



TECHNISCHE UNIVERSITÄT CHEMNITZ

Masterarbeit

zur Erlangung des wissenschaftlichen Grades M.Sc.

Hopping von Ladungsträgern in niedrig-dimensionalen
Halbleitern mit Unordnung:
Simulation von Photolumineszenz unter Berücksichtigung von
Coulomb-Wechselwirkung

Maik Schwuchow

25. November 2021
AG Theoretische Physik – Simulation neuer Materialien

Erstprüferin: Prof. Dr. Angela Thränhardt
Zweitprüfer: Prof. Dr. Carsten Deibel

„Alle Wissenschaft wäre überflüssig, wenn die Erscheinungsform und das Wesen der Dinge unmittelbar zusammenfielen.“

- Karl Marx (1818-1883)

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	3
2.1. Struktur der Festkörper	3
2.1.1. Geordnete Kristallstrukturen	3
2.1.2. Arten der Unordnung	4
2.1.3. Elektronische Eigenschaften geordneter und ungeordneter Systeme	6
2.2. Übergangsmetalldichalkogenide	10
2.3. Übergangsrate zwischen Lokalisierungsstellen	12
2.3.1. Marcus-Theorie	12
2.3.2. Miller-Abrahams-Rate	13
2.3.3. Förster- und Dexter-Transfer	14
2.4. Wechselwirkung von Punktteilchen in der Simulation	16
2.4.1. Coulomb-Wechselwirkung	16
2.4.1.1. Modifikation der Wechselwirkungsenergien	17
2.4.2. Exziton-Exziton-Auslöschung	21
2.5. Die effektive Dielektrizitätszahl und der Bohr-Radius	21
3. Monte-Carlo Simulation von Exzitonen	26
3.1. Hopping-Simulation „MPHS“	26
3.1.1. Simulationsaufbau	27
3.2. Simulierte Photoluminesenzspektren	29
3.3. Hopping-Parameter	31
3.3.1. Weitere Parameter im Fall von Exziton-Exziton-Wechselwirkung .	33
4. Ergebnisse	37
4.1. Diffusion von Exzitonen	37
4.1.1. Isolierte Exzitonen	37
4.1.2. Exzitonenpaare mit variabler Startseparation	38
4.1.3. Hohe Exzitonendichten	40
4.2. Photolumineszenz von Exzitonen	47
4.2.1. Zeitintegrierte Photolumineszenz	47
4.2.1.1. Isolierte Exzitonen	47
4.2.1.2. Hohe Exzitonendichten	49
4.2.2. Zeitabhängige Photolumineszenz	57
4.2.2.1. Rate der Exziton-Exziton-Auslöschung	61

5. Zusammenfassung und Diskussion	63
A. Konvergenz- und Spiegelteilcheneffekte	66
A.1. Superzelle und Spiegelteilchen	66
A.2. Konvergenz der simulierten Spektren	70
B. Visualisierung von Exzitonen-Clustern	76
5. Danksagung	89
6. Selbstständigkeitserklärung	90

1. Einleitung

Seit Jahrtausenden fasziniert die Wissenschaft der Natur und ihrer Phänomene die Menschen. Tatsächlich gibt es wohl nichts dem Menschen eigeneres, als den Drang, das Unbekannte zu erforschen. Während sich das Tier damit begnügt, die Umstände seiner Existenz demütig zu erdulden und lediglich unbewusst auf seine Umwelt einzuwirken, greift der Mensch aktiv in den Lauf der Dinge ein und versucht, sie nach seinem Belieben zu formen. Und wenngleich er diese Macht, das scheinbar Unveränderliche zu verändern, allzu häufig für niedere Ziele missbraucht und sich anmaßt, über der Natur zu stehen, so war es doch dieser Tatendrang, der ihn zu dem gemacht hat, der er heute ist. Von der Entwicklung von Werkzeugen und Waffen, über die Nutzbarmachung des Feuers und den Ackerbau, hin zu kolossalen Wolkenkratