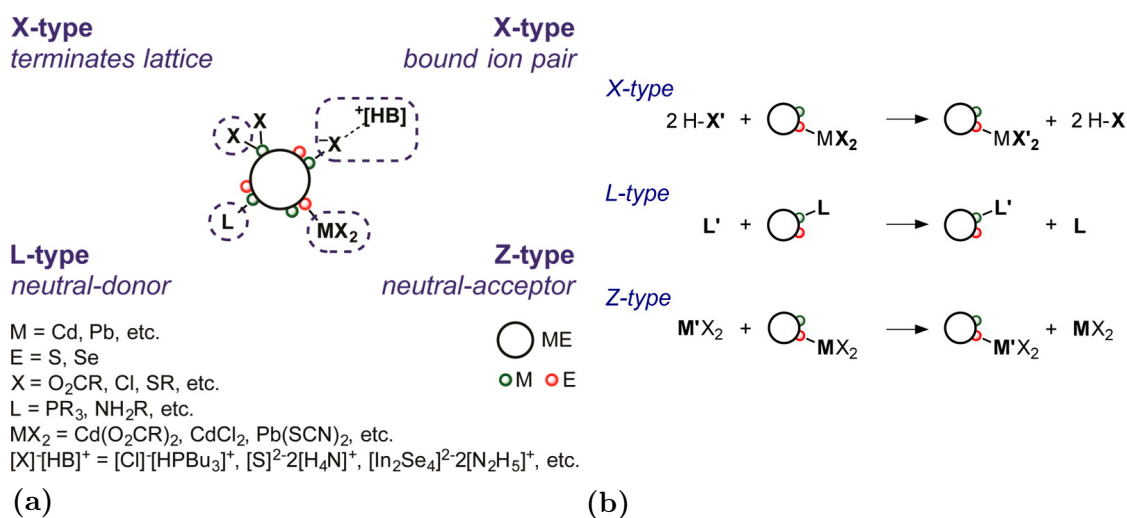
(AMTD) bzw. 1258 und 1115  $\text{cm}^{-1}$  (DMTD) die C=S-Gerüstschwingungen erkennen. Bei 1052  $\text{cm}^{-1}$  ist in beiden Spektren eine Bande sichtbar, welche aufgrund der erkennbaren Unterschiede in der Intensität zuzuweisen ist, es wird sich hierbei um die C-N-Streckschwingung handeln, welche bei AMTD wegen der zusätzlichen Aminogruppe intensiver ist als bei DMTD.

Insgesamt sprechen die IR-Banden dafür, dass beide Moleküle, welche aus Acetonitril aufgetragen wurden, in der Thioketonform vorliegen: somit weist das DMTD ein Dithioketon und das AMTD ein Thioketon und eine primäre Aminogruppe auf. Das Gleichgewicht wird demnach durch das Lösungsmittel auf die Seite des Thioketons anstatt des Enethiols verschoben (s. Abb. 4.4, rechts) und vermutlich auch so gebunden.

### 4.1.3. Der Ligandenaustauschprozess

Wie in Abb. 4.7 dargestellt, gibt es L-, X- oder Z-typische Klassen von Liganden. Eine Bindung zwischen einem Ligand und Nanokristall benötigt zwei Elektronen und in Abhängigkeit von der Anzahl der Elektronen, die der Ligand für diese Bindung zur Verfügung stellt, wird er klassifiziert: L-typische Liganden sind neutrale Lewis-Basen

und liefern dativ zwei Elektronen für eine kovalente Bindung, X-typische Liganden liefern aufgrund ihres anionischen Charakters ein Elektron zur kovalenten oder ionischen Bindung. Bei den Z-typischen Liganden handelt es sich um Lewis-Säuren, die zwei Elektronen akzeptieren können, um eine Bindung aufzubauen. Es wird also unterschieden, ob die Liganden die Bindungselektronen entweder vollständig (2), nur teilweise (1) oder gar nicht (0) zur Verfügung stellen. L-typische Liganden passivieren meist eine ladungsneutrale Nanokristalloberfläche, welche eine stöchiometrische Zusammensetzung aufweist in der Form  $[(NC)(L)_n]$ . Hierbei handelt es sich häufig um Amine oder Phosphide, welche sich in einem Gleichgewicht zwischen Adsorption und Desorption an der Oberfläche befinden. Die Bindung ist labil und lässt sich durch wiederholtes Ausfällen und Redispergieren der Partikel oder durch Liganden mit stärkerer Wechselwirkung ersetzen. X-typische Liganden sind meist selbst negativ geladen und können so formale positive Ladungen von kationischen Oberflächenladungen der Nanokristalle ausgleichen. Die Elemente im Kristall sind demnach oft nicht stöchiometrisch verteilt. Die ionische Bindung zwischen Ligand und Partikel ist in der Form  $(NC)(MX_X)_n$  anzugeben und bei diesen Liganden handelt es sich typischerweise um Carbonsäuren bzw. Carboxylate oder Phosphonate.



**Abbildung 4.7.:** (a) Mögliche Bindungstypen zwischen Nanokristall und Ligand mit den dazugehörigen Ligandenaustauschreaktionen (b). Mit Genehmigung wiedergegeben aus: *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 49, 18536-18548. Copyright 2013 American Chemical Society.<sup>[74]</sup>

Wie in Kapitel 3 beschrieben, findet der Ligandenaustausch in dem Nanopartikelfilm statt. Dafür wird der jeweilige Ligand in Lösung auf die trockene Schicht gegeben

---

und anschließend gewartet, bis das Lösungsmittel verdampft ist. Für einen vollständigen Ligandenaustausch ist es nötig, die Schicht erneut mit der Ligandenlösung zu benetzen und bis zur Trockene zu warten. Bereits nach diesem zweifachen Exponieren mit der Ligandenlösung zeigt sich beim darauffolgenden Waschvorgang, dass die Nanokristall-Ligand-Kombination sich weder in dem Lösungsmittel der Liganden (Acetonitril), noch dem der CIS-Nanopartikel (*n*-Hexan) löst. Dies spricht für einen erfolgreichen Ligandenaustausch, in dem die Kristalle miteinander vernetzt werden, was auch durch Messungen der Schichtdicken mittels Rasterelektronenmikroskopie (s. Abschnitt 4.1.4) bestätigt wird.

Um den Ligandenaustauschprozess besser verstehen zu können, wurde zum Vergleich der gleiche Prozess mit einer Ligandenlösung durchgeführt, bei der im doppelt-molaren Überschuss die sterisch gehinderte Base Tetrabutylammoniumchlorid hinzugefügt wurde. Diese sollte eine Deprotonierung der Liganden hervorrufen, sodass diese in einer negativ geladenen, ionischen Form beim Austausch zur Verfügung stehen. Es zeigte sich hierbei, dass kein Ligandenaustausch auf diese Weise stattfindet, da die komplette Nanopartikelschicht beim Waschprozess vom Substrat entfernt wird. Die Partikel werden demnach nicht miteinander vernetzt.

Der Ligandenaustausch ist folglich nicht in ionischer Form möglich, was zeigt, dass es sich bei dem Ligandenaustauschprozess um einen direkten, ungeladenen Austausch eines Amines gegen das Thioketon bzw. ein weiteres Amin nach dem Schema  $L' + [(NC)(L)] \rightarrow L + [(NC)(L')]$  handeln muss.<sup>[74]</sup> Ähnliche Erkenntnisse wurde bereits von R. Dierick *et al.* gesammelt, die sich mit der Oberflächenchemie und Ligandenaustausch von CuInS-Nanokristallen beschäftigt haben. Hier wurde unter anderem beobachtet, dass es möglich ist, Amine durch Thiole auszutauschen, wenn die Probe während des Austauschverfahrens erwärmt wird. Dies kann wiederum mit der Reaktionszeit des Ligandenaustauschs in Relation gesetzt werden: Es ist nötig, die Partikelschicht mehr als einmal mit der Ligandenlösung zu benetzen, damit in der gesamten Schicht die nativen Liganden ausgetauscht werden und reproduzierbare Schichtdicken entstehen. Hierbei ist aber nicht die Konzentration der Ligandenmoleküle entscheidend, sondern die Zeit, die das System hat, um entsprechend viele native Ligandenmoleküle durch stärker bindende Liganden zu ersetzen. Diese Aussage wird durch die Beobachtung untermauert, dass es bei dem zweiten Mal benetzen ausreicht, Acetonitril anstatt einer  $2 \text{ mmol L}^{-1}$  konzentrierten Ligandenlösung zu nutzen: Die nötige Diffusion wird durch das Benetzen mit Lösungsmittel aufrecht erhalten und dem System mehr Zeit für die Ligandenaustauschreaktion gegeben.<sup>[75]</sup>

---

Für Analysen mittels Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS) und Terahertzspektroskopie wurden deutlich dickere funktionalisierte Schichten für die Messungen benötigt (1  $\mu\text{m}$  anstatt 50 nm). Aus diesem Grund wurde basierend auf den bisher beschriebenen Erkenntnissen eine weitere Methode entwickelt, um qualitativ vergleichbare, also gleichmäßig Ligand-ausgetauschte CIS-Nanokristallfilme zu erhalten. Das genaue Vorgehen ist erneut im Kapitel 3 zu finden, soll an dieser Stelle aber ebenfalls kurz diskutiert werden.

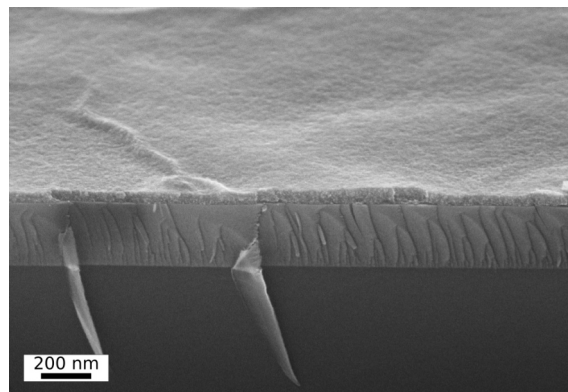
Anstatt *spin-coating* wurde nun *drop-casting* als Beschichtungsmethode der Nanopartikel genutzt. Auf diese Weise werden nacheinander zweimal 30  $\mu\text{L}$  der CIS-Nanokristalllösung auf das entsprechende Substrat gegeben und bis zur Trockene gewartet. So entstehen ca. 1  $\mu\text{m}$  dicke Kristallschichten. Um nun eine durchgängigen Ligandenaustausch gewährleisten zu können, wurde anschließend das jeweilige Substrat in eine frische, 2  $\text{mmol L}^{-1}$  konzentrierte Ligandlösung gelegt, anschließend verschlossen über 12 h darin gelagert und abschließend mit Acetonitril und *n*-Hexan gewaschen. Auf diese Weise konnten vergleichbare (Dicke und Beschaffenheit) Schichten hergestellt werden. Es wurde beobachtet, dass Filme, denen nur 4, 6 oder 8 h zum Ligandenaustausch gegeben wurde, beim anschließenden Waschen teilweise komplett zerstört werden. In jedem dieser Fälle löste sich ein großer Teil des Films vom Substrat ab, was für einen unvollständigen Ligandenaustauschprozess spricht und betont, dass die Reaktionszeit des Ligandenaustauschs hier eine entscheidende Rolle spielt.

#### 4.1.4. Der Film

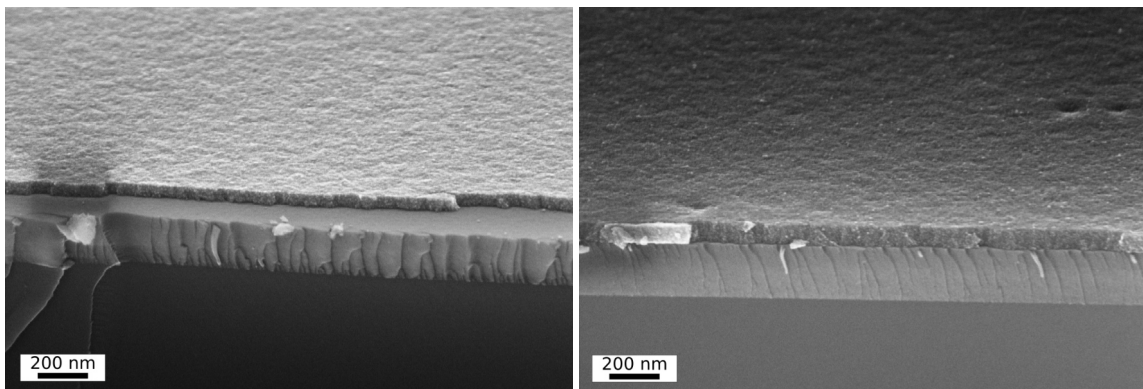
**Die Schichtdicken** der verschiedenen CIS-Filme wurden mittels eines um 70° oder 80° gekippten Probenhalters im REM bestimmt und stichprobenartig mittels Rasterkraftmikroskopie überprüft. In Abb. 4.8 erkennbar, weisen die Filme in jeder Materialkombination eine ebene, homogene Oberfläche und vergleichbare Schichtdicken auf, was in Tab. 4.2 zusammenfassend dargestellt ist. Die Schichtdicken der Filme belaufen sich bei der bevorzugten Herstellungsweise (s. Kapitel 3) auf 52, 54 und 57 nm bei CIS-native, -AMTD respektive -DMTD.

Tabelle 4.2.: Schichtdicken der CIS-Nanokristallfilme.

Materialkombination	Anzahl der Messungen	Schichtdicke / nm
CIS-native	6	52
CIS-AMTD	21	54
CIS-DMTD	26	57



(a)



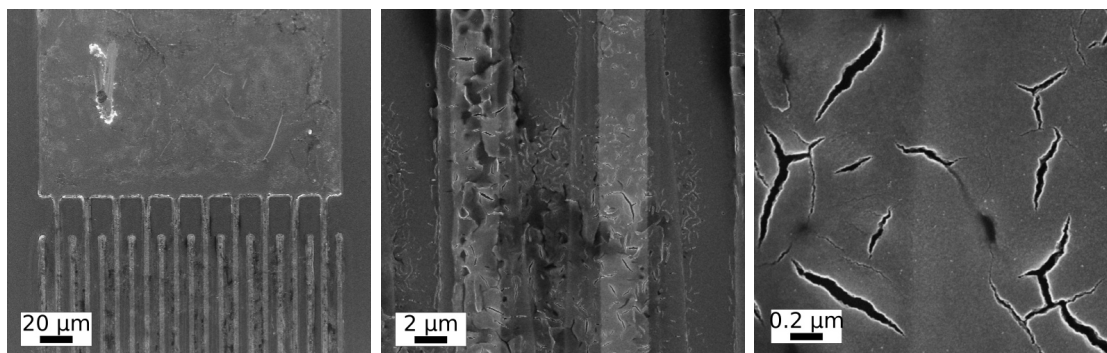
(b)

(c)

**Abbildung 4.8.:** REM-Aufnahmen der Filme (a) CIS-native, (b) CIS-AMTD und (c) CIS-DMTD.

**Der interpartikulärer Abstand** der in den Filmen befindlichen CIS-Kristallen wurde mittels SAXS analysiert, die Streukurven sind in Abb. 4.10 gezeigt. Erkennbar ist bei allen Proben ein Signal um  $1q$ . Der Verlauf wurde mit der Näherung Percus-Yevick angepasst. Bei Percus-Yevick handelt es sich um eine Gleichung, mit der die Radialverteilungsfunktion für Nanokristalle ohne höhere Ordnung berechnet werden kann. Die Anpassung dieser Gleichung an die verschiedenen SAXS-Streukurven führt zu Mittenabständen (*center-to-center distance*) von 6.0 nm (CIS-

native), 5.9 nm (CIS-AMTD) und 5.4 nm (CIS-DMTD). In der Abbildung wird auch deutlich, dass die Streuung bei den Proben CIS-native und -AMTD intensiver ausgeprägt ist als die von CIS-DMTD. Dies lässt sich auf Struktureffekte im Film zurückführen. Bei der Filmpräparation von CIS-DMTD entstehen Mikrorisse (erkennbar in Abb. 4.9) durch ein Zueinanderziehen der Partikel durch das verknüpfende Ligandmolekül DMTD. Beide anderen Filme (CIS-native und -AMTD) weisen diese Risse nicht auf, was dafür spricht, dass das DMTD effektiver als verknüpfender Ligand wirkt. Hierbei betrachtet werden sollte auch die Länge der Moleküle, die fast gleich ist mit 0.55 nm (AMTD) und 0.57 nm (DMTD). Ein kleinerer interpartikulärer Abstand spricht somit dafür, dass in den CIS-DMTD-Filmen insgesamt mehr Partikel miteinander verbunden sind, was sich dann auch wiederum in den REM-Aufnahmen und der Rissbildung widerspiegelt.



**Abbildung 4.9.:** REM-Aufnahmen mit unterschiedlichen Vergrößerungen von CIS-DMTD, erkennbar sind die Risse im Film.

Bei der Interpretation der SAXS-Experimente sollte auch die Probenpräparation nach Kapitel 3 mit einbezogen werden. Die Partikel werden vor dem Ligandenaustausch auf ein Kapton-Substrat getropft. Durch die elongierte Form der Partikel, neigen die Kristalle dazu, sich auf die längere Seite zu legen. Bei den SAXS-Messungen werden die Proben in Transmission analysiert, sodass die erwähnten Mittenabstände hauptsächlich die Abstände der gestapelten, auf der langen Seite liegenden Partikel widerspiegelt. Schematisch ist dies in Abb. 4.11 gezeigt.

Um auch die lateralen Abstände der Kristalle zu erkennen, wurden TEM-Aufnahmen schnell Fourier transformiert (FFT, engl.: *fast Fourier transformation*), um so eine radiale Aufstellung der Kristalle bzw. Kristalllücken zu bekommen und den mittleren Abstand (Tab. 4.3) messen zu können. Abb. 4.12 zeigt diese Bilder. Die Ergebnisse von 15 nm bei allen Proben zeigen, dass sich ähnliche Abstände vor allem in der Län-



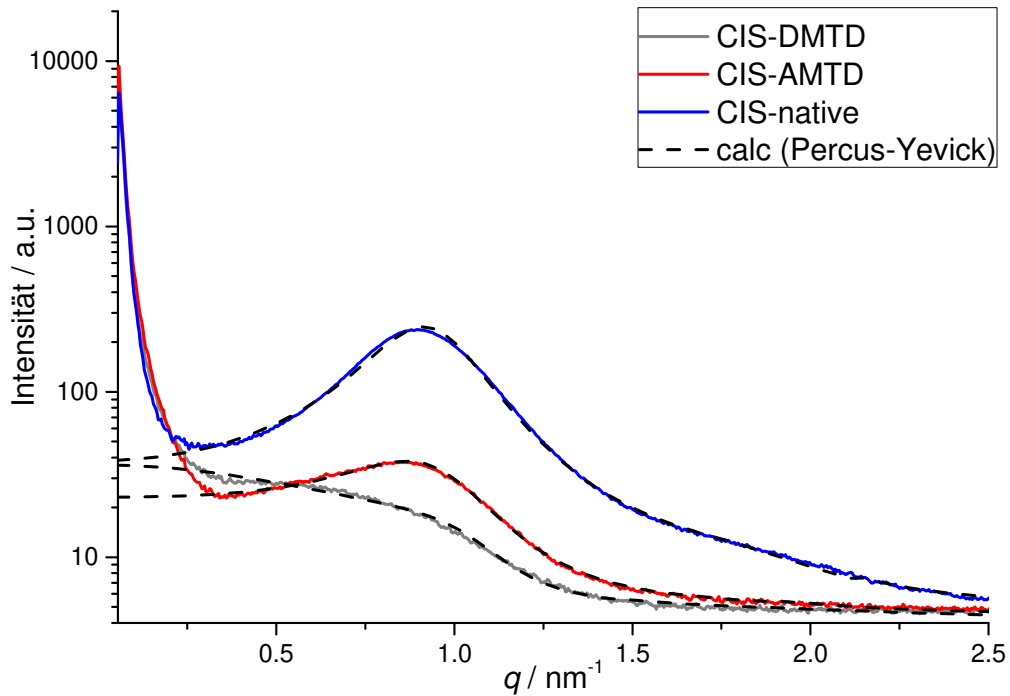


Abbildung 4.10.: Halblogarithmische Auftragung der SAXS-Streuintensität gegen den Streuvektor  $q$ .

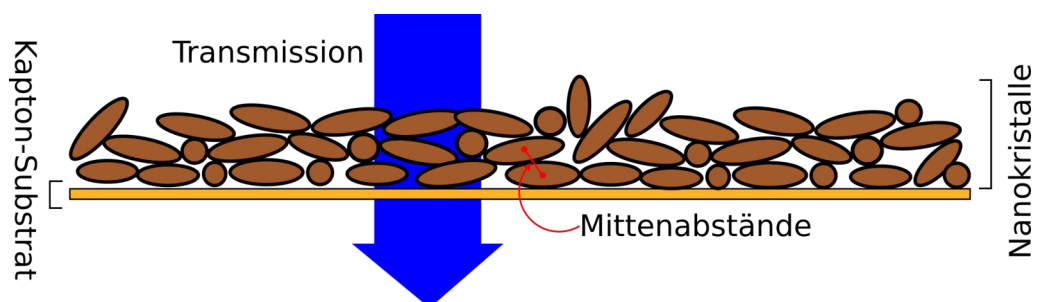
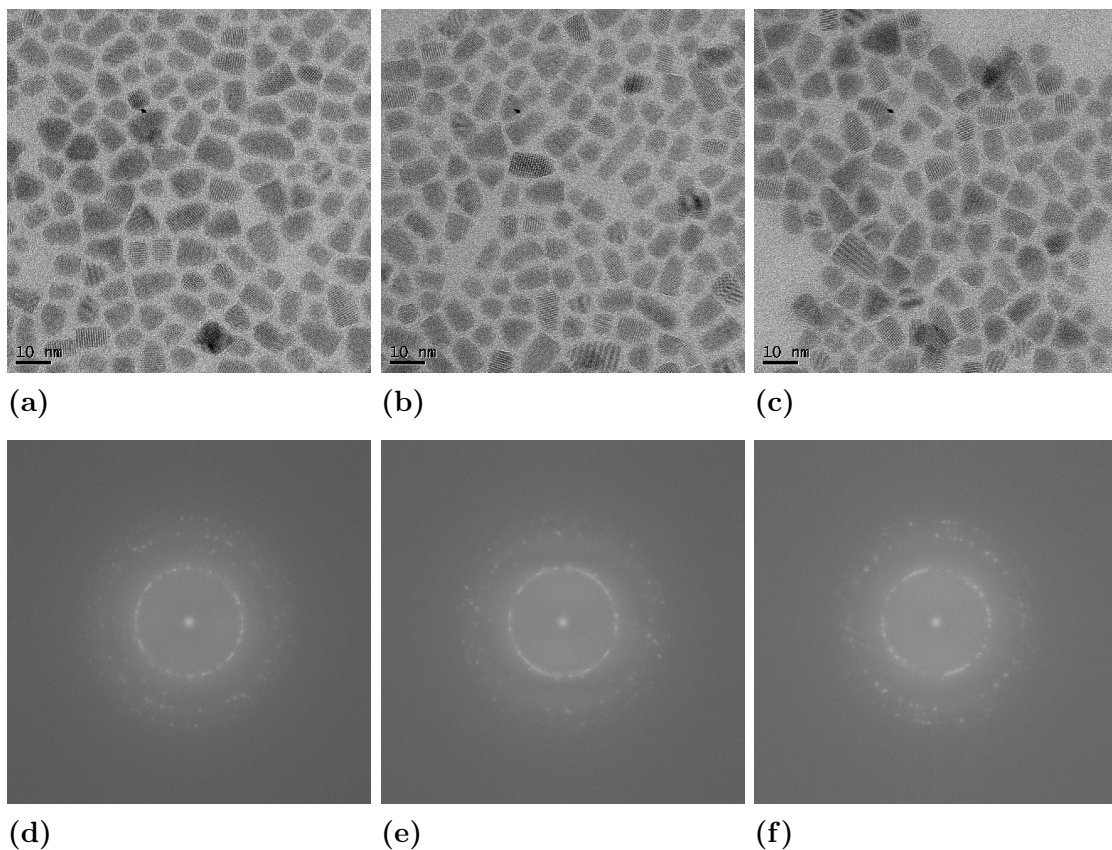


Abbildung 4.11.: Schematische Darstellung des SAXS-Experiments in Transmission.

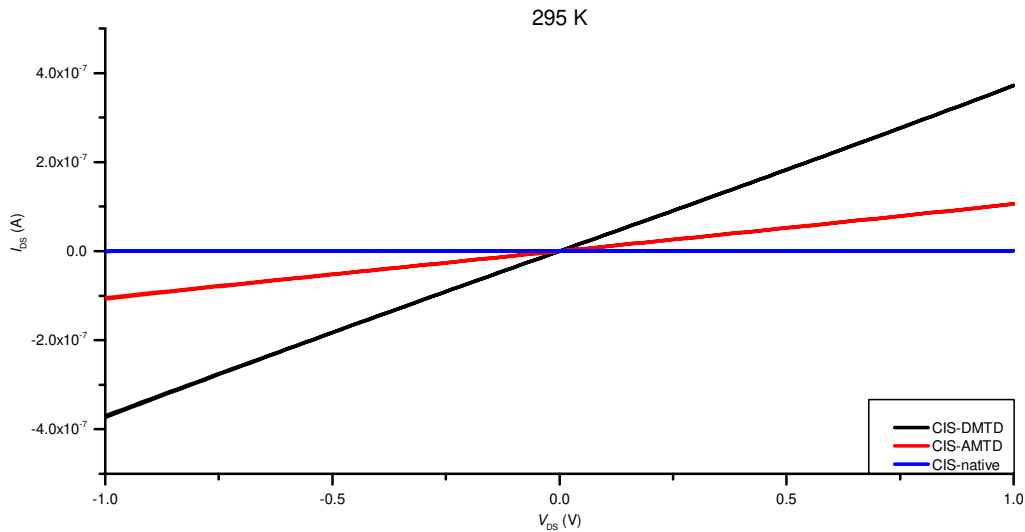
**Tabelle 4.3.:** Mittlere Abstände der CIS-Nanokristalle innerhalb der Filme.

Material	SAXS ( <i>center-to-center-distance</i> ) / nm	TEM (Vermessung der FFT) / nm
CIS-native	6.0	15.1 $\pm$ 0.1
CIS-AMTD	5.9	15.1 $\pm$ 0.2
CIS-DMTD	5.4	15.0 $\pm$ 0.1

ge der Partikel wiederfinden, auch wenn der Wert vergleichsweise groß ist. Außerdem zeigt es, dass hierbei keine gravierenden Unterschiede in den Abständen der Proben nachzuweisen sind. Dies kann allerdings auch daran liegen, dass nur eine Monolage von Kristallen betrachtet wird, in der die Kristalle nicht in drei Dimensionen mit anderen wechselwirken und ähnlich wie bei SAXS auf der langen Seite liegen.

**Abbildung 4.12.:** TEM-Aufnahmen (oben) und entsprechende FFT (unten) von a,d) CIS-native, b,e) CIS-AMTD und c,f) CIS-DMTD.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass sich die Moleküllänge der beiden verknüpfenden Liganden nicht signifikant unterscheidet, sodass die Mittenabstände (SAXS)



**Abbildung 4.13.:** Strom-Spannungs-Kennlinien von CIS-native (blau), -AMTD (rot) und -DMTD (schwarz) bei 295 K.

der verschiedenen Materialien eher als ein Grad der chemischen Verknüpfung zu sehen sind: Je geringer der Abstand ist, desto mehr Kristalle sind im Mittel miteinander verbunden. Das Molekül DMTD wirkt hier effektiver als AMTD.

## 4.2. Transporteigenschaften von funktionalisierten CIS-Filmen

### 4.2.1. Transporteigenschaften bei Raumtemperatur

Abb. 4.13 zeigt die Strom-Spannungs-Kennlinien ( $I$ - $V$ -Charakteristik) der drei Materialkombinationen CIS-native, -AMTD und -DMTD. Der Verlauf ist bei Raumtemperatur punktsymmetrisch und linear bei allen drei Proben. Deutlich wird, dass bei den Proben CIS-DMTD und -AMTD mehr Strom fließt als bei dem nativen Material. Dies zeigt sich auch anhand der Leitfähigkeiten von  $4.7 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  als CIS-native,  $8.0 \cdot 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  als CIS-AMTD und  $4.3 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  als CIS-DMTD, die wie in Abschnitt 3.4.1 beschrieben ermittelt wurden. Diese Leitfähigkeiten liegen eine Größenordnung unter der für einen makroskopischen Einkristall  $\text{CuInSe}_2$  ( $1.5 \cdot 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ )<sup>[13]</sup>, aber in der selben Größenordnung wie ein polykristalliner Film aus  $\text{CuInSe}_2$  (ähnlicher Stöchiometrie) mit Korngrenzen ( $1.6 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ )<sup>[76]</sup>.

Aufgrund der Substrat- bzw. der Elektrodengeometrie (gezeigt in 2.6) ist es neben den Strom-Spannungs-Kurven mithilfe der *Gate*-Elektrode möglich, auch feldabhängige Messungen durchzuführen. Die Transferkennlinien sind in Abb. 4.14 gezeigt, aus denen Feldeffektmobilitäten  $\mu_{FET}$  für CIS-native von  $9.4 \cdot 10^{-5}$ , -AMTD  $1.2 \cdot 10^{-2}$  und -DMTD  $2.1 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  extrahiert werden können. In der Abbildung ist der Stromfluss zwischen der *Source*- und *Drain*-Elektrode bei einer konstanten Spannung (1 V) und variierender Spannung an der *Gate*-Elektrode zu sehen. Die Kennlinien aller Materialkombinationen zeigen keinen idealen Verlauf für Transistoren, der Strom ist zwischen  $\pm 40$  V Spannung nicht weit modulierbar, was sich an der Differenz des minimalen und maximalen Stromflusses (an der *y*-Achse) erkennen lässt. Außerdem schaltet bei keiner der Materialien der Transistor ab, der Stromfluss fällt demnach nicht in Abhängigkeit von der *Gate*-Spannung auf 0 A ab. Insgesamt zeigt sich auch hier bei den Kombinationen CIS-AMTD und -DMTD ein höherer Strom im Vergleich zu CIS-native. Dies ist jedoch nicht unerwartet. Wie bereits gezeigt, ist die Leitfähigkeit im dem Film ohne Modulation durch angelegte *Gate*-Spannung bei den beiden genannten Materialien ebenfalls erhöht. Es ist jedoch wichtig zu vermerken, dass der Stromfluss jeweils bei negativen *Gate*-Spannungen größer ist, was auf *p*-typischen Transport schließen lässt. Es bedeutet, dass Löcher die Majoritätsladungsträger ausmachen. Dieses Phänomen tritt auch beim nativen Material auf, sodass an dieser Stelle kurz erläutert werden soll, wodurch der Effekt entsteht.

Die Abweichung von der Molekularität  $\Delta m = [Cu/In] - 1$  und die Nichtstöchiometrie  $\Delta s = [2Se/(1Cu + 3In)] - 1$ , die jeweils mit den Atomprozent von EDX-Messungen berechnet werden, können Hinweise auf die Majoritätsladungsträger im Material geben. Die in Abschnitt 4.1 bereits vorgestellten CIS-Nanokristalle zeigen in EDX-Analysen eine Zusammensetzung arm an Kupfer und reich an Indium (22.6 At.% Cu, 24.9 At.% In) in Verbindung mit überschüssigem Selen (52.3 At.% Se).

In der Literatur wird der Fall von  $\Delta m < 0.08$  und  $\Delta s < 0.06$  als *p*-typisches Material beschrieben, wenn die Nichtstöchiometrie  $\Delta s$  positiv ist, also eher ein Elektronendefizit im Material vorherrscht. Die Molekularitätsabweichung und Nichtstöchiometrie der verwendeten CIS-Kristalle belaufen sich auf  $\Delta m = -0.01$  und  $\Delta s = 0.08$ , sodass  $\Delta s$  aufgrund des Selenreichtums zwar etwas größer als 0.06 ist, aber immer noch im Bereich eines Elektronendefizits liegt.<sup>[8]</sup> Bei einer positiven Nichtstöchiometrie ist es wahrscheinlich, dass Metallfehlstellen und ein Überschuss an Selen zu einem *p*-typischen Verhalten des Materials führen.<sup>[77]</sup> Diese Aussage wird durch Ergebnisse von *first-principle* Studien untermalt, bei denen die Bildungsenergien von Fehl-

stellen, *antisite*- und Komplex-Defekten in Abhängigkeit vom CIS-Phasendiagramm berechnet wurden. Hier zeigt sich, dass es bei leichter Kupferarmut und einem Selenüberschuss Kupferfehlstellen ( $V_{Cu}$ ) eine relativ geringe und Indiumfehlstellen ( $V_{In}$ ) eine etwas größere Bildungsenergie aufweisen. Zusätzlich gibt es eine Tendenz zur Bildung von  $Cu_{In}$  *antisite*-Defekten, bei denen ein Kupferatom den Gitterplatz von Indium einnimmt, und Komplex-Defekten  $Cu_{In} + In_{Cu}$ . Insgesamt scheint jedoch die Fehlstellenbildung durch den Überschuss an Selen im Kristall zu überwiegen und das *p*-typische Verhalten zu erklären.<sup>[8,78,79]</sup>

Der Effekt von *antisite*-Defekten auf Ladungstransport wurde bereits für Molybdändisulfid beschrieben: Die *antisite*-Defekte wirken als intensive Streuzentren für Ladungsträger und induzieren so lokalisierte Störungen beim Transport, was wiederum die Leitfähigkeit und Mobilität der Ladungsträger senkt.<sup>[80]</sup>

**Tabelle 4.4.:** Leitfähigkeiten und Feldeffektmobilitäten bei Raumtemperatur.

Material	Leitfähigkeit $\sigma$ / $S\text{ cm}^{-1}$	Mobilität $\mu$ / $\text{cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$
CIS-native	$4.7 \cdot 10^{-5}$	$9.4 \cdot 10^{-5}$
CIS-AMTD	$8.0 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$
CIS-DMTD	$4.3 \cdot 10^{-2}$	$2.1 \cdot 10^{-2}$

Zusammenfassend zeigt Tab. 4.4 die einzelnen Werte für die Leitfähigkeit  $\sigma$  und die Feldeffektmobilität  $\mu_{FET}$ . Die Trends im Vergleich der verschiedenen Materialien sind auffällig und bei beiden Größen gleich: Die höchsten Werte weist jeweils die Materialkombination CIS-DMTD auf und -AMTD setzt sich noch signifikant vom nativen Material ab. Dies zeigt, dass beide verknüpfenden Liganden einen deutlichen Effekt auf den Transport in CIS-Nanokristallfilmen haben: Sie steigern die Leitfähigkeit um bis zu drei Größenordnungen und die Mobilität um zwei (CIS-DMTD).

#### 4.2.2. Transporteigenschaften zwischen 10 K und Raumtemperatur

Die bisherigen Ergebnisse zeigen, dass eine Funktionalisierung mit den beiden verknüpfenden Liganden den Ladungstransport durch einen Nanokristallfilm erleichtert und dadurch eine erhöhte Leitfähigkeit messbar ist. Dieser erleichterte Transport tritt auch, wie in Abschnitt 4.1.4 erläutert, unabhängig vom interpartikulären Abstand der Nanokristalle auf. Um nun Rückschlüsse auf den zugrunde liegenden

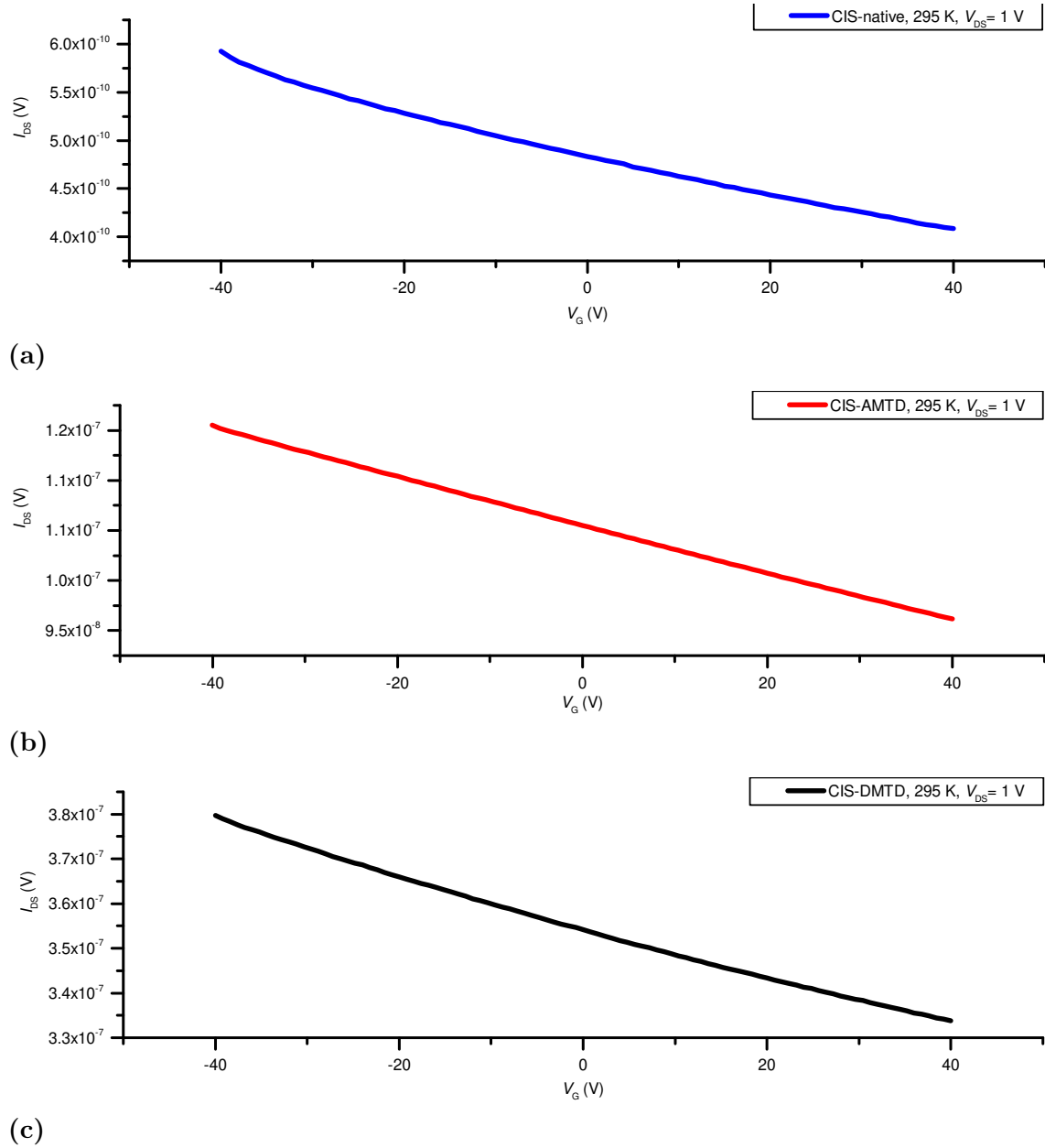


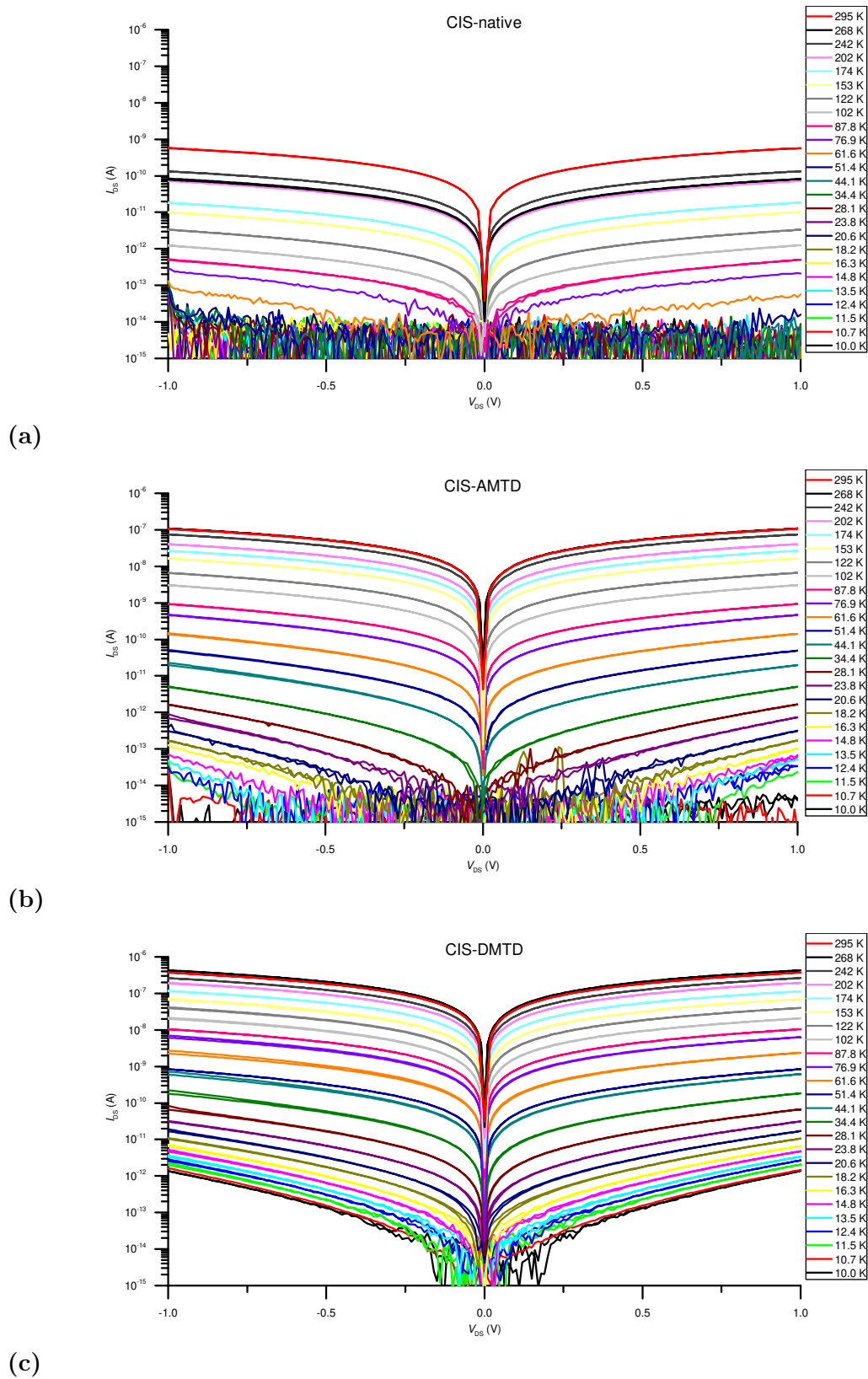
Abbildung 4.14.: Transferkennlinien ( $I_{DS}$  gegen  $I_G$ ) der Filme (a) CIS-native (blau), (b) CIS-AMTD (rot) und (c) CIS-DMTD (schwarz).

---

Transportmechanismus ziehen zu können, wurde die Leitfähigkeit der drei Materialien abhängig von der Temperatur gemessen und wird nachfolgend diskutiert.

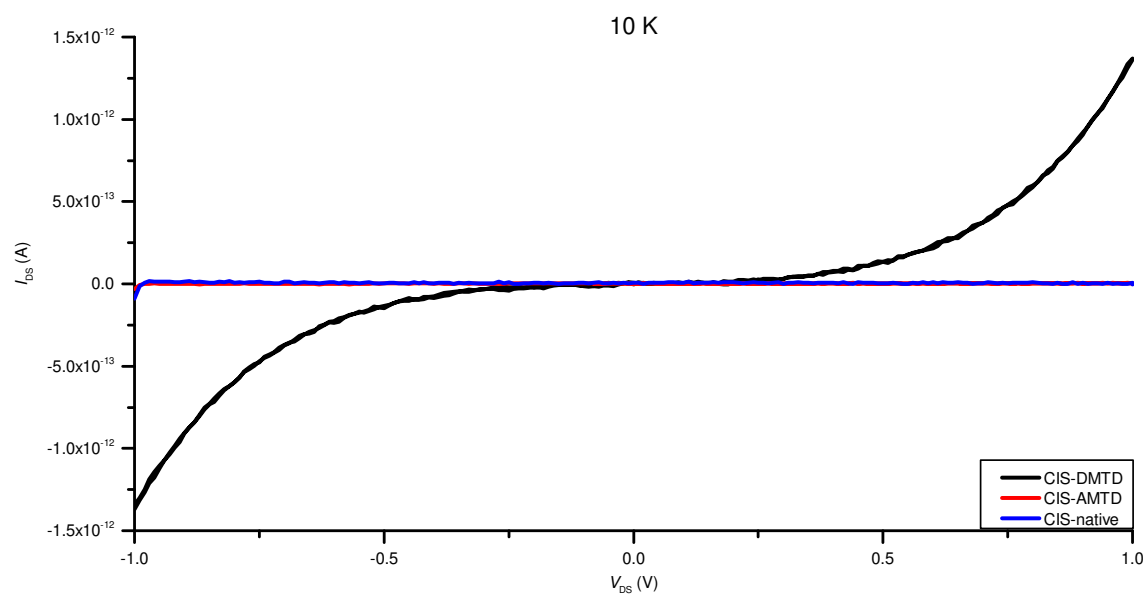
Abb. 4.15 zeigt die Strom-Spannungs-Charakteristiken der drei Materialien auf der logarithmischen Skala zwischen 10.0 und 295 K. Die Skalen sind auf allen Achsen gleich gesetzt, sodass erstens deutlich wird, dass es sich bei allen drei Transportprozessen um thermisch aktivierte halten muss: Der fließende Strom steigt mit der herrschenden Temperatur an, ist also direkt abhängig von ihr. Zweitens zeigt sich, dass die Hybridmaterialien CIS-AMTD und -DMTD beide deutlich höhere maximale Ströme aufweisen als CIS-native ( $10^{-6}$  A vs.  $10^{-9}$  A). Und drittens weist besonders CIS-DMTD schon bei niedrigen Temperaturen einen fließenden Strom im messbaren Bereich (bis  $10^{-14}$  A) auf. Diese spezifische Beobachtung hat eine gravierende Bedeutung: Schon 10.0 K sind ausreichend, um bei einer angelegten Spannung Ladungsträger in CIS-DMTD zu transportieren. Der Eintrag an thermischer Energie ist bei 10.0 K noch nicht sehr groß (0.86 meV) und doch ist dies für einen Ladungsträgertransport hinreichend. Bei den beiden anderen Materialien lassen sich diese Aussagen nicht treffen und somit auch nicht vergleichen. Aufgrund der Limitierung durch das Messgerät ist nicht zu unterscheiden, ob kein Strom fließt, oder ob er zu gering ist, um ihn zu messen.

Abb. 4.16 und 4.17 zeigen erneut  $I$ - $V$ -Kurven der drei Materialien auf linearer Skala bei 10.0, 102, 202 und 295 K. Anhand des Kurvenverlaufs bei 10.0 K wird hier erneut deutlich, dass ausschließlich bei CIS-DMTD messbarer Strom fließt. Davon abgesehen ist die Form der Kurven interessant, da erst Abb. 4.17 (b) (295 K) einen komplett linearen Verlauf (bei höheren Spannungen) bei allen Materialien zeigt.

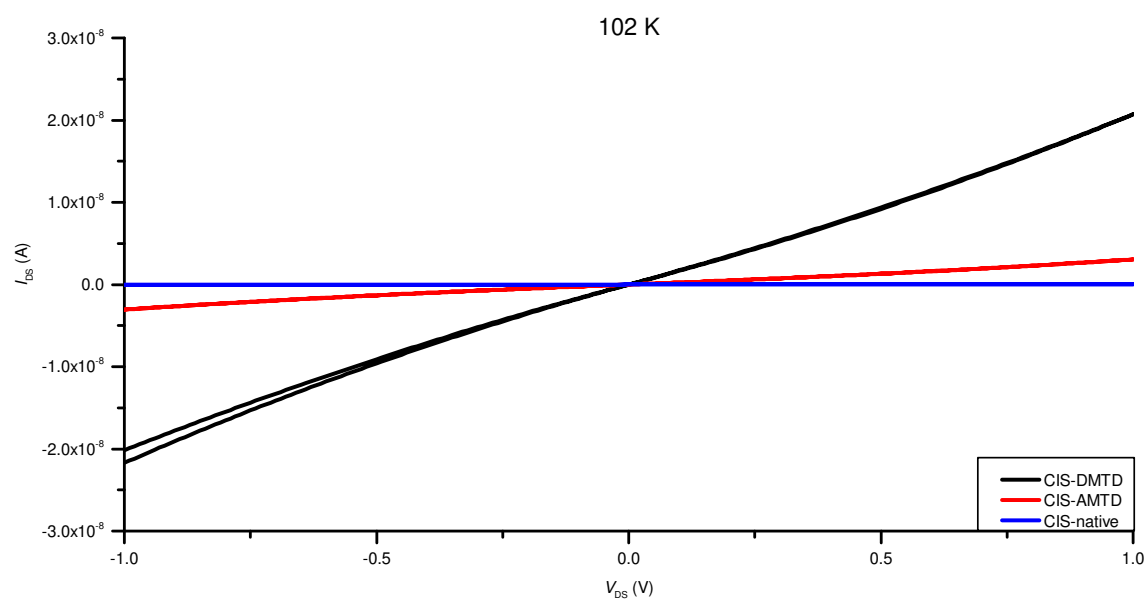


**Abbildung 4.15.:** Halblogarithmische Strom-Spannungs-Kennlinien von (a) CIS-native, (b) CIS-AMTD und (c) CIS-DMTD zwischen 10.0 K und 295 K bei gleichen Skalen.



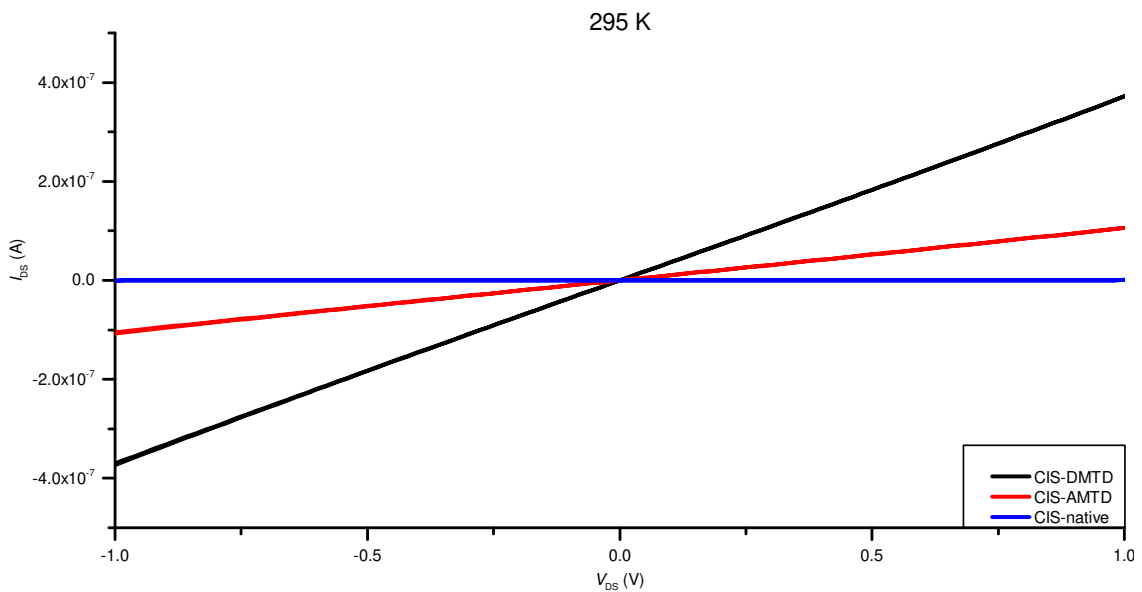
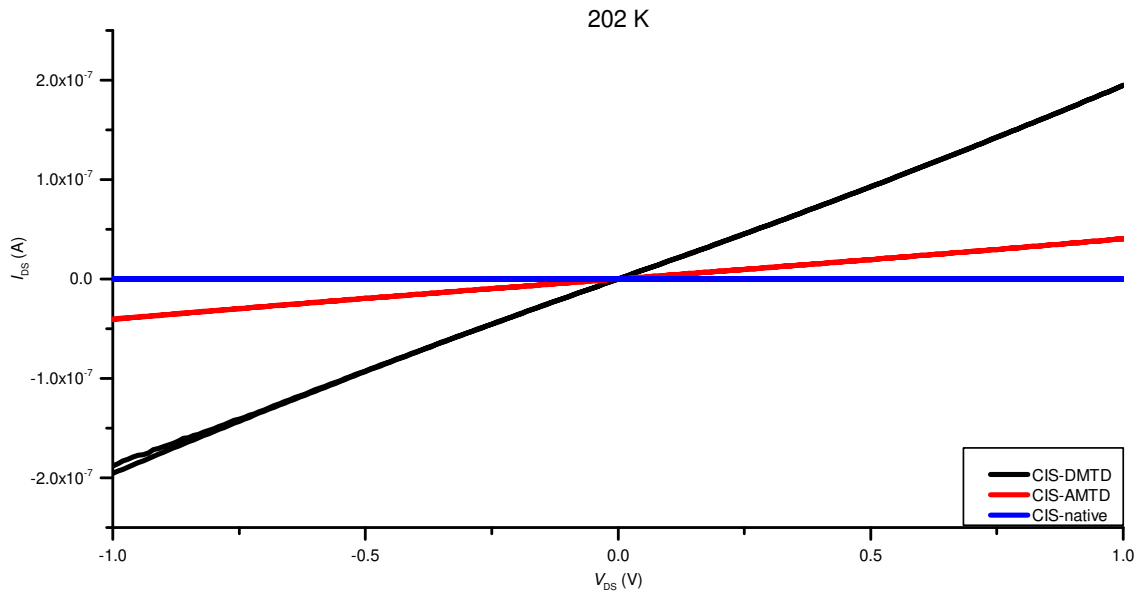


(a)



(b)

**Abbildung 4.16.:** Lineare Strom-Spannungs-Kennlinien von CIS-native (blau) - AMTD (rot) und -DMTD (schwarz) bei (a) 10.0 K und (b) 102 K.



**Abbildung 4.17.:** Lineare Strom-Spannungs-Kennlinien von CIS-native (blau) - AMTD (rot) und -DMTD (schwarz) bei (a) 202 K und (b) 295 K.

Um nun den Transportmechanismus ermitteln zu können, wurde aus jeder dieser  $I$ - $V$ -Kurven eine Leitfähigkeit des jeweiligen Materials bei der entsprechenden Temperatur (10.0 - 295 K) bestimmt. Wie die Abb. 4.15 bereits gezeigt hat, muss es sich um einen thermisch aktivierten Prozess bei allen drei Kombinationen handeln, sodass allgemein gilt:

$$\begin{aligned}\sigma(T) &= \sigma_0 \exp \left[ - \left( \frac{T_0}{T} \right)^\nu \right] \\ \ln(\sigma(T)) &= \ln \sigma_0 - T_0^\nu \frac{1}{T^\nu}\end{aligned}\tag{4.1}$$

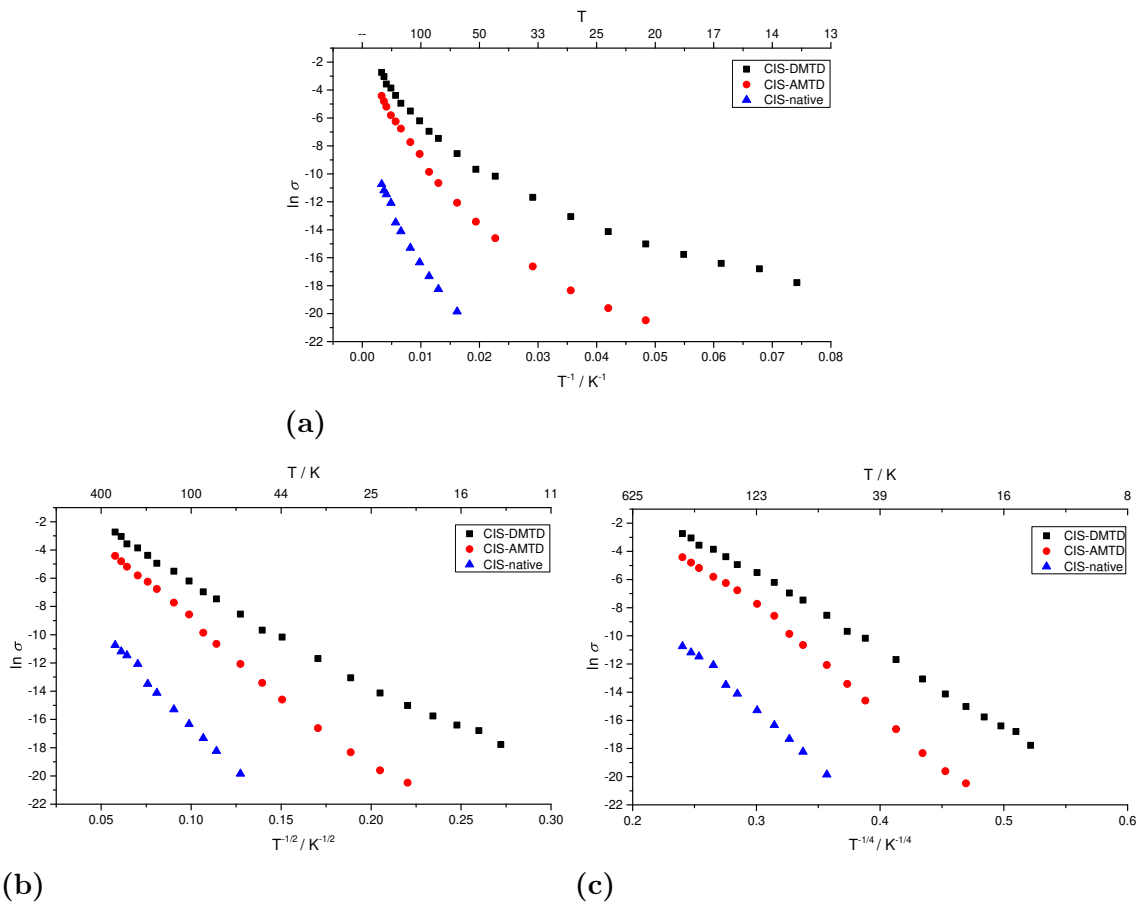
In Gl. 4.1 enthalten sind ein Vorfaktor  $\sigma_0$ , die charakteristische Temperatur  $T_0$  und ein exponentieller Faktor  $\nu$ , der den dominanten Transportmechanismus definiert.<sup>[48,81]</sup>

Bei einem konstanten interpartikulären Abstand und bei ausreichend hohen Temperaturen tritt *Hopping* von Ladungsträgern von einem Nanokristall zum benachbarten auf. Aus diesem Grund wird dieser Transportmechanismus im Englischen auch *nearest neighbor hopping* (NNH) genannt. Ist dieser Mechanismus im analysierten Material dominant, zeigt sich bei der Auftragung  $\ln \sigma$  gegen  $T^{-1}$  ein linearer Zusammenhang, wie in Gl. 4.1 erläutert. Hier gilt dann  $\nu = 1$  und dies entspricht einem typischen Verlauf nach Arrhenius. Bei tieferen Temperaturen oder höherer Unordnung im System tritt *Hopping* nicht mehr zwischen benachbarten Kristallen, sondern bevorzugt zwischen energetisch gleichen Zuständen, die dann auch weiter voneinander entfernt sein können. Dies nennt sich *variable range hopping* (VRH)<sup>[81]</sup> und findet in lokalisierten Zuständen der Kristalle um das Fermi-Niveau ( $E_F$ ) statt. Somit bestimmt die Zustandsdichte (DOS) in der Nähe des Fermi-Niveaus die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit des jeweiligen Materials.

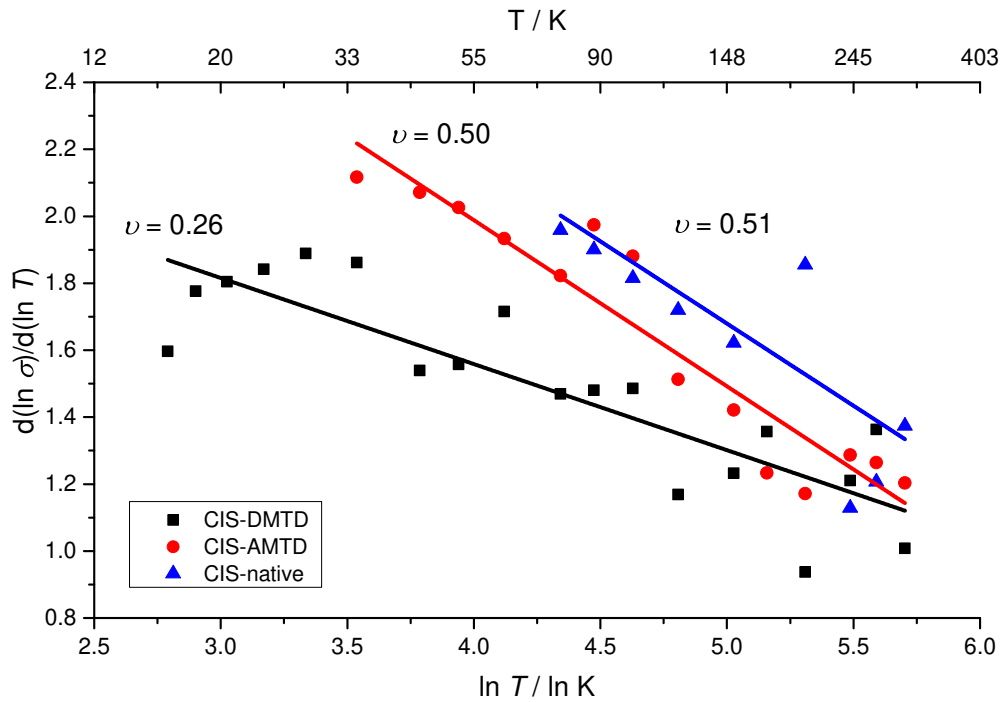
In Abhängigkeit von dieser Zustandsdichte, kann zusätzlich zwischen zwei verschiedenen Fällen von *variable range hopping* unterschieden werden: dem Mott- (M-VRH)<sup>[55]</sup> und Efros-Shklovskii *variable range hopping* (ES-VRH)<sup>[52]</sup>. Mott's Theorie basiert darauf, dass die Zustandsdichte am Fermi-Niveau konstant ist. Ist dies der Fall, zeichnet sich die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit bei einem zweidimensionalen durch  $\nu = 1/3$  und dreidimensionalen Transport durch  $\nu = 1/4$  aus. Herrscht in einem System eine höhere Unordnung oder es ist einer tieferen Temperatur ausgesetzt, ist es möglich, dass die Besetzung der Zustände am Fermi-Niveau stärker variiert oder sogar einzelne Zustände nicht mehr besetzt werden. In dem Fall folgt die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit  $\nu = 1/2$  und es handelt sich um ES-VRH.<sup>[30]</sup>

Nun ist zu beachten, dass die Koeffizienten im Zahlenwert keine großen Unterschiede voneinander zeigen (0.25, 0.33 und 0.5). Somit ist allein durch die Auftragung

der Leitfähigkeit  $\sigma$  gegen  $T^{-\nu}$  nicht unmittelbar erkennbar, welcher Transportmechanismus bei welchem Material der dominante ist. Dies soll Abb. 4.18 verdeutlichen: In Abb. 4.18 (a) ist der typische Arrhenius-Plot der drei Materialien gezeigt. Hier könnte nur bei CIS-native gesagt werden, dass eine nahezu lineare Abhängigkeit erkennbar ist, beide anderen Kurvenverläufe weisen eine deutliche Krümmung auf. Die Abb. 4.18 (b) und (c) öffnen beide einen sehr großen Interpretationsspielraum und lassen keine präzise Differenzierung zu. Mit der Methode von Zabrodskii und Zinov'eva ist es jedoch möglich, die Koeffizienten der einzelnen Materialien direkt zu bestimmen.<sup>[82]</sup> Wird in Gl. 4.2 die erste Zeile als Annahme getroffen, kann der *Hopping*-Koeffizient  $\nu$  aus der Steigung des doppelt-logarithmische Plots von  $(d \ln \sigma)/(d \ln T)$  gegen  $T$  direkt abgeleitet werden.<sup>[48,82,83]</sup>



**Abbildung 4.18.:** Halblogarithmische Auftragungen der Leitfähigkeit  $\sigma$  gegen (a)  $T^{-1}$ , (b)  $T^{-1/2}$  und (c)  $T^{-1/4}$  von CIS-native (blau), -AMTD (rot) und -DMTD (schwarz).



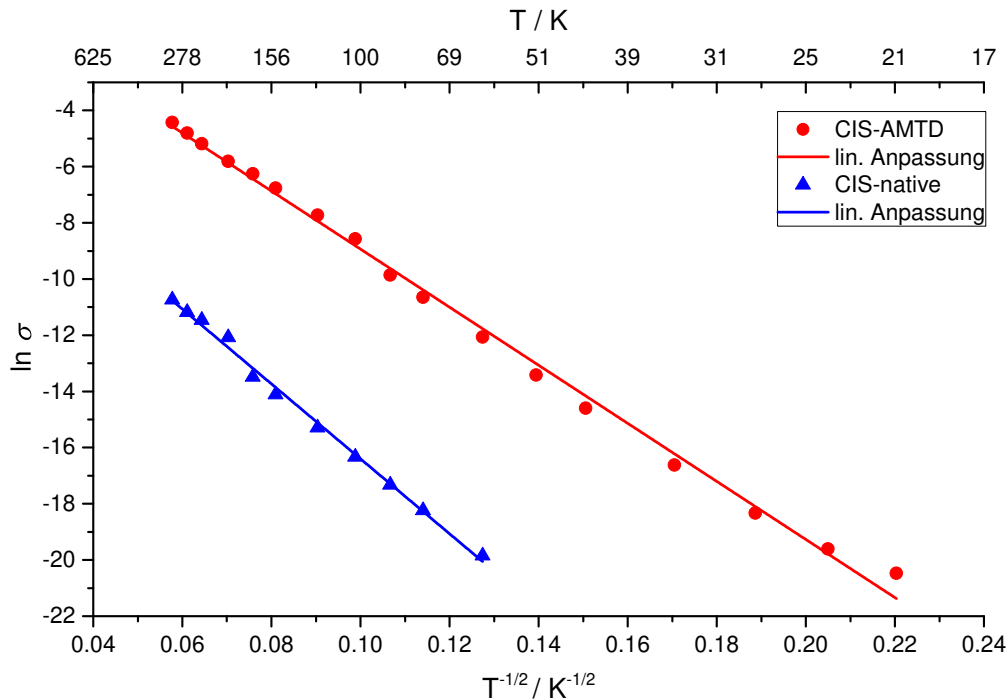
**Abbildung 4.19.:** Doppelt-logarithmische Auftragung von  $(d \ln \sigma)/(d \ln T)$  gegen  $T$  von CIS-native (blau), -AMTD (rot) und -DMTD (schwarz).

$$\frac{d \ln \sigma}{d \ln T} = \nu \left( \frac{T_0}{T} \right)^\nu \quad (4.2)$$

$$\ln \left[ \frac{d \ln \sigma}{d \ln T} \right] = \ln(\nu T_0^\nu) - \nu \ln(T)$$

Abb. 4.19 zeigt die doppelt-logarithmischen Auftragungen von  $d(\ln \sigma)/d(\ln T)$  gegen  $T$  von allen drei Materialien. Erkennbar ist, dass vor allem das Material CIS-DMTD eine hohe Streuung der Messwerte um den linearen Verlauf aufweist. Dieses Verhalten ist aus der Literatur bekannt und zeigt sich bei ebenfalls bei anderen Materialien, sodass es nicht weiter kritisch betrachtet wird.<sup>[39,48]</sup> Die Steigung der linearen Anpassung aller Werte führt zu den in Abb. 4.19 eingezeichneten *Hopping*-Koeffizienten  $\nu$ .

Mithilfe dieser direkten und selbst-konsistenten Bestimmung der Koeffizienten wird die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit bei dem jeweiligen Material deutlich und somit auch der jeweils dominante Transportprozess der Ladungsträger. Sie zeigt bei den Materialien CIS-native (blau) und -AMTD (rot) einen Koeffizienten von

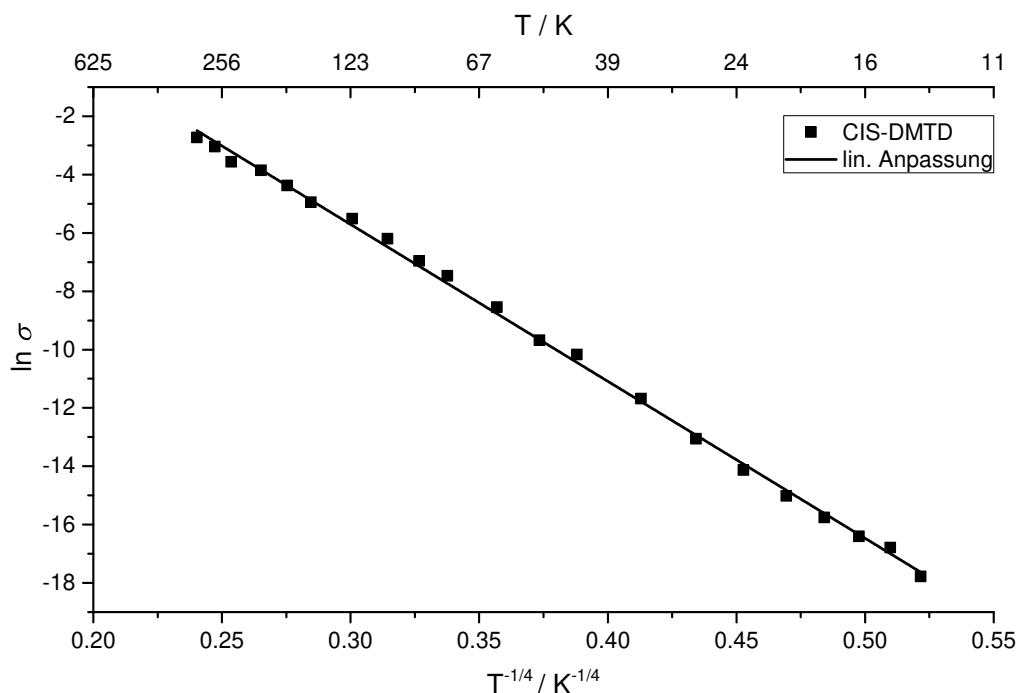


**Abbildung 4.20.:** Halblogarithmische Auftrugungen der Leitfähigkeit  $\sigma$  gegen  $T^{-1/2}$  von CIS-native (blau) und -AMTD (rot).

$\nu = 1/2$  hingegen zeigt sich bei CIS-DMTD (schwarz)  $\nu = 1/4$ .

Im Fall von  $\nu = 1/2$  handelt es sich, wie vorher bereits beschrieben, um das Efros-Shklovskii *variable range hopping*, welches bei CIS-native und -AMTD dominant ist. Die entsprechenden Auftrugungen der Leitfähigkeit  $\sigma$  gegen  $T^{-1/2}$  gemeinsam mit linearen Anpassungen sind in Abb. 4.20 gezeigt. Das Material CIS-DMTD zeigt hingegen  $\nu = 1/4$ , demnach einen Mott-VRH als dominanten Transportmechanismus mit einer linearen Abhängigkeit der Leitfähigkeit  $\sigma$  gegen  $T^{-1/4}$ , erkennbar in Abb. 4.21.

Es wird nun deutlich, dass der Transportmechanismus in allen drei Materialkompositionen ein thermisch aktiviertes *variable range hopping* ist, aber dass es sich in Abhängigkeit vom verwendeten *Linker* in der Art unterscheidet: M- oder ES-VRH. Das VRH-Mechanismus nach Mott bei dem Material CIS-DMTD spricht dafür, dass die Zustandsdichte am Fermi-Niveau konstant ist, was den entscheidenden Unterschied zu den beiden anderen Materialien ausmacht. Dies zeigt, wie wichtig das Zusammenspiel zwischen einerseits chemischer Bindung der *Linker* und Oberfläche der Nanokristalle und andererseits elektronischer Anpassung beider organischen und anorganischen Komponenten ist. Es wurde bereits in Abschnitt 4.1



**Abbildung 4.21.:** Halblogarithmische Auftragung der Leitfähigkeit  $\sigma$  gegen  $T^{-1/4}$  von CIS-DMTD (schwarz).

herausgestellt, dass das Molekül DMTD in der Lage ist, insgesamt mehr Nanokristalle miteinander zu vernetzen, der *Linker* ist also chemisch effektiver als AMTD. DMTD verknüpft statistisch häufiger zwei Nanokristallen, wodurch eine konstante Zustandsdichte am Fermi-Level zur Verfügung gestellt wird und sich wiederum der Mott-VRH-spezifische Verlauf der Temperaturabhängigkeit zeigt. Gleichzeitig sorgt der *Linker* so für eine erhöhte Anzahl an Perkolationswegen, was zu einer höheren *Hopping*-Wahrscheinlichkeit führt und so die stets höhere Leitfähigkeit dieses kombinierten Materials erklärt.

Das Molekül AMTD hat nicht den gleichen Effekt: Die Funktionalisierung mit dem *Linker* führt zwar zu einer deutlichen Steigerung der Leitfähigkeit im Vergleich zu CIS-native, weist aber den gleichen ES-VRH-Mechanismus auf. Dies sagt primär aus, dass die Zustandsdichte am Fermi-Niveau nicht konstant ist. Da die Leitfähigkeit jedoch verhältnismäßig hoch ist, müssen die Kristalle ausreichend oft miteinander verbunden sein, um eine entsprechende Leitfähigkeit über die Gesamtheit des Films zu sichern. Die elektronische Anpassung der Grenzorbitale der CIS-Nanokristalle und der *Linker* spielt hier die entscheidende Rolle: Die Aminogruppe des AMTD, welche anstatt eines Thioketons wie beim DMTD an das Molekül gebunden ist,

weist ein geringeres Oxidationspotential auf, sodass es eine größere Energiedifferenz zwischen dem angeregten Zustand des Loches in CIS und dem HOMO des *Linkers* aufweist.

Diese Energiedifferenz ist im klassischen Arrhenius-typischen Verhalten (NNH) als Aktivierungsenergie zu betrachten, in diesem Fall jedoch nicht komplett äquivalent. Nach Gl. 4.1 ist die sogenannte charakteristische Temperatur  $T_0$  ebenfalls aus den halblogarithmischen Auftragungen der Leitfähigkeit  $\sigma$  gegen  $T^{-1/2}$  in Abb. 4.20 und 4.21 durch die Steigung der Graphen zu ermitteln, was anhand Gl. 4.3 nachvollzogen werden kann.

$$\begin{aligned}\sigma(T) &= \sigma_0 \exp \left[ - \left( \frac{T_0}{T} \right)^\nu \right] \\ \ln(\sigma(T)) &= \ln \sigma_0 - T_0^\nu \frac{1}{T^\nu}\end{aligned}\tag{4.3}$$

Mithilfe der Geradengleichung  $y = m \cdot x + b$  ergibt sich mit  $m$  als Steigung der Geraden für die charakteristischen Temperaturen  $T_0 = -m^{1/\nu}$ . Da  $T_0 \equiv T_{ES}$  oder  $T_0 \equiv T_M$ , ergibt sich aus den Steigungen der jeweiligen Auftragungen  $T_{ES}(\text{CIS-native}) = 2.13 \cdot 10^4 \text{ K}$ ,  $T_{ES}(\text{CIS-AMTD}) = 1.15 \cdot 10^4 \text{ K}$ , und  $T_M(\text{CIS-DMTD}) = 5.43 \cdot 10^6 \text{ K}$ .

Die Gl. 4.4 und 4.5 zeigen, dass entsprechend des jeweiligen *Hopping*-Mechanismus' die charakteristischen Temperaturen durch verschiedene Faktoren beeinflusst werden.

$$T_0 \equiv T_{ES} = \frac{2.8e^2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0k_B\xi}\tag{4.4}$$

$$T_0 \equiv T_M = \frac{18}{k_B N(E_F)\xi^3}\tag{4.5}$$

Beim ES-VRH wird davon ausgegangen, dass bei nicht konstanter, verringerter oder sogar fehlender Zustandsdichte die Coulomb-Energie aufgebracht werden muss, um die dadurch entstandene (Coulomb-) Lücke von einem Ladungsträger beim *Hopping* zu überwinden. Entsprechend des Coulomb-Gesetzes fließt die Permittivität des Vakuums  $\epsilon_0$  und relative Permittivität des Materials  $\epsilon_r$  mit als Faktoren in die Gleichung ein. Zusätzlich nehmen die Elementarladung  $e$ , die Boltzmann-Konstante  $k_B$



und die sogenannte Lokalisationslänge  $\xi$  Einfluss auf die charakteristische Temperatur  $T_{ES}$ . Beim M-VRH hingegen dominieren die konstante Zustandsdichte  $N(E_F)$ , ebenfalls die Boltzmann-Konstante  $k_B$  und die Lokalisationslänge  $\xi$  die charakteristische Temperatur  $T_M$ .

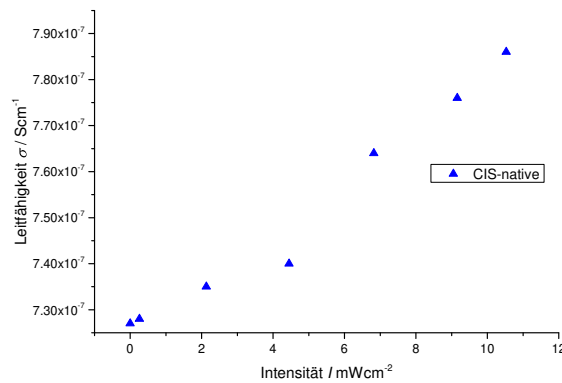
Die charakteristische Temperatur ist umgekehrt proportional zur Lokalisationslänge und diese kann als ein Maß für Unordnung im jeweiligen Material betrachtet werden: Je größer sie ist, desto höher ist die Ordnung im Material. Beim Vergleich des nativen Materials mit CIS-AMTD zeigt sich, dass die Ordnung demnach höher in CIS-AMTD sein muss. Da jedoch unterschiedliche Faktoren die charakteristischen Temperaturen bei den verschiedenen Transportmechanismen beeinflussen, sind  $T_M$  und  $T_{ES}$  nicht untereinander vergleichbar. Somit können die charakteristischen Temperaturen  $T_{ES}$  nur miteinander verglichen werden,  $T_M$  steht jedoch in keiner Relation.<sup>[48]</sup>

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass die *Hopping*-Wahrscheinlichkeit stark von der Häufigkeit des Auftretens verknüpfter Nanokristalle in einem Film abhängig ist. Dies spiegelt sich in einer höheren Leitfähigkeit und Feldeffektmobilität bei Raumtemperatur der DMTD-funktionalisierten Filme im Vergleich zu AMTD- oder nicht-verknüpften, nativen CIS-Kristalle. Es wurde erläutert, dass der interpartikuläre Abstand der Partikel diese *Hopping*-Wahrscheinlichkeit nicht signifikant beeinflusst, da die Moleküllängen der beiden *Linker*-Moleküle annähernd gleich sind. Die verringerte Mittenabstand von CIS-DMTD in den SAXS-Messungen steht demnach nur für ein Maß der verknüpften Partikel im Film. Außerdem wurde dargelegt, dass DMTD eine kleinere Energiedifferenz zwischen dem HOMO und dem angeregten Zustand des Loches in CIS aufweisen muss, da AMTD aufgrund der Aminogruppe ein höheres Oxidationspotential hat. Dies kombiniert mit einer größeren Häufigkeit der Verknüpfung der Partikel im Film, stellt das DMTD eine konstante Zustandsdichte um das Fermi-Niveau zum Transport zur Verfügung, was sich in dem gemessenen Mott- anstatt Efros-Shklovskii-VRH widerspiegelt.

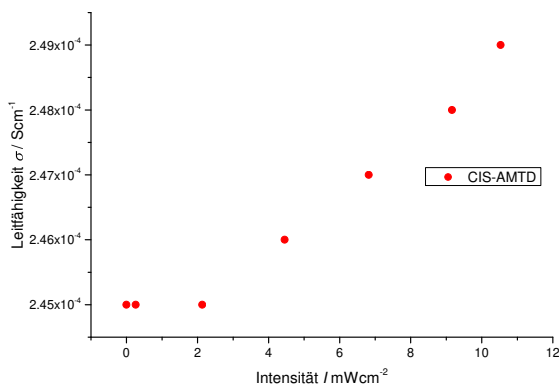
### 4.2.3. Transporteigenschaften in Abhängigkeit von optischer Anregung

Das Material Kupferindiumdiselenid wird, wie bereits in der Einleitung beschrieben, in Solarzellen genutzt. Eine Photoleitfähigkeit ist auch bei CIS-Nanokristallen bereits beobachtet worden,<sup>[65]</sup> sodass an dieser Stelle kurz auf diese Materialeigenschaft

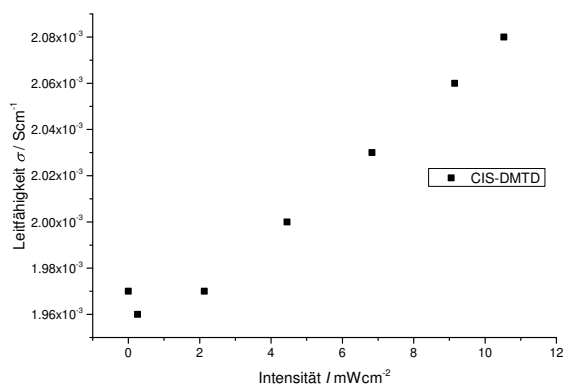
eingegangen werden soll. Bei einer typischen Leitfähigkeitsmessung bei Raumtemperatur ist kein Unterschied zwischen einem un- oder beleuchteten Zustand mithilfe einer Mikroskoplampe messbar. Unter kontrollierten Bedingungen in einer *probe station* wurden mittels eines intensitätsvariablen Lasers (627 nm) I-V-Kurven in Abhängigkeit von der eingestrahlteten Intensität des Lasers aufgenommen und so die in Abb. 4.22 gezeigten Auftragungen der Leitfähigkeit gegen die Intensität erhalten. Erkennbar ist hier in allen drei Materialien, dass die Leitfähigkeit annähernd linear mit der Beleuchtungsintensität steigt. Anhand der jeweiligen Skalen wird jedoch deutlich, dass dieser Anstieg verhältnismäßig gering ist. Es wird vermutet, dass ein großer Teil des einfallenden Laserstrahls an den zwei versiegelnden Glasscheiben der *probe station* reflektiert wird, sodass die Strahlintensität, die tatsächlich auf die Probe trifft, deutlich geringer ist und entsprechend auch zu keinen größeren Photoströmen führt.



(a)



(b)



(c)

**Abbildung 4.22.:** Lineare Auftragungen der Leitfähigkeit  $\sigma$  gegen die Intensität  $I$  von (a) CIS-native (blau), (b) -AMTD (rot) und (c) -DMTD (schwarz).

Die Tab. 4.5 zeigt wiederum, dass sich die drei verschiedenen Materialien vergleichbar, aber nicht gleich verhalten. Der  $y$ -Achsenabschnitt der Graphen spiegelt jeweils die Leitfähigkeit  $\sigma$  in  $\text{S cm}^{-1}$  ohne Beleuchtung, somit also die Dunkelleitfähigkeit wider. Anhand der jeweiligen Steigungen der Graphen ist erkennbar, dass CIS-DMTD am empfindlichsten auf eine optische Anregung reagiert. Dadurch, dass, wie bereits erwähnt, vermutlich ein Teil der Strahlintensität an den Glasscheiben der *probe station* reflektiert wird, wird auf eine weitere Interpretation der Zahlenwerte verzichtet. Eine qualitative Aussage kann jedoch getroffen werden: Es ist davon auszugehen, dass in allen drei Filmen die CIS-Kristalle gleich auf eine äußere optische Anregung reagieren, da es sich um die gleiche Charge an Nanokristallen handelt. Die Steigungen der Graphen unterscheiden sich jeweils ungefähr mit zwei Größenordnungen in absteigender Reihenfolge CIS-DMTD, -AMTD und -native. Dies muss demnach durch die jeweiligen Liganden hervorgerufen werden. Die Oberflächenzustände der CIS-Nanokristalle in CIS-DMTD sollten in erhöhter Anzahl abgesättigt sein, da mehr *Linker* an die Kristalloberflächen gebunden sind. Es werden also in allen drei Materialien die gleiche Anzahl an Ladungsträgern durch den Laser angeregt, in den verknüpften CIS-Kristallen können die Ladungsträger dann aber auch besser zur Leitfähigkeit beitragen.

**Tabelle 4.5.:** Dunkelleitfähigkeit ( $y$ -Achsenabschnitt) und Steigung einer Gerade der linearen Anpassung der Leitfähigkeiten in Abhängigkeit der eingestrahnten Laserintensität.

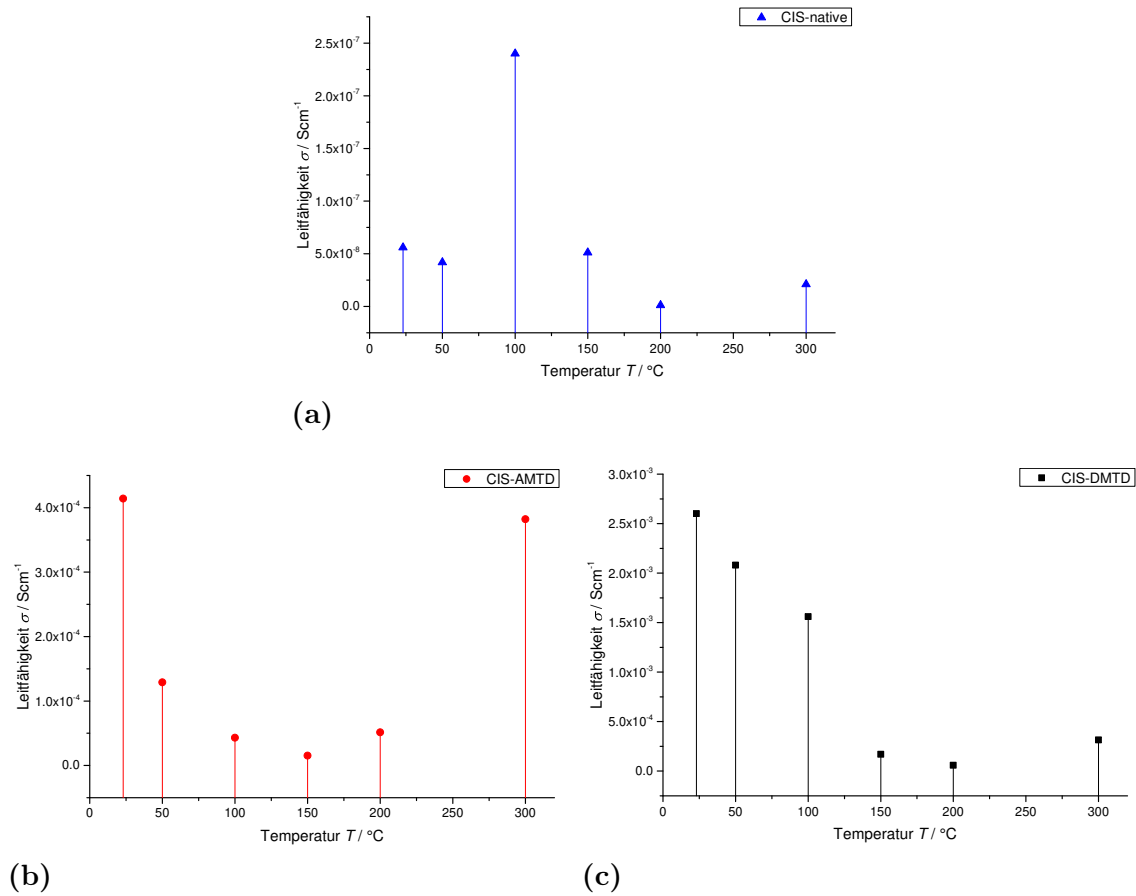
Material	Dunkelleitfähigkeit $\sigma$ / $\text{S cm}^{-1}$	Steigung / $\text{S cm mW}^{-1}$
CIS-native	$7.24 \cdot 10^{-7}$	$5.64 \cdot 10^{-9}$
CIS-AMTD	$2.44 \cdot 10^{-4}$	$4.61 \cdot 10^{-7}$
CIS-DMTD	$1.95 \cdot 10^{-3}$	$1.20 \cdot 10^{-5}$

#### 4.2.4. Transporteigenschaften getemperter Filme

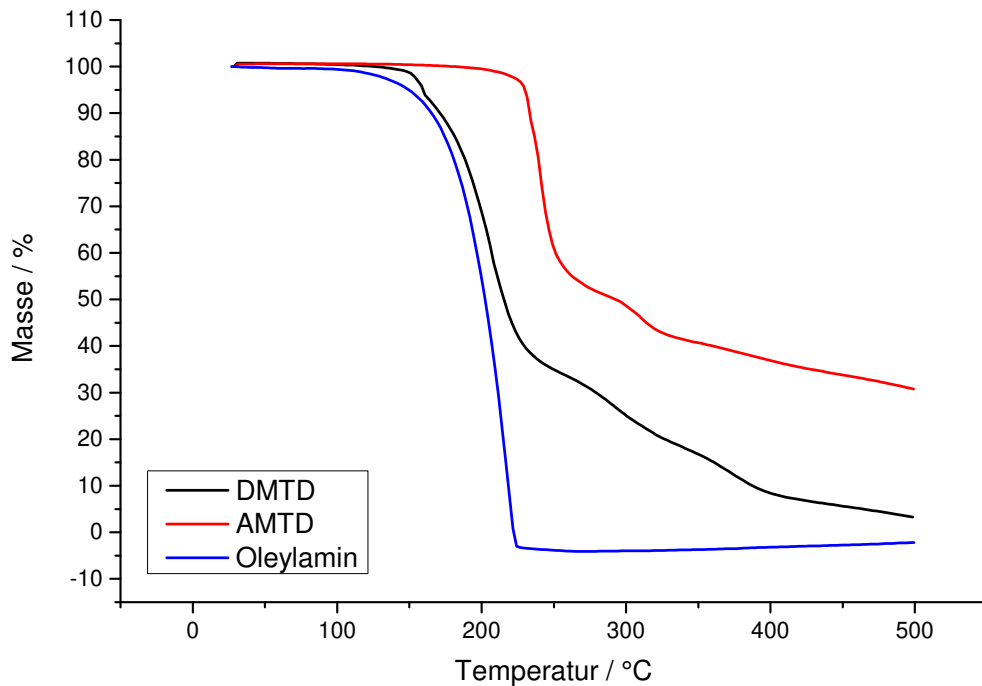
Tempern, das Erhitzen von frisch hergestellten Nanokristallfilmen, um Reste von Lösungsmittel und Feuchtigkeit aus einem Film zu entfernen, kann zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit und gegebenenfalls der Ladungsträgermobilität führen.<sup>[23]</sup> Im folgenden Abschnitt soll gezeigt werden, welchen Einfluss das Tempern auf die nativen und funktionalisierten CIS-Nanokristallschichten hat.

---

In Abb. 4.23 sind für die drei Typen von Materialien jeweils die Leitfähigkeiten bei Raumtemperatur gezeigt, nachdem die Substrate auf die entsprechende Temperatur erhitzt, für 10 min auf der Temperatur gehalten und anschließend abgekühlt wurden. Gut zu erkennen ist, dass bei allen drei Materialien die Leitfähigkeit durch das Tempern verringert wird. Thermogravimetrische Analysen in Abb. 4.24 der drei verschiedenen Liganden lassen vermuten, dass die ungebundenen Ligandmoleküle unter 300 °C gasförmig oder zersetzt werden. Hingegen wird jedoch die Leitfähigkeit nicht signifikant verringert, in allen drei Fällen ist sie selbst nach dem Erhitzen auf 300 °C um nur eine Größenordnung im Vergleich zu der unbehandelten Probe erniedrigt. Dies spricht wiederum dafür, dass die Ligandenmoleküle durch das Erhitzen die Oberfläche der Liganden nicht oder nicht im Übermaß verlassen bzw. zersetzt werden. Bei dem nativen CIS-Film wird bezüglich der Leitfähigkeiten durch das Tempern keine große Veränderung erwartet: Wie bereits in Abschnitt 4.2.2 erläutert, trägt der Ligand Oleylamin nicht zum Transport bei, sodass selbst wenn die Moleküle durch das Erhitzen die Nanokristalloberfläche verlassen oder zersetzt werden, die Leitfähigkeit nicht maßgeblich beeinflusst werden sollte. Dies ist auch zu beobachten. Bei den beiden anderen Materialhybriden sollte hingegen ein starker Unterschied erkennbar werden, wenn die Moleküle den Film verlassen. Da die Leitfähigkeit jedoch nur leicht verringert wird und bei CIS-AMTD nach dem Erhitzen auf 300 °C sogar wieder ansteigt, ist vermutlich nicht das Entfernen der Liganden von der Oberfläche hierfür verantwortlich. Die Beobachtungen lassen zunächst darauf schließen, dass die Moleküle an der Nanopartikeloberfläche deutlich stärker gebunden sein müssen als in fester oder flüssiger Reinform, wodurch sie vermutlich auch erst bei höheren Temperaturen die Nanopartikelschicht verlassen.

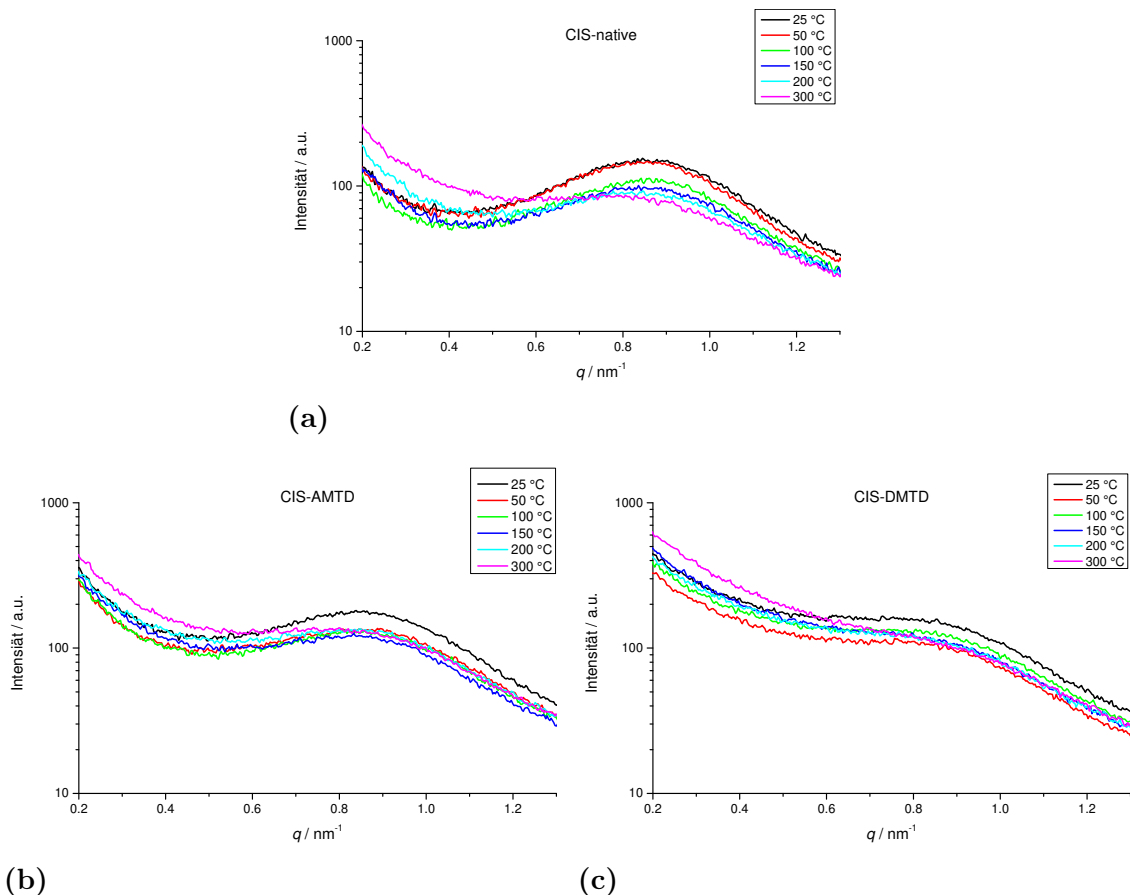


**Abbildung 4.23.:** Leitfähigkeit  $\sigma$  bei Raumtemperatur nachdem die Proben jeweils auf die angegebene Temperatur erhitzt wurde, gezeigt für (a) CIS-native (blau), (b) -AMTD (rot) und (c) -DMTD (schwarz).



**Abbildung 4.24.:** Thermogravimetrische Analysen von Oleylamin (blau), AMTD (rot) und DMTD (schwarz).

Abb. 4.25 zeigt SAXS-Streukurven der drei Materialien nach dem Erhitzen auf die jeweiligen Temperaturen (vergleichbar mit den Transportproben). Erkennbar ist ein Trend bei allen drei Materialien: Je höher die Temperatur, desto weniger ausgeprägt ist die Intensität der Streukurve. Dies bedeutet, dass die Ordnung innerhalb der Filme abnimmt. Gibt es einen Abstand, der häufig auftritt beispielsweise, weil sich die Kristalle alle gleich zueinander anordnen, dann ist dieser anhand eines schmalen Streureflexes in der SAXS-Streukurve erkennbar. Werden die Reflexe nun bei allen Materialkombinationen breiter und weniger intensiv, treten häufiger unterschiedliche Abstände auf, was wiederum für eine geringere Ordnung in den Filmen spricht. Es ist somit qualitativ auszusagen, dass je höher die Temperatur ist, zu denen die Filme erhitzt werden, desto größer ist die Unordnung im Film. Da bereits bekannt ist, dass die Liganden die Kristalloberflächen innerhalb des Films nicht verlassen, ist zu vermuten, dass Reste von Lösungsmitteln oder Feuchtigkeit aus den Filmen entweichen und dabei die Filmintegrität verändern. Dies führt dann vermutlich zu mehr mikroskopischen Rissen und strukturellen Unebenheiten, sodass die Anzahl der Perkolationswege abnimmt, was wiederum die Leitfähigkeit senkt.



**Abbildung 4.25.:** SAXS-Streukurven für (a) CIS-native, (b) -AMTD und (c) -DMTD nach dem Erhitzen auf die jeweiligen Temperaturen.

#### 4.2.5. Transporteigenschaften analysiert mithilfe von zeitaufgelöster Terahertzspektroskopie

Dieser Unterabschnitt wurde in Kooperation mit Prof. Dr. Holger Lange und Dr.-Ing. Shekhar Priyadarshi erstellt. Die Messungen und die Auswertung der Ergebnisse wurden von den Kooperationspartnern durchgeführt, die hierzu entworfene Probenpräparation wurde von Friederike E. S. Gorris vorgenommen. Die Verbindung der Ergebnisse dieser Methode mit den bisher gezeigten Erkenntnissen wurde von Frau Gorris durchgeführt. Eine gemeinsame Publikation ist in Arbeit.

Leitfähigkeitsmessungen kontaktierter Proben liefern wenige Details zu den Prozessen, die den Ladungstransport behindern. Es lässt sich beispielsweise nicht differenzieren, ob (photogenerierte) Ladungsträger eine kurze Lebensdauer besitzen

oder deren Mobilitäten eingeschränkt sind. Hier setzt die Terahertzspektroskopie an. Zeitaufgelöste Terahertzspektroskopie bezeichnet eine Materialanalysemethode für den Aufschluss von Ladungsträgerdynamiken. Die Methode ist kontaktlos und erfordert keine optische Emission des Materials wie beispielsweise Photolumineszenzspektroskopie, durch die ebenfalls Ladungsträgerdynamiken analysiert werden können. Bei der zeitaufgelösten THz-Spektroskopie werden zunächst Ladungsträger mittels eines optischen Laserpulses im Material angeregt und anschließend mit einem weiteren Puls elektromagnetischer Strahlung im Terahertz-Bereich ( $1 \text{ THz} = 1 \cdot 10^{12} \text{ Hz}$ ) bestrahlt. Das oszillierende elektrische Feld ist so niederfrequent, dass angeregte Ladungsträger zu makroskopischen Bewegungen angeregt werden können. Dies resultiert in einer messbaren Dämpfung des Pulses, aus der Rückschlüsse auf die Menge und der Mobilitäten der mobilen Ladungsträger gezogen werden können. Im zeitaufgelösten Experiment kann verfolgt werden, wie diese rekombinieren. Wird demnach zeitabhängig die Antwort eines eingestrahnten THz-Pulses als differentielle THz-Feldstärke gegen die Zeit des THz-Feldes und die zeitliche Verzögerung zwischen optischen und THz-Puls gemessen, kann daraus aufgrund der Auflösung beispielsweise zwischen der Bildung von Exzitonen oder freien Ladungsträgern unterschieden werden. Dies ermöglicht Rückschlüsse auf die Mobilität der Ladungsträger im Material.<sup>[84]</sup>

Die Abb. 4.26 (a) stellt somit das Experiment bzw. den gemessenen Datensatz für eine Probe bildhaft dar: Sie zeigt einen Konturplot des differentiellen THz-Feldes  $\Delta E_{THz}$  (Farbverlauf,  $z$ -Achse) gegen die Zeit<sup>1</sup>  $t$  ( $x$ -Achse) und die zeitliche Verzögerung<sup>2</sup>  $\tau$  zwischen dem optischen Anregungspuls des Lasers und dem darauffolgenden THz-Puls.

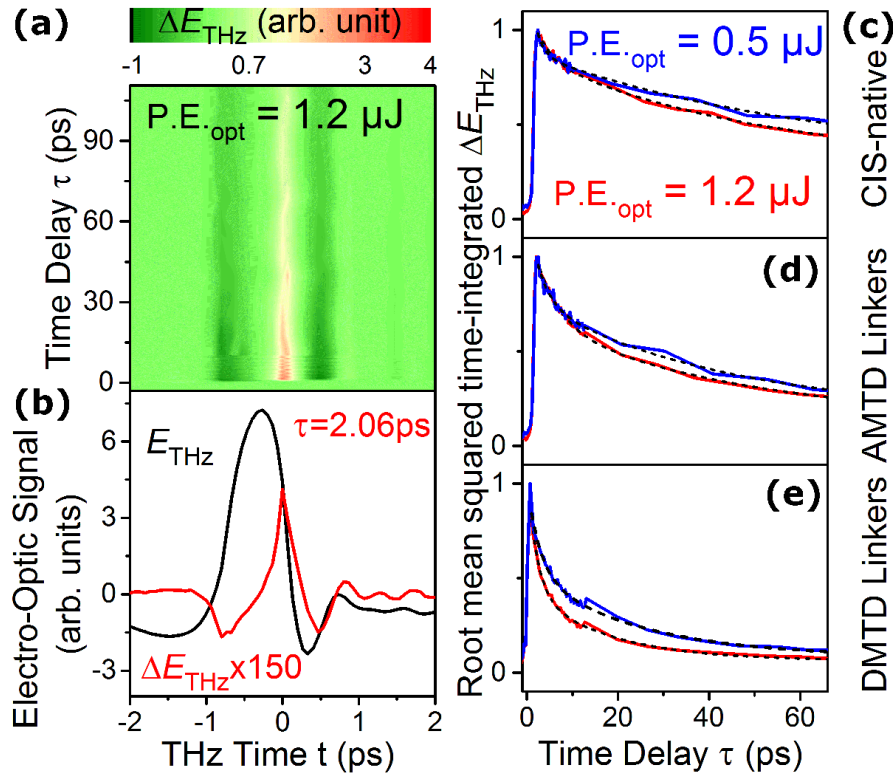
Wird aus diesem Datensatz in Abb. 4.26 (a) bei einer konstanten Verzögerungszeit  $\tau$  (hier:  $\tau = 2.06 \text{ ps}$ ) parallel zur  $x$ -Achse das differentielle THz-Feld gegen die THz-Zeit aufgetragen, wird der rot gekennzeichnete Verlauf in Abb. 4.26 (b) erhalten. Die Auftragung in schwarz ist in dem Fall die Energie des eingestrahnten THz-Feldes und soll den Unterschied zwischen beiden deutlich machen. Nun sind zwei Merkmale in dieser Auftragung in (b) zu erkennen: die Amplitudenhöhe von  $\Delta E_{THz}$  und die Position des Maximums in Relation zum eingestrahnten THz-Puls. Die Intensität kann als Maß für die Ladungsträgeranzahl und ihre Mobilität betrachtet werden. Die gegen  $E_{THz}$  verschobene Position des Maximums sagt aus, dass die Ladungs-

---

<sup>1</sup>engl.: *time*

<sup>2</sup>engl.: *time delay*





**Abbildung 4.26.:** (a) Konturdiagramm des differentiellen THz-Feldes ( $\Delta E_{\text{THz}}$ ,  $z$ -Achse) aufgetragen gegen die THz-Zeit  $t$  ( $x$ -Achse) und die zeitliche Verzögerung  $\tau$  zwischen dem optischen Anregungspuls des Lasers ( $1.2 \mu\text{J}$ ) und dem darauffolgenden THz-Puls für CIS-native. (b) Differentielles  $\Delta E_{\text{THz}}$  und einfallendes  $E_{\text{THz}}$  Feld gegen die THz-Zeit  $t$  bei  $\tau = 2.06 \text{ ps}$ . (c-e) Quadratmittel von  $\Delta E_{\text{THz}}$  integriert über Zeit gegen die Zeitverzögerung  $\tau$  aufgetragen für (c) CIS-native, (d) CIS-AMTD und (e) CIS-DMTD, bei zwei Anregungsenergien des optischen Pulses:  $0.5 \mu\text{J}$  (blau) und  $1.2 \mu\text{J}$  (rot).

---

träger einer örtlichen Beschränkung unterliegen, demnach Nanokristalle vermessen werden.<sup>[70]</sup>

Die Auftragungen in Abb. 4.26 (c-e) ermöglichen nun eine erweiterte Analyse der gemessenen Daten. Hier wurde das Quadratmittel von  $\Delta E_{THz}$  über die Zeit integriert und gegen  $\tau$  aufgetragen. Die Dämpfung ist direkt proportional zur Anzahl angeregter Ladungsträger. Über alle drei Proben zeigt sich der Trend, dass eine höhere optische Anregungsleistung des Lasers zu einer schnelleren Relaxation der Ladungsträger führt. Dies kann durch mehrexzitonigen Augerrekombination erklärt werden. Höhere Anregungsleistungen erzeugen mehrere Exzitonen pro Nanokristall, sodass ein neuer, nichtstrahlender Rekombinationskanal entsteht, der zur beobachteten zweistufigen Dynamik führt. In den ersten Picosekunden nach der Anregung relaxieren sogenannte heiße Ladungsträger in die Bandminima. Es wird deutlich, dass bei CIS-native der Zerfall merklich langsamer ist, als bei den beiden Materialien, die mit Liganden verbrückt sind. Dies lässt vermuten, dass bei den Materialien CIS-AMTD und signifikanter bei -DMTD mehr Pfade zur Relaxation von Ladungsträgern vorhanden sind, wodurch diese schneller relaxieren. Die Ladungsträger in den funktionalisierten Materialien CIS-AMTD und -DMTD sind mobiler und können sich demnach auch freier und schneller im Material bewegen. Die mittlere Lebensdauer der Ladungsträger in den funktionalisierten vernetzten Proben beträgt 10 ps, und es kann das DMTD als besser verbrückender Ligand bestätigt werden.

Es gibt eine zusätzliche Möglichkeit, die gewonnenen Messergebnisse zu interpretieren und mit einem Modell zu vergleichen. Die Methode gibt Hinweise darauf, dass die Funktionalisierung mit den Liganden AMTD und DMTD nicht nur im Allgemeinen die Ladungsträgerrelaxation erleichtern, sondern selektiv nur Löcher als Ladungsträger relaxieren. Auf eine weitere Ausführung wird an dieser Stelle jedoch verzichtet, da zwischenzeitliche Erkenntnisse auch andere Interpretationen zulassen und die Sachlage zum Zeitpunkt der Veröffentlichung dieser Arbeit nicht final geklärt ist.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass mittels zeitaufgelöster Terahertzspektroskopie die Filme ohne einen verknüpfenden Liganden lokalisierte Ladungsträger aufweisen, die verhältnismäßig langsam relaxieren. Dies spricht für eine hohe Qualität der Nanokristalle an sich, wie beispielsweise für einen hohen Grad an Kristallinität, wenig Störstellen oder einen Ladungsausgleich der Oberfläche. Aus den vorherigen Untersuchungen ist bekannt, dass beim Einsatz der verknüpfenden Liganden die Filmleitfähigkeit deutlich erhöht werden kann. Dies liegt an der Anzahl

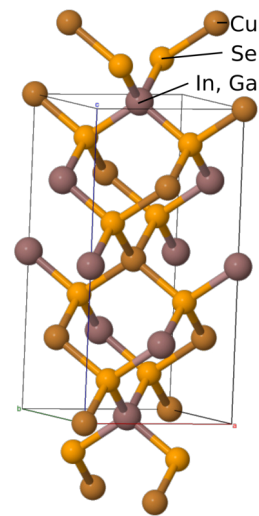
an Perkolationswegen, die deutlich höher bei CIS-DMTD als -AMTD sein muss. Auch hier wird dieser Trend deutlich: Optisch angeregte Ladungsträger relaxieren bei CIS-DMTD sehr schnell im Vergleich zum nativen oder mit AMTD funktionalisierten Material und dies liegt an der Möglichkeit zur Delokalisierung der Ladungsträger, vermutlich der Löcher, in dem Material. Diese Möglichkeit zur Delokalisierung der Ladungsträger spiegelt sich wiederum in einer höheren Leitfähigkeit unter Standardbedingungen wider. Weiterführende Auftragungen und Simulationen der THz-spektroskopischen Daten liefern Hinweise darauf, dass das HOMO der beiden Liganden eine Brücke zur Verfügung stellt, die das Tunneln von Löchern ermöglicht und Elektronen beschränkt.

#### 4.2.6. Transporteigenschaften von $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ -Nanokristallfilmen

In Abb. 4.27 ist die Kristallstruktur des ternären Materials  $\text{CuInSe}_2$  gezeigt.

Bei der Synthese von  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$  (CIGS) werden die Gitterplätze des Indiums teilweise mit Gallium besetzt. Die veränderte Kristallstruktur beeinflusst auch die Lage der Bänder bzw. die Lage der angeregten Zustände von Elektronen und Löchern. Aus diesem Grund wurden zum Vergleich zu den CIS-Nanokristallfilmen auch Filme aus CIGS-Kristallen hinsichtlich ihrer Transporteigenschaften analysiert.

In Tab. 4.6 sind die Leitfähigkeiten von CIGS-native, -AMTD und -DMTD gezeigt, die auf die gleiche Weise hergestellt wurden, wie die CIS-Nanokristallfilme, deren Leitfähigkeiten (aus Tab. 4.4) zum Vergleich erneut gezeigt sind. Bei der Betrachtung der Ergebnisse sticht besonders die deutlich verringerte Leitfähigkeit des nativen CIGS-Film hervor. Dies spricht dafür, dass die Filmbeschaffenheit an sich schon eine höhere Unordnung aufweist, als die der CIS-Kristallfilme. Die Leitfähigkeit der funktionalisierten Filme mit AMTD und DMTD sind jeweils ca. zwei Größenordnungen verringert im Vergleich von CIGS zu CIS.



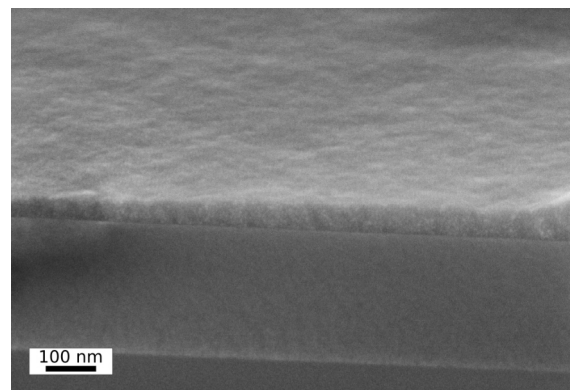
**Abbildung 4.27.:**  
Elementarzelle  
von  $\text{CuInSe}_2$ :  
In, Ga in dunkelbraun,  
Cu in dunkelorange  
und Se in orange  
dargestellt.

**Tabelle 4.6.:** Leitfähigkeiten von CIGS- und CIS-Nanokristallfilmen bei Raumtemperatur.

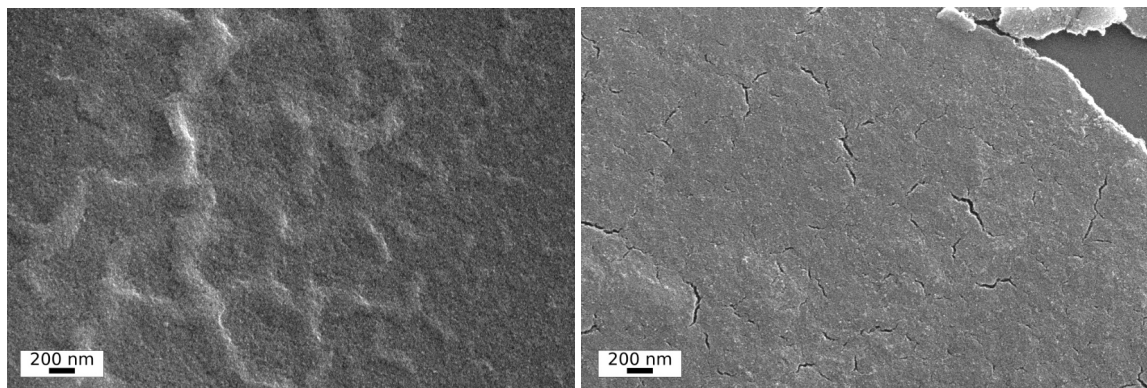
Material	Leitfähigkeit $\sigma$ / $\text{S cm}^{-1}$
CIGS-native	$8.2 \cdot 10^{-9}$
CIGS-AMTD	$1.4 \cdot 10^{-5}$
CIGS-DMTD	$3.4 \cdot 10^{-4}$
CIS-native	$4.7 \cdot 10^{-5}$
CIS-AMTD	$8.0 \cdot 10^{-3}$
CIS-DMTD	$4.3 \cdot 10^{-2}$

Abb. 4.28 zeigt die Filme der drei verschiedenen Materialkombinationen. In allen drei Fällen sind die Filme durchgehend und die Partikel homogen verteilt. Nur 4.28c weist bei der Verwendung von DMTD als *Linker*, wie schon bei Verwendung der CIS-Kristalle, mikroskopische Risse im Film auf.

Abb. 4.29 zeigt zwei TEM-Aufnahmen von den CIGS-Kristallen. Die Partikel weisen eine ähnliche Form auf wie die bereits gezeigten CIS-Kristalle, sind aber im Mittel etwas kleiner, was sich anhand der Größenverteilung in Abb. 4.30 zeigt. Die Partikel weisen eine durchschnittliche Breite von  $(5.2 \pm 0.9)$  nm und Länge von  $(7.6 \pm 2.0)$  nm auf und sind somit im Mittel kürzer als die CIS-Partikel. Dies kann wiederum direkte Auswirkungen auf die Transporteigenschaften haben: Zum einen beeinflusst die Größe der Kristalle die Bandlückenenergie und damit auch die Position der Valenzband- und Leitungsbandkante, zum anderen muss ein Ladungsträger aufgrund der verringerten Größe über eine höhere Anzahl Kristalle transportiert werden, um die gleiche Strecke zu überwinden. Somit ist die Mobilität der Ladungsträger beeinträchtigt.



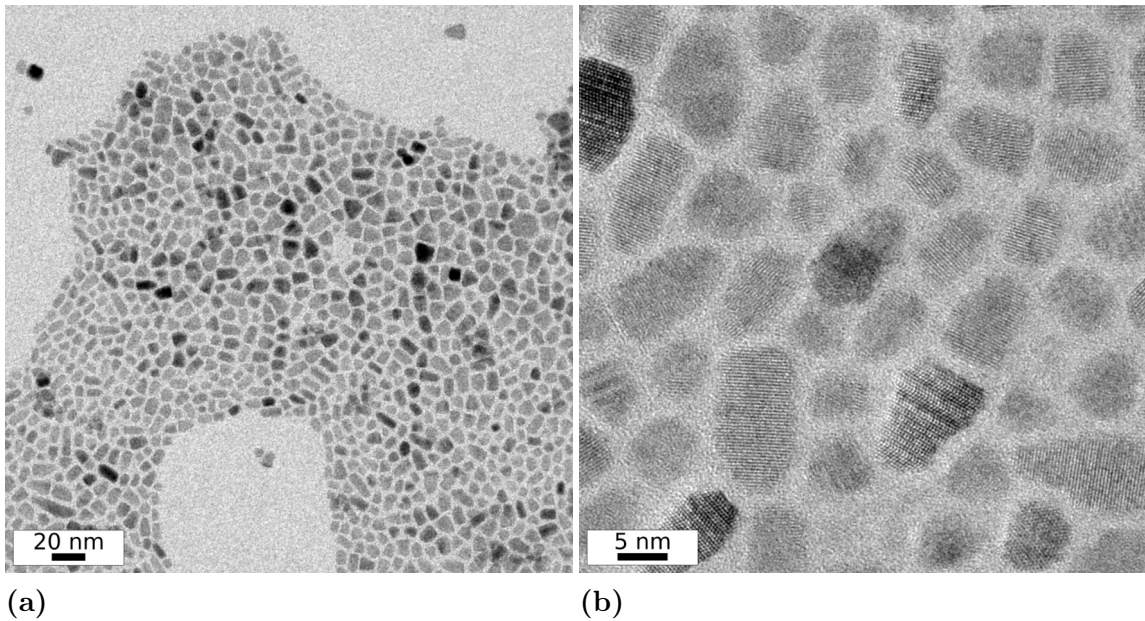
(a)



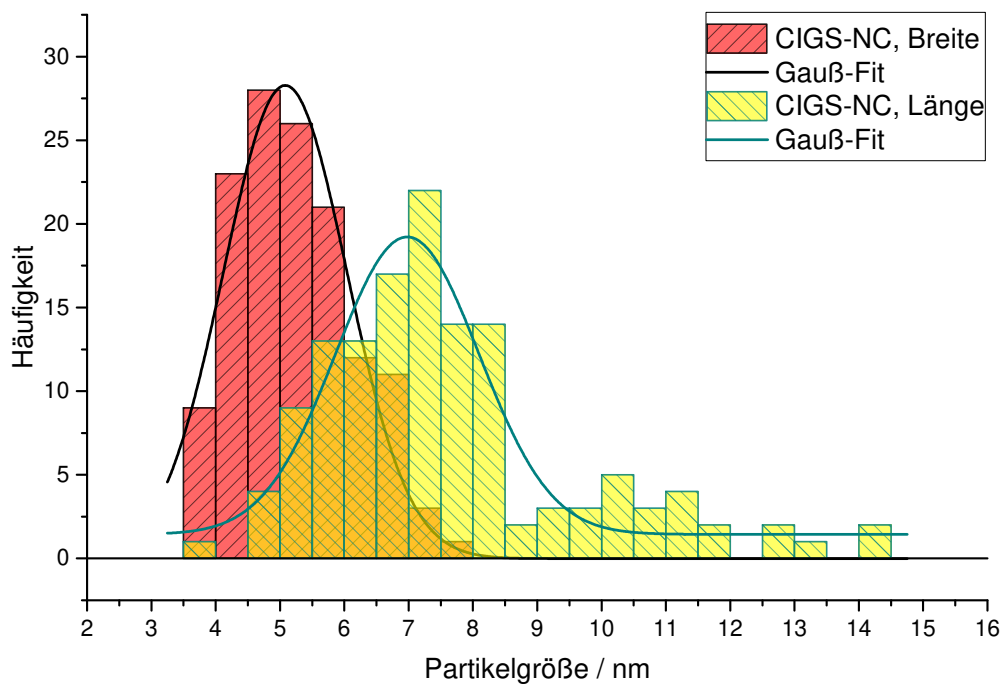
(b)

(c)

**Abbildung 4.28.:** REM-Aufnahmen der Filmkante von (a) CIGS-native, (b) -AMTD und (c) -DMTD.

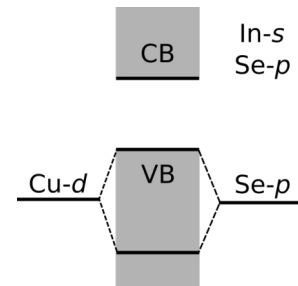


**Abbildung 4.29.:** TEM-Aufnahmen der verwendeten CIS-Nanokristalle: (a) als Ensemble und (b) hocho aufgelöst.



**Abbildung 4.30.:** Histogramm der Breite ( $5.2 \pm 0.9$ ) nm und Länge ( $7.6 \pm 2.0$ ) nm der CIS-Nanokristalle.

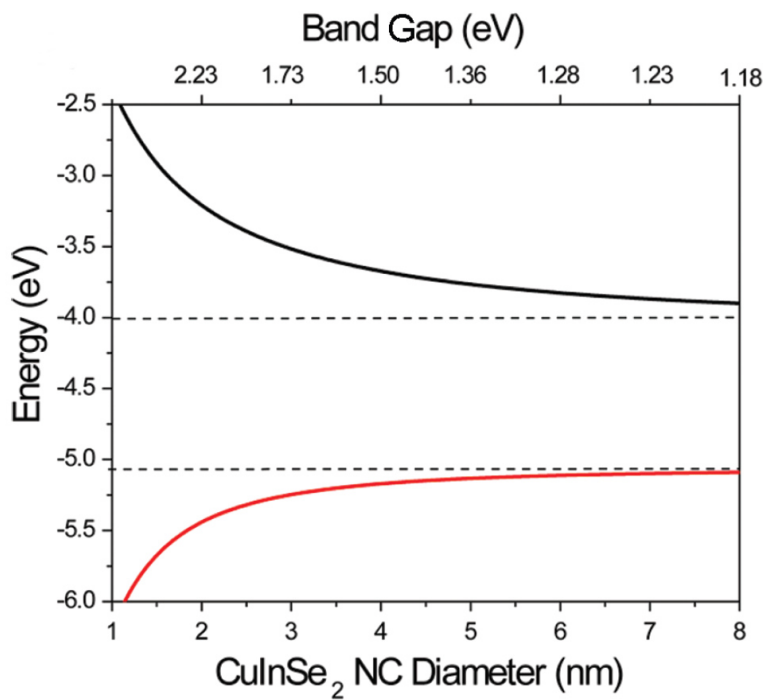
Ein weiterer Einflussfaktor auf die Transporteigenschaften ist die elektronische Struktur der CIS- und CIGS-Nanokristalle, da diese die energetische Lage der Bandkanten definiert. Abb. 4.31 zeigt schematisch, dass die Cu 3d-Orbitale mit den Se 4p-Orbitalen hybridisieren und die Valenzbandkante im CIS bilden. Die niedrigsten Zustände im Leitungsband hingegen entstehen durch eine Hybridisierung aus In s- und Se p-Orbitalen. In CIGS-Kristallen nehmen die Galliumatome die Gitterplätze von Indium ein, wodurch sich die Bandlückenenergie vergrößert. Hierbei verschiebt sich die Leitungsbandkante zu höheren Energien, aber die Valenzbandkante bleibt nahezu unverändert, da ihre Energie allein durch die Cu 3d- und Se 4p-Orbitale bestimmt wird.



**Abbildung 4.31.:**  
Schematische  
Darstellung der  
Orbitalhybridisie-  
rung in CIS.<sup>[85]</sup>

Die verringerten räumliche Ausdehnung der Kristalle hat durch den Größenquantisierungseffekt einen Einfluss auf die Bandlückenenergie und damit auch auf die energetische Position der Bandkanten. Abb. 4.32 zeigt die von Yang *et al.* vorgestellte errechneten Bandkantenenergien für das Valenz- (rot) und Leitungsband (schwarz) in Abhängigkeit vom CIS-Kristallitdurchmesser.<sup>[86]</sup> Im unteren Bereich der Abb. ist in rot die Valenzbandkante zu sehen, welche eine geringere Krümmung in Abhängigkeit von der Größe zeigt. Dies ist auf die anisotropen effektiven Massen der Ladungsträger zurückzuführen: Mit  $m_h^* = 0.73m_0$  ist das Loch annähernd acht mal so schwer wie das Elektron mit  $m_e^* = 0.09m_0$ , wodurch sich das Valenzband kaum krümmt, das Leitungsband umso mehr.<sup>[87]</sup> Die geringere Größe der CIGS-Kristalle hat demnach keinen maßgeblichen Einfluss auf die Lage der Valenzbandkante, wodurch der elektronische Überlapp bzw. das Koppeln zwischen den Liganden und den Partikeln verringert wird.

Im Abschnitt 4.2.2 wurde erläutert, dass die *Linker* AMTD und DMTD zu einer erhöhten Kopplung zwischen den einzelnen Nanokristallen führen: Sie erhöhen die *Hopping*-Wahrscheinlichkeit der Löcher in den funktionalisierten CIS-Filmen. Die CIGS-Partikelfilme hingegen zeigen eine geringere Leitfähigkeit aller Materialkombinationen als die der CIS-Partikelfilme. Dies wird vermutlich nicht durch die mikroskopische Filmbeschaffenheit hervorgerufen, die mit der der CIS-Partikel vergleichbar ist. Auch zeigte sich, dass die energetische Lage der Valenzbandkante weder durch die geringere Kristallitgröße noch durch die Insertion von Gallium- anstatt Indiumatomen im Kristall verschoben wird. Die Kopplung zwischen der unveränderten



**Abbildung 4.32.:** Errechnete Bandkantenenergien für das Valenz- (rot) und Leitungsband (schwarz) in CuInSe<sub>2</sub> in Abhängigkeit vom Nanokristalldurchmesser. Mit Genehmigung wiedergegeben aus: *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116 (13), 7280-7286. Copyright 2012 American Chemical Society.<sup>[86]</sup>



#### 4. Ergebnisse und Diskussion

---

energetischen Lage der Valenzbandkante und den verknüpfenden Molekülen bleibt vergleichbar. Somit ist der einzige Unterschied tatsächlich die veränderte Größe der Kristalle und damit eine geringere Beweglichkeit, da die Ladungsträger öfter über die Grenzen der Partikel hinaus transportiert werden müssen.

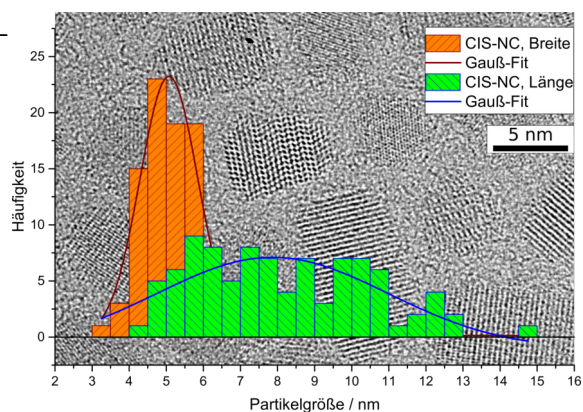
Darüber hinaus ist zu sagen, dass der Effekt der verknüpfenden Liganden bei den CIGS-Kristallen einen gleichen Trend aufzeigen wie bei den CIS-Kristallfilmen: DMTD scheint energetisch besser an die Valenzbandkante angepasst zu sein als AMTD und zeigt aus diesem Grund eine höhere Leitfähigkeit.

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Forschungsarbeit wurde der Einfluss zweier Thiadiazol-Funktionalisierungen auf die Ladungstransporteigenschaften von Kupferindiumselenidnanokristallschichten untersucht.

Im Zuge dessen wurden Kupferindiumdiselenidnanokristalle reproduzierbar synthetisiert. Die Kristalle sind elongiert in ihrer Form, weisen somit eine höhere Länge ( $(8.2 \pm 2.3)$  nm) als Breite ( $(5.2 \pm 0.9)$  nm) auf (s. Abb. 5.1). Energiedispersive röntgenspektroskopische Untersuchungen an Partikelensembles zeigten eine stöchiometrische Zusammensetzung von  $\text{Cu}_{0.9}\text{In}_{1.0}\text{Se}_{2.1}$ , welche auch durch die Röntgendiffraktometrie und entsprechende Vergleichsreflexe bestätigt wird.

Mittels Rotationsbeschichtung können homogene Filme aus den CIS-Nanokristallen erzeugt werden (s. REM-Bild in Abb. 4.8). Auch wenn in einer makroskopischen Vorstellung die Kristalle dicht gepackt in dem Film vorliegen und direkt an den nächsten Nachbarn anknüpfen, liegt jeder Kristall elektrisch isoliert von dem nächsten vor. Dies ist auf die synthesebedingte Ligandenhülle eines jeden Kristalls zurückzuführen: Jedes Partikel hat das langkettige primäre Amin Oleylamin mehrfach auf der Oberfläche. Dieses Molekül wirkt wie ein räumlicher und elektrischer Abstandshalter zu den Nachbarkristallen. Um nun diesen Abstandshalter zu entfernen und jedes Partikel mit benachbarten in der Schicht zu verknüpfen, wurden Moleküle mit spezifischen Eigenschaften ausgewählt:



**Abbildung 5.1.:** TEM-Aufnahme der CIS-Nanokristalle mit Größenverteilung als Histogramm

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

---

1. Chemische Anpassung an die CIS-Kristalle: Zwei funktionelle Gruppen an einem Molekül, um zwei verschiedene Nanokristalloberflächen chemisch miteinander zu verbinden.
2. Elektronische Anpassung: Das HOMO des Ligandensystems sollte auf die energetische Position des Valenzbands von CIS-Nanokristallen gleicher Größe und Form angepasst sein.

Es ist einfacher vorauszusagen, ob ein Ligand chemisch angepasst ist, als vorauszusagen, ob seine Energieniveaus an die der Nanokristalle angepasst sind. Einerseits liegt dies an einer unzureichenden Datenlage, andererseits aber auch an einer Vielzahl möglicher Einflussfaktoren, deren Zusammenspiel oft nicht zu prognostizieren sind. Untersuchungen in dieser Arbeit zeigen, dass der native Ligand Oleylamin dativ an die Nanokristalloberfläche gebunden sein muss. Es handelt sich hierbei um eine L-typische Art von Liganden, welche auch nur durch den gleichen Ligandentyp erfolgreich ausgetauscht werden kann (s. 4.1.3). Eine Voraussetzung dafür ist, dass die Kopfgruppe des *neuen* Liganden stärker an die Oberfläche der Kristalle bindet, da sonst keine Austausch stattfindet.

Die Thiadiazolderivate 5-Amino-1,3,4-thiadiazol-2-thiol (AMTD) und das 1,3,4-Thiadiazol-2,5-dithiol (DMTD) erfüllen beide Voraussetzungen grundsätzlich: Jeweils sind zwei funktionelle Kopfgruppen (zwei Thioketone, ein Thioketon und ein Amin) kombiniert in einer durchgehend konjugierten Kette, sodass halbleitende Eigenschaften zu erwarten sind.

Bei der Herstellung von thiadiazol-funktionalisierten CIS-Nanokristallfilmen wurden zunächst die kolloidalen nativen Kristalle aus *n*-Hexan auf ein beliebiges Substrat rotationsbeschichtet. Beim darauffolgenden Ligandenaustauschprozess wurden die Kristalle mit einer jeweiligen Lösung der Liganden in Acetonitril benetzt und bis zur Trockene gewartet. Es zeigte sich, dass die Zeit, die das System für einen annähernd vollständigen Austausch benötigt, eine Rolle spielt, sodass dieser Vorgang wiederholt wurde. Anschließend wurde der Film mit Acetonitril und *n*-Hexan gewaschen und dadurch ungebundene Liganden (nativ als auch funktionalisierend), sowie CIS-Kristalle entfernt. Dieser Prozess war reproduzierbar nur bis Schichtdicken von 30 nm durchzuführen, sodass für Filmdicken von 50 - 100 nm das beschriebene Verfahren entsprechend oft wiederholt wurde. Für Analysen mittels Kleinwinkelröntgenstreuung und der THz-Spektroskopie, bei denen deutlich höhere Filmdicken

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

---

**Tabelle 5.1.:** Leitfähigkeiten und Feldeffektmobilitäten bei Raumtemperatur.

Material	Leitfähigkeit $\sigma$ / $\text{S cm}^{-1}$	Mobilität $\mu$ / $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$
CIS-native	$4.7 \cdot 10^{-5}$	$9.4 \cdot 10^{-5}$
CIS-AMTD	$8.0 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$
CIS-DMTD	$4.3 \cdot 10^{-2}$	$2.1 \cdot 10^{-2}$

von mehreren Mikrometern benötigt wurden, konnte der Prozess entsprechend angepasst werden. Hierbei wurden die Kristalle zunächst tropfbeschichtet, anschließend in eine Ligandenlösung eingelegt und dem System deutlich mehr Zeit gegeben, um die Liganden auszutauschen (12 h im Vergleich zu 10 min). Beide Verfahren zeigen reproduzierbare Schichtdicken und homogene, stabile Filme.

Die Analyse der Ladungstransporteigenschaften bei Raumtemperatur zeigt, dass bei den hybriden Filmen, CIS-AMTD und -DMTD, deutlich mehr Strom durch das Material fließt und die Ladungsträger mobiler sind als bei den Filmen mit dem nativen Liganden zwischen den Kristallen. Dies wird anhand der Ergebnisse widerspiegelt, die in Tab. 5.1 (aus Abschnitt 4.2.1, Tab. 4.4) gezeigt sind. Hierbei ist festzuhalten, dass die Werte für die Leitfähigkeiten etwas geringer sind als die für einen makroskopischen  $\text{CuInSe}_2$ -Einkristall ( $1.5 \cdot 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ )<sup>[13]</sup>, aber vergleichbar sind mit einem polykristallinen Film aus  $\text{CuInSe}_2$  (ähnlicher Stöchiometrie) mit Korngrenzen ( $1.6 \cdot 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ )<sup>[76]</sup>. Die Transferkennlinien (4.14) sagen aus, dass in allen drei Materialien Löcher die Majoritätsladungsträger darstellen.

Es zeigt sich demnach, dass AMTD als auch DMTD als verbrückende Moleküle einen signifikanten Einfluss auf die Leitfähigkeit als auch Mobilität der Ladungsträger haben. Es sticht dabei heraus, dass DMTD vor allem zu einer höheren Leitfähigkeit der CIS-DMDT-Filme führt. Das Dithioketon verknüpft insgesamt häufiger zwei oder mehr Kristalle miteinander, wodurch es demnach mehr Perkulationspfade für Ladungsträger gibt und somit die *Hopping*-Wahrscheinlichkeit und damit auch die Leitfähigkeit erhöht ist.

Es wurde zudem der Transport in Abhängigkeit der Temperatur zwischen 10.0 und 295 K analysiert. Es zeigt sich, dass es sich bei dem Transport der drei verschiedenen Materialkombinationen um thermisch aktivierte Prozesse handeln muss, da die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur ebenfalls ansteigt: Es ist somit bei allen Kombinationen CIS-native, -AMTD und -DMTD ein *Hopping*-Transport der Ladungsträger durch den Film messbar. Da sich die Leitfähigkeiten der drei Hybridmaterialien jedoch unterschiedlich in Abhängigkeit der Temperatur verhalten,

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

---

**Tabelle 5.2.:** Herrschende Transportmechanismen mit dazugehörigen exponentiellen Faktoren  $\nu$  der drei Materialkombinationen.

Material	<i>Hopping</i> -Koeffizient $\nu$	Transportmechanismus
CIS-native	0.51	Efros-Shklovskii-VRH
CIS-AMTD	0.50	Efros-Shklovskii-VRH
CIS-DMTD	0.26	Mott-VRH

wurden zunächst die zugrundeliegenden Transportmechanismen aufgeklärt.

Diese Mechanismen konnten anhand eines exponentiellen Faktors  $\nu$  in der Gl. 5.1 bestimmt werden. Ist  $\nu = 1$  handelt es sich bei dem Transport um einen Mechanismus nach Arrhenius, dem sogenannten *nearest neighbor hopping*. Nimmt dieser sogenannte *Hopping*-Koeffizient den Wert von kleiner als 1 an, handelt es sich grundsätzlich um einen *variable range hopping*-Transport, Ladungsträger bewegen sich demnach nicht unbedingt zum direkten Nachbarn, sondern bevorzugen energetische Zustände gleicher Energie, auch wenn diese weiter entfernt sind. Bei den *variable range hopping*-Mechanismen kann in Abhängigkeit von der Ordnung im Material (der Wahrscheinlichkeit für Zustände gleicher Energie) und der herrschenden Temperatur noch zwischen dem Mott- (M-VRH,  $\nu = 1/3$  in zwei,  $\nu = 1/4$  in drei Dimensionen) und Efros-Shklovskii-*variable range hopping* (ES-VRH,  $\nu = 1/2$ ) unterschieden werden.

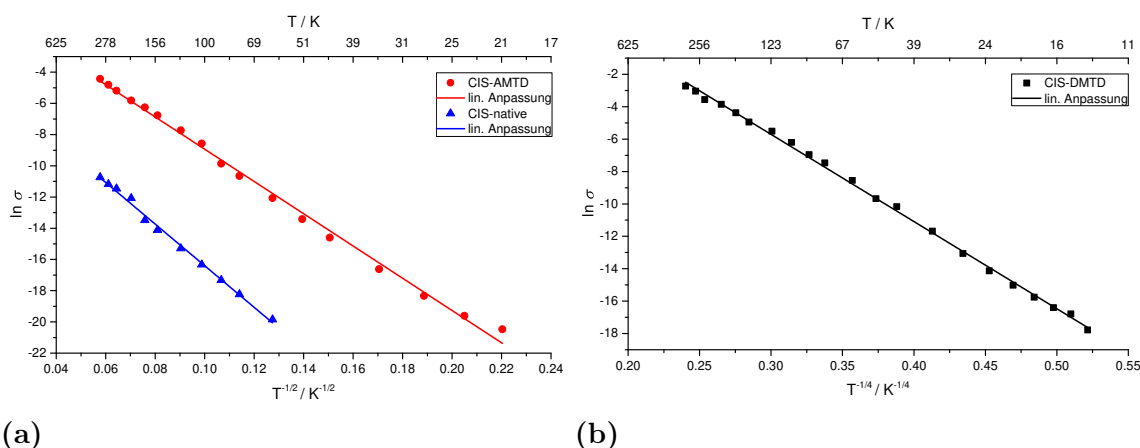
$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp \left[ - \left( \frac{T_0}{T} \right)^\nu \right] \quad (5.1)$$

$$\ln(\sigma(T)) = \ln \sigma_0 - T_0^\nu \frac{1}{T^\nu}$$

Mithilfe der doppelt-logarithmischen Auftragung von  $d(\ln \sigma)/d(\ln T)$  gegen  $T$  aller drei Materialien (Methode von Zabrodskii und Zinov'eva<sup>[82]</sup>) werden die drei exponentiellen Faktoren in Tab. 5.2 bestimmt.

Anhand dieser Bestimmung und den entsprechenden halblogarithmischen Auftragnungen in Abb. 5.2 können zwei unterschiedliche Transportmechanismen für die drei hybriden Materialien bestimmt werden: Bei CIS-native und -AMTD ist der Efros-Shklovskii- und bei CIS-DMTD Mott-VRH dominant über den Temperaturbereich zwischen 10 - 295 K.

## 5. Zusammenfassung und Ausblick



**Abbildung 5.2.:** Halblogarithmische Auftragungen der Leitfähigkeit  $\sigma$  gegen (a)  $T^{-1/2}$  von CIS-native (blau), -AMTD (rot) und (b)  $T^{-1/4}$  von CIS-DMTD (schwarz).

Es wird deutlich, dass die Art des verknüpfenden Moleküls, des *Linkers*, nicht nur einen Einfluss auf die Leitfähigkeiten und Ladungsträgermobilitäten hat, sondern auch den herrschenden Transportmechanismus bedingt. Ein dominanter Mott-VRH sagt aus, dass die Zustandsdichte am Fermi-Niveau konstant ist. Hingegen ist die Dichte bei einem dominanten ES-VRH variabel oder es gibt keine Zustände (Coulomb-Lücke, z.B. bei tiefen Temperaturen). Vorher wurde bereits erwähnt, dass die *Hopping*-Wahrscheinlichkeit durch die höhere Häufigkeit verknüpfter Kristalle bei CIS-DMTD zu den höheren Leitfähigkeiten führen muss - die Anpassung der chemischen Eigenschaften von DMTD auf CIS ist demnach höher als die des nativen *Linker* oder AMTD. Beim Transportmechanismus kommt dazu, dass die elektronische Anpassung bei CIS-DMTD ebenfalls größer erscheint als bei CIS-AMTD, die Aminogruppe am AMTD weist ein höheres Oxidationspotential als die zweite Thioketon-Gruppe am DMTD und damit eine höhere Energiedifferenz zwischen HOMO des *Linkers* und Valenzband der CIS-Kristalle auf. Das DMTD stellt demnach konstant Zustände am Fermi-Niveau der CIS-Kristalle zur Verfügung und führt zur Dominanz des *Mott-variable range hopping*.

Unterstützend zu diesen Aussagen kann mithilfe der Analyseergebnisse zeitaufgelöster Terahertzspektroskopie festgestellt werden, dass die Geschwindigkeit der Relaxation von Ladungsträgern in absteigender Intensität von CIS-DMTD, -AMTD zu -native abnimmt. Die Relaxationszeit ist besonders bei CIS-DMTD sehr gering. Dies spricht dafür, dass sich beide Faktoren der chemischen als auch elektronischen Anpassung auf die Majoritätsladungsträger, die Löcher, positiv auswirken

## 5. Zusammenfassung und Ausblick






---

und sie sich im angeregten Zustand delokalisiert durch die funktionalisierten CIS-Nanokristallfilme bewegen können.

Diese Forschungsarbeit zeigt die Möglichkeit auf, funktionalisierte Dünnschichten auf variablen Oberflächen zu erzeugen, die trotz hoher struktureller Varianz eine hohe  $p$ -typische Leitfähigkeit aufweisen. Dadurch, dass die Filme einfach herzustellen sind, ist auch eine Sprühbeschichtung denkbar, die großindustriell durch einen Druckmechanismus realisiert werden kann. Es kommt nun die weiterführende Forschungsfrage auf, welche Leitfähigkeiten in einem nanokristallinen Material mit einer engen Größenverteilung und Tendenz zur Bildung von Übergittern mit der selben Methodik hervorgerufen werden können.<sup>[88]</sup> Ebenfalls sollte betrachtet werden, welche weiteren postsynthetischen Funktionalisierungen, wie beispielsweise Dotierung<sup>[89]</sup>, welche Effekte auf die Transporteigenschaften haben. Zusätzlich ist es denkbar, eine weitere Schicht eines  $n$ -typisch leitenden Nanokristall-Ligand-Hybriden auf einem bereits bestehenden  $p$ -typisch leitenden Film zu erzeugen.<sup>[31]</sup> Bei entsprechender Kontaktierung wäre der Effekt ein direkter  $p$ - $n$ -Übergang in einer Dünnschicht aus funktionalisierten kolloidalen Nanokristallen. Die in dieser Forschungsarbeit präsentierten Erkenntnisse ebnen den Weg zu einem simplen Einsatz kolloidaler Nanokristalle in Solarzellen mit vergleichsweise hoher Flexibilität und Wirtschaftlichkeit.




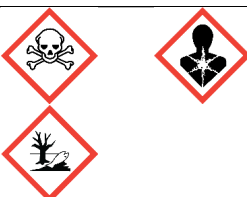



## 6. Sicherheit und Entsorgung

Die im Projekt verwendeten Chemikalien und deren entsprechende Entsorgung sind in Tabelle 6 angegeben.

Substanz	GHS-Symbol	H/P-Sätze	Entsorgung
Acetonitril		H225 - H332 - H302 - H312 - H319; P210 - P305 + P351 + P338 - P403 + P235	(2)
5-Amino-1,3,4-thiadiazol-2-thiol		H302 H315 H319 H335 P261 P305 + P351 + P338	(2)
(Z)-1-Amino-9-octadecen		H314 - H400; P273 - P280 - P305 + P351 + P338 - P310	(2)
n-Hexan		H225 - H304 - H315 - H336 - H361f - H373 - H411; P210 - P261 - P273 - P281 - P301 + P310 - P331	(2)
Indium(III)-chlorid		H302 - H314; P280 - P305 + P351 + P338 - P310	(3)




## 6. Sicherheit und Entsorgung

Substanz	GHS-Symbol	H/P-Sätze	Entsorgung
Kupfer(I)-acetat		H315 - H319 - H335; P261 - P305 + P351 + P338	(1)
Methanol		H225 - H331 - H311 - H301 - H370; P210 - P233 - P280 - P302 + P352 - P309 + P310	(2)
2-Propanol		H225 - H319 - H336; P210 - P233 - P305 + P351 + P338	(2)
Selenoharnstoff		H301 - H331 - H373 - H410; P261 - P273 - P301 + P310 - P311 - P501	(1)
Tetrabutylammonium- hydroxid (1 mol/L in Methanol)		H225 - H301 - H311 - H314 - H331 - H370; P210 - P260 - P280 - P301 + P310 - P305 + P351 + P338 - P310	(2)
Toluol		H225 - H304 - H315 - H336 - H361d - H373; P210 - P261 - P281 - P301 + P310 - P331	(2)
Trichlormethan		H351 - H302 - H373 - H315; P302 + P352 - P314	(4)

## 6. Sicherheit und Entsorgung

---

Substanz	GHS-Symbol	H/P-Sätze	Entsorgung
Triocetylphosphan		H314; P280 - P305 + P351 + P338 - P310	(2)

### Entsorgungsschlüssel

- (1) Lösen und im Sammelkanister für halogenfreie Lösungsmittel entsorgen.
- (2) Im Sammelkanister für halogenfreie Lösungsmittel entsorgen.
- (3) Lösen und im Sammelkanister für halogenhaltige Lösungsmittel entsorgen.
- (4) Im Sammelkanister für halogenhaltige Lösungsmittel entsorgen.

## 6. Sicherheit und Entsorgung

---

In Tabelle 6.2 sind die während des Projekts verwendeten kanzerogenen, mutagenen und reproduktionshemmenden Substanzen aufgeführt.

**Tabelle 6.2.:** Verwendete KMR-Stoffe der Kategorie 1a und 1b (GHS)

CAS-Nr.	Stoffname (IUPAC)	Verfahren, eingesetzte Menge	Kategorie (GHS)
67-66-3	Trichlormethan	Lösungsmittel, 1000 mL	K: 1b

# Literaturverzeichnis

- [1] BP. Statistical Review of World Energy 2018. <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>, 2018.
- [2] Supriya Menon. How is the world's first solar powered airport faring? <https://www.bbc.com/news/world-asia-india-34421419>, 2015.
- [3] Christoph Behrens. So bombastisch sieht die Zukunft der Solarenergie aus. <https://www.sueddeutsche.de/wissen/photovoltaik-so-bombastisch-sieht-die-zukunft-der-solarenergie-aus-1.2920369>, 2017.
- [4] Clay Dillow. Chinese Sun Dial is the World's Largest Solar-Powered Office Building. <https://www.popsi.com/science/article/2009-12/chinese-sun-dial-worlds-largest-solar-powered-office-building>, 2009.
- [5] Adrian Chirila, Stephan Buecheler, Fabian Pianezzi, Patrick Bloesch, Christina Gretener, Alexander R. Uhl, Carolin Fella, Lukas Kranz, Julian Perrenoud, Sieghard Seyrling, Rajneesh Verma, Shiro Nishiwaki, Yaroslav E. Romanyuk, Gerhard Bilger, and Ayodhya N. Tiwari. Highly efficient Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells grown on flexible polymer films. *Nature Materials*, 10(11):857–861, nov 2011.
- [6] Rui Yu, Qingfeng Lin, Siu-Fung Leung, and Zhiyong Fan. Nanomaterials and nanostructures for efficient light absorption and photovoltaics. *Nano Energy*, 1(1):57–72, jan 2012.
- [7] Udai P. Singh and Surya P. Patra. Progress in Polycrystalline Thin-Film Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Solar Cells. *International Journal of Photoenergy*, pages 1–19, 2010.

- [8] Billy J. Stanbery and Billy J. Stanbery. Copper Indium Selenides and Related Materials for Photovoltaic Devices. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 27(2):73–117, 2002.
- [9] Shu-Hao S.-H. Chang and Et. al. Facile colloidal synthesis of quinary  $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{SySe}_{1-y})_2$  (CIGSSe) nanocrystal inks with tunable band gaps for use in low-cost photovoltaics. *Energy & Environmental Science*, 4(12):4929, 2011.
- [10] M. Gloeckler and J. R. Sites. Efficiency limitations for wide-band-gap chalcopyrite solar cells. In *Thin Solid Films*, volume 480-481, pages 241–245, 2005.
- [11] Md Asaduzzaman, Mehedi Hasan, and Ali Newaz Bahar. An investigation into the effects of band gap and doping concentration on  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  solar cell efficiency. *SpringerPlus*, 5(1), 2016.
- [12] Colin D. Bailie, M. Greyson Christoforo, Jonathan P. Mailoa, Andrea R. Bowering, Eva L. Unger, William H. Nguyen, Julian Burschka, Norman Pellet, Jungwoo Z. Lee, Michael Grätzel, Rommel Noufi, Tonio Buonassisi, Alberto Salleo, and Michael D. McGehee. Semi-transparent perovskite solar cells for tandems with silicon and CIGS. *Energy & Environmental Science*, 8(3):956–963, 2015.
- [13] H. T. Shaban, M. Mobarak, and M. M. Nassary. Characterization of  $\text{CuInSe}_2$  single crystal. *Physica B: Condensed Matter*, 389(2):351–354, 2007.
- [14] Ye Seul Lim, Hyung Soon Kwon, Jeunghyun Jeong, Jin Young Kim, Honggon Kim, Min Jae Ko, Unyong Jeong, and Doh Kwon Lee. Colloidal solution-processed  $\text{CuInSe}_2$  solar cells with significantly improved efficiency up to 9% by morphological improvement. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6(1):259–267, 2014.
- [15] R. Klenk, T. Walter, D. Schmid, and H. W. Schock. Growth mechanisms and diffusion in multinary and multilayer chalcopyrite thin films. *Japanese Journal of Applied Physics*, 32(S3):54–56, 1993.
- [16] Lars Stolt, Jonas Hedström, John Kessler, Martin Ruckh, Karl-Otto Velthaus, and Hans-Werner Schock.  $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CuInSe}_2$  thin-film solar cells with improved performance. *Applied Physics Letters*, 62(6):597–599, feb 1993.

- [17] Soon Hyung Kang, Yu Kyung Kim, Don Soo Choi, and Yung Eun Sung. Characterization of electrodeposited CuInSe<sub>2</sub> (CIS) film. *Electrochimica Acta*, 51(21):4433–4438, 2006.
- [18] Marianna Kemell, Mikko Ritala, and Markku Leskelä. Thin Film Deposition Methods for CuInSe<sub>2</sub> Solar Cells. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 30(1):1–31, 2005.
- [19] Dmitri V. Talapin and Christopher B. Murray. Applied physics: PbSe nanocrystal solids for n- and p-channel thin film field-effect transistors. *Science*, 310(5745):86–89, 2005.
- [20] Vahid A. Akhavan, Brian W. Goodfellow, Matthew G. Panthani, Dariya K. Reid, Danny J. Hellebusch, Takuji Adachi, and Brian A. Korgel. Spray-deposited CuInSe<sub>2</sub> nanocrystal photovoltaics. *Energy and Environmental Science*, 3(10):1600–1606, 2010.
- [21] Antoine De Kergommeaux and Et al. Synthesis of colloidal CuInSe<sub>2</sub> nanocrystals films for photovoltaic applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Volume 95(Supplement 1):S39–S41, 2011.
- [22] Dimitri V. Talapin, Jong-Soo Lee, Maksym V. Kovalenko, and Elena V. Shevchenko. Prospects of Colloidal Nanocrystals for Electronic and Optoelectronic Applications. *Chem. Rev.*, 110:389–458, 2010.
- [23] Jong-Soo Lee, Maksym V Kovalenko, Jing Huang, Dae Sung Chung, and Dmitri V Talapin. Band-like transport, high electron mobility and high photoconductivity in all-inorganic nanocrystal arrays. *Nature nanotechnology*, 6(6):348–52, 2011.
- [24] Maksym V. Kovalenko, Liberato Manna, Andreu Cabot, Zeger Hens, Dmitri V. Talapin, Cherie R. Kagan, Victor I. Klimov, Andrey L. Rogach, Peter Reiss, Delia J. Milliron, Philippe Guyot-Sionnest, Gerasimos Konstantatos, Wolfgang J. Parak, Taeghwan Hyeon, Brian A. Korgel, Christopher B. Murray, and Wolfgang Heiss. Prospects of nanoscience with nanocrystals. *ACS Nano*, 9(2):1012–1057, 2015.
- [25] A. F. Holleman, Egon und Nils Wiberg, and Gerd Fischer. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter, Berlin, New York, 102 edition, 2007.

- [26] Peter Atkins and Julio De Paula. *Atkins Physical Chemistry 8th edition*. Oxford University press, Oxford, 8th edition, 2006.
- [27] Louis Brus. Electronic wave functions in semiconductor clusters: Experiment and theory. *Journal of Physical Chemistry*, 90(12):2555–2560, 1986.
- [28] Konrad Kopitzki and Peter Herzog. *Einführung in die Festkörperphysik*. Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, 6 edition, 2007.
- [29] Cherie R. Kagan and Christopher B. Murray. Charge transport in strongly coupled quantum dot solids. *Nature Nanotechnology*, 10(12):1013–1026, 2015.
- [30] Philippe Guyot-Sionnest. Electrical Transport in Colloidal Quantum Dot Films. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(9):1169–1175, 2012.
- [31] Aaron T. Fafarman, Weon Kyu Koh, Benjamin T. Diroll, David K. Kim, Dong Kyun Ko, Soong Ju Oh, Xingchen Ye, Vicky Doan-Nguyen, Michael R. Crump, Danielle C. Reifsnyder, Christopher B. Murray, and Cherie R. Kagan. Thiocyanate-capped nanocrystal colloids: Vibrational reporter of surface chemistry and solution-based route to enhanced coupling in nanocrystal solids. *Journal of the American Chemical Society*, 133(39):15753–15761, 2011.
- [32] M Scheele, W Brutting, and F Schreiber. Coupled organic-inorganic nanostructures (COIN). *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(1):97–111, 2015.
- [33] Marcus Scheele. To Be or not to Be: Band-Like Transport in Quantum Dot Solids. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 229(1-2):167–178, 2015.
- [34] Dieter Meschede. *Gerthsen Physik*. Springer-Lehrbuch. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 25 edition, 2015.
- [35] R. Brown and E. Imnek. Transition to Ohmic conduction in ultrasmall tunnel junctions. *Physical Review B*, 34(4):2957–2959, 1986.
- [36] A. Zabet-Khosousi and A.A. Dhirani. Charge transport in nanoparticle assemblies. *Chemical Reviews*, 2008.
- [37] C Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley and Sons, Inc., New York, 2004.
- [38] Allen Miller and Elihu Abrahams. Impurity Conduction at Low Concentrations. *Physical Review*, 120(3):745–755, 1960.

- [39] Daeha Joung and Saiful I. Khondaker. Efros-Shklovskii variable-range hopping in reduced graphene oxide sheets of varying carbon sp<sup>2</sup> fraction. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 86(23), 2012.
- [40] N.F. F. Mott. Conduction in glasses containing transition metal ions. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1(1):1–17, 1968.
- [41] M Basta, V Picciarelli, and R Stella. An introduction to percolation. *European Journal of Physics*, 15(3):97–101, 1994.
- [42] P. Stallinga. Electronic transport in organic materials: Comparison of band theory with percolation/(variable range) hopping theory. *Advanced Materials*, 23(30):3356–3362, 2011.
- [43] Varsha Rani, Akanksha Sharma, Pramod Kumar, Budhi Singh, and Subhasis Ghosh. Charge transport mechanism in copper phthalocyanine thin films with and without traps. *RSC Advances*, 7(86):54911–54919, 2017.
- [44] Issai Shlimak. *Is Hopping a Science?* WORLD SCIENTIFIC, 1 edition, apr 2015.
- [45] Vinay Ambegaokar, B. I. Halperin, and J. S. Langer. Hopping Conductivity in Disordered Systems. *Physical Review B*, 4(8):2612–2620, 1971.
- [46] M. Pollak. A percolation treatment of dc hopping conduction. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 11(1):1–24, 1972.
- [47] N. F. Mott. *Conduction in non-crystalline materials*. Clarendon Press, Oxford, 2 edition, 1993.
- [48] Heng Liu, Alexandre Pourret, and Philippe Guyot-Sionnest. Mott and Efros-Shklovskii variable range hopping in CdSe quantum dots films. *ACS Nano*, 4(9):5211–5216, 2010.
- [49] Youzhu Zhang, Oeihua Dai, Miguel Levy, and M. P. Sarachik. Probing the Coulomb Gap in Insulating n-Type CdSe. *Physical Review Letters*, 64(22):2687–2690, 1990.
- [50] E. M. Hamilton. Variable range hopping in a non-uniform density of states. *Philosophical Magazine*, 26(4):1043–1045, 1972.
- [51] N.F. Mott. Coulomb gap and low-temperature conductivity of disordered systems. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 8(11):L239–L240, jun 1975.



- [52] A. L. Efros and B. I. Shklovskii. Coulomb gap and low temperature conductivity of disordered systems. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 8(4):L49–L51, 1975.
- [53] V. F. Gantmakher and Lucia I. Man. *Electrons and Disorder in Solids*. Oxford University Press, 2007.
- [54] Boris I. Shklovskii and Alex. L. Efros. *Electronic properties of doped semiconductors*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, solid-stat edition, 1984.
- [55] N. F. Mott. Conduction in non-crystalline materials: III. Localized states in a pseudogap and near extremities of conduction and valence bands. *Philosophical Magazine*, 19(160):835–852, 1969.
- [56] Chonnam International University; Nano Materials Lab and Interfaces. Hopping Mechanisms. [http://hyundamjeong.co.kr/index.php?hCode=research\\_03\\_01\\_04](http://hyundamjeong.co.kr/index.php?hCode=research_03_01_04), 2018.
- [57] T. E. Park, J. Suh, D. Seo, J. Park, D. Y. Lin, Y. S. Huang, H. J. Choi, J. Wu, C. Jang, and J. Chang. Hopping conduction in p-type MoS<sub>2</sub> near the critical regime of the metal-insulator transition. *Applied Physics Letters*, 107(22):5, 2015.
- [58] Xing Huang, Peng Sheng, Zeyi Tu, Fengjiao Zhang, Junhua Wang, Hua Geng, Ye Zou, Chong-an Di, Yuanping Yi, Yimeng Sun, Wei Xu, and Daoben Zhu. A two-dimensional  $\pi$ -d conjugated coordination polymer with extremely high electrical conductivity and ambipolar transport behaviour. *Nature communications*, 6(May):7408, 2015.
- [59] Ying Wang, Chao Duan, Lianmao Peng, and Jianhui Liao. Dimensionality-dependent charge transport in close-packed nanoparticle arrays: from 2D to 3D. *Scientific Reports*, 4(1):7565, 2015.
- [60] K. C. Beverly, J. F. Sampaio, and J. R. Heath. Effects of size dispersion disorder on the charge transport in self-assembled 2-D Ag nanoparticle arrays. *Journal of Physical Chemistry B*, 106(9):2131–2135, 2002.
- [61] Kovummal Govind Raj and Pattayil Alias Joy. Cross over from 3D variable range hopping to the 2D weak localization conduction mechanism in disor-

- dered carbon with the extent of graphitization. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17(24):16178–16185, 2015.
- [62] Sedat Dogan, Thomas Bielewicz, Yuxue Cai, and Christian Klinke. Field-effect transistors made of individual colloidal PbS nanosheets. *Applied Physics Letters*, 101(7), 2012.
- [63] Marcus Scheele, David Hanifi, Danylo Zhrebetsky, Slim T. Chourou, Stephanus Axnanda, Benjamin J. Rancatore, Kari Thorkelsson, Ting Xu, Zhi Liu, Lin Wang Wang, Yi Liu, and A. Paul Alivisatos. PbS nanoparticles capped with tetrathiafulvalenetetracarboxylate: Utilizing energy level alignment for efficient carrier transport. *ACS Nano*, 8(3):2532–2540, 2014.
- [64] Denis Greshnykh, Andreas Frömsdorf, Horst Weller, and Christian Klinke. On the electric conductivity of highly ordered monolayers of monodisperse metal nanoparticles. *Nano Letters*, 9(1):473–478, 2009.
- [65] Jannika Lauth, Jakob Marbach, Andreas Meyer, Sedat Dogan, Christian Klinke, Andreas Kornowski, and Horst Weller. Virtually bare nanocrystal surfaces: Significantly enhanced electrical transport in CuInSe<sub>2</sub> and CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> thin films upon ligand exchange with thermally degradable 1-ethyl-5-thiotetrazole. *Advanced Functional Materials*, 24(8):1081–1088, 2014.
- [66] Matthew G. Panthani, Vahid Akhavan, Brian Goodfellow, Johanna P. Schmitz, Lawrence Dunn, Ananth Dodabalapur, Paul F. Barbara, and Brian A. Korgel. Synthesis of CuInS<sub>2</sub>, CuInSe<sub>2</sub>, and Cu(In<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)Se<sub>2</sub> (CIGS) nanocrystal 'inks' for printable photovoltaics. *Journal of the American Chemical Society*, 130(49):16770–16777, 2008.
- [67] Shekhar Priyadarshi, Klaus Pierz, and Mark Bieler. Detection of the Anomalous Velocity with Subpicosecond Time Resolution in Semiconductor Nanostructures. *Physical Review Letters*, 115(25):257401, dec 2015.
- [68] G Gallot and D Grischkowsky. Electro-optic detection of terahertz radiation. *Journal of the Optical Society of America B*, 16(8):1204, 1999.
- [69] Wiel H Evers, Juleon M Schins, Michiel Aerts, Aditya Kulkarni, Pierre Capiod, Maxime Berthe, Bruno Grandidier, Christophe Delerue, Herre S.J. Van Der Zant, Carlo Van Overbeek, Joep L Peters, Daniel Vanmaekelbergh, and Laurens D.A. Siebbeles. High charge mobility in two-dimensional percolative

- networks of PbSe quantum dots connected by atomic bonds. *Nature Communications*, 6:1–8, 2015.
- [70] Feng Wang, Jie Shan, Mohammad A. Islam, Irving P. Herman, Mischa Bonn, and Tony F. Heinz. Exciton polarizability in semiconductor nanocrystals. *Nature Materials*, 5(11):861–864, nov 2006.
- [71] S. Förster, L. Apostol, and W. Bras. Scatter: software for the analysis of nano- and mesoscale small-angle scattering. *Journal of Applied Crystallography*, 43(3):639–646, jun 2010.
- [72] G. D. Thorn. Absorption spectra of 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole and its methyl derivatives. *Canadian Journal of Chemistry*, 38(9):1439–1444, 1960.
- [73] Yong Cheng, Qichun Feng, Ming Yin, Xiaoyan Ren, and Ying-Hua Zhou. A metal-organic gel based on silver salt and 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole with high antibacterial activity and excellent dye adsorption performance. *New Journal of Chemistry*, 40(11):9125–9131, 2016.
- [74] Nicholas C. Anderson, Mark P. Hendricks, Joshua J. Choi, and Jonathan S. Owen. Ligand exchange and the stoichiometry of metal chalcogenide nanocrystals: Spectroscopic observation of facile metal-carboxylate displacement and binding. *Journal of the American Chemical Society*, 135(49):18536–18548, 2013.
- [75] Ruben Dierick, Freya Van den Broeck, Kim De Nolf, Qiang Zhao, André Vantomme, José C. Martins, and Zeger Hens. Surface Chemistry of CuInS<sub>2</sub> Colloidal Nanocrystals, Tight Binding of L-Type Ligands. *Chemistry of Materials*, 26(20):5950–5957, 2014.
- [76] S. M. Firoz Hasan, M. A. Subhan, and Kh. M. Mannan. The optical and electrical properties of copper indium di-selenide thin films. *Optical Materials*, 14(4):329–336, 2000.
- [77] Subba Ramaiah Kodigala. *Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> Based Thin Film Solar Cells*. Academic, 1 edition, 2010.
- [78] Hironori Nishihara, Tsuyoshi Maeda, Akio Shigemi, and Takahiro Wada. First-principles study of defect formation in the photovoltaic semiconductor Cu<sub>2</sub>SnS<sub>3</sub> for comparison with Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> and CuInSe<sub>2</sub>. *Japanese Journal of Applied Physics*, 56(4S):04ES08, 2017.

- [79] E. I. Rogacheva and T. V. Tavrina. Transport properties of p-type CuInSe 2. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39:261–262, 2000.
- [80] Jinhua Hong, Zhixin Hu, Matt Probert, Kun Li, Danhui Lv, Xinan Yang, Lin Gu, Nannan Mao, Qingliang Feng, Liming Xie, Jin Zhang, Dianzhong Wu, Zhiyong Zhang, Chuanhong Jin, Wei Ji, Xixiang Zhang, Jun Yuan, and Ze Zhang. Exploring atomic defects in molybdenum disulphide monolayers. *Nature Communications*, 6:6293, 2015.
- [81] Moon Sung Kang, Ayaskanta Sahu, David J. Norris, and C. Daniel Frisbie. Size- and temperature-dependent charge transport in PbSe nanocrystal thin films. *Nano Letters*, 11(9):3887–3892, 2011.
- [82] A. G. Zabrodskii and K. N. Zinov’eva. Low-temperature conductivity and metal-insulator transition in compensate n-Ge. *Sov. Phys. JETP*, 59:425–433, 1984.
- [83] A. Yildiz, Horzum, N. Serin, and T. Serin. Hopping conduction in In-doped CuO thin films. *Applied Surface Science*, 318:105–107, 2014.
- [84] Jannika Lauth, Sachin Kinge, and Laurens D.A. A Siebbeles. Ultrafast Transient Absorption and Terahertz Spectroscopy as Tools to Probe Photoexcited States and Dynamics in Colloidal 2D Nanostructures. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 231(1):107–119, 2017.
- [85] C. Persson. Thin-film ZnO/CdS/CuIn<sub>1-x</sub>GaxSe<sub>2</sub> Solar Cells: Anomalous Physical Properties of the CuIn<sub>1-x</sub>GaxSe<sub>2</sub> Absorber. *Brazilian Journal of Physics*, 36(3 B):948–951, 2006.
- [86] Yang Yang, Haizheng Zhong, Zelong Bai, Bingsuo Zou, Yongfang Li, and Gregory D Scholes. Transition from Photoconductivity to Photovoltaic Effect in P3HT/CuInSe<sub>2</sub> Composites. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(13):7280–7286, 2012.
- [87] M. V. Yakushev, F. Luckert, A. V. Rodina, C. Faugeras, A. V. Karotki, A. V. Mudryi, and R. W. Martin. Anisotropy of effective masses in CuInSe<sub>2</sub>. *Applied Physics Letters*, 101(26), 2012.
- [88] Yimin Wu, Ilia Korolkov, Xvsheng Qiao, Xianghua Zhang, Jun Wan, and Xianping Fan. Facile synthesis of CuSe nanoparticles and high-quality single-crystal

two-dimensional hexagonal nanoplatelets with tunable near-infrared optical absorption. *Journal of Solid State Chemistry*, 238:279–283, jun 2016.

- [89] Dong Yu, Congjun Wang, and Philippe Guyot-Sionnest. n-type conducting CdSe nanocrystal solids. *Science*, 300(5623):1277–1280, 2003.

# A. Anhang

## A.1. Danksagung

Dass diese Arbeit so vorliegt, verdanke ich Entscheidungen, Taten und verschiedenen Personen, bei denen ich mich auf diese Weise bedanken möchte.

Zunächst möchte ich Prof. Dr. Horst Weller für die Aufnahme in die illustre Gesellschaft des Arbeitskreises danken, in dem ich unter ausgezeichneten Arbeitsbedingungen forschen, diskutieren und kreativ arbeiten konnte. Auch für fachliche Diskussionen, Rat und Tat deinerseits, Horst, möchte ich mich herzlich bedanken. Prof. Dr. Alf Mews danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Zwei Jahre meiner Promotionszeit konnte ich dank des Promotionsstipendiums der Universität Hamburg absolvieren - diese Arbeit wäre so nicht möglich gewesen. Auch möchte ich mich bei der *Pall Mall* Foundation, der Körperschaft der Universität Hamburg und dem Freundes- und Förderverein der Chemie Uni Hamburg bedanken: Hierdurch sind erfolgreiche Konferenzbeiträge in Deutschland, Frankreich, den USA und Kanada erst möglich geworden.

Danke an meine Kooperationspartner und Kollegen Christian Klinke, Jannika Lauth, Natalia Olichwer, Hauke Heller, Rieke Koll, Hendrik Schlicke, Holger Lange und Michael Deffner für viele Diskussionen, gemeinsam investierte Zeit, Labor-Schweiß und rauchende Köpfe. Danke auch an meine Praktikanten Jan Schnelle, Patrick Myslinski, Tom Seddig und Felix Thiel - ihr habt mit sehr geholfen!

Während meiner Zeit als Doktorandin wurden 56 Röntgendiffraktogramme, 370 TEM- und 2177 SEM-Aufnahmen gemacht. Ich danke ganz herzlich Almut Barck (XRD), Daniela Weinert, Stefan Werner, Andreas Kornowski (TEM und SEM) und Robert Schön (SEM). Auch für die technische Einführung in das Transmissionselektronenmikroskopieren danke ich Daniela und für das IR-Spektroskopieren Kathrin

## A. Anhang

---

Hoppe. Danke auch an Clemens Schröter für die Einführung und Hilfe beim lithografieren und Wafer bedampfen. Hendrik, danke für lustige Glovebox-Aktionen, Linux-Link zum Parameter Analyzer und andere Hilfe jeder Art über die Jahre. Danke, Hauke, fürs elektrochemische Licht ins Dunkle bringen (unermüdlich). Auch ein Dank gilt allgemein dem AK Klinke für die Hilfestellungen bei *Probe Station*-Schluckauf und dem wochenlangen gemeinsamen Arbeiten im Dunkeln. Ich danke auch Leonard Heymann (AK Klinke) für die elektronenstrahlolithografisch hergestellten Elektrodenstrukturen.

Ich bin auch sehr dankbar für den Arbeitskreis Weller (AKW), wir hatten schon eine Wahnsinnszeit! Ein besonderer Dank gilt Natalia, Sunhild Salmen, Sarah Wölper, Robert Seher, Felix, Lasse Habercorn, Rieke, Hendrik und Hauke. Dann auch danke an alle "Mitbewohner" des Büros 353<sup>1</sup>: Meine erste Generation mit Sunhild, Sarah, Alexey Petrov (er entfloß uns) und Alexander Gräfe. Es folgten sich teilweise ablösend Lasse Habercorn, Felix, Robert, Marcel Dohrmann und Rieke (die erst nach meiner Zeit einzog). Kollegen, die zu Freunden wurden. Danke für lebhaftes Mittagessen und Kaffeerunden an Kathrin, Tobias Vossmeier, Hauke, Robert Schön und Christian.

Danke an die Cantina Band, ich warte auf unseren ersten Auftritt.

Last but not least:

Vielen Dank an meine Freunde und Familie, die außerhalb des universitären Alltags mein Leben mit Spaß, Liebe, Musik und Freude gefüllt haben, immer für mich da waren, mich stets unterstützt und motiviert haben! Und danke Leif, dass du all dies jeden Tag tust.

---

<sup>1</sup>Generationenübergreifend zu nennen: Flash, Sheila, Helga, Nerfs und andere Pflanzen, Kleintiere und Dinge, die in diesem Büro beherbergt sind und waren.

## A.2. Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, die vorliegende Dissertation selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt zu haben. Die eingereichte schriftliche Fassung entspricht der auf dem elektronischen Speichermedium. Ich versichere, dass diese Dissertation nicht in einem früheren Promotionsverfahren eingereicht wurde.

Hamburg, 19. Dezember 2018

Friederieke E. S. Gorris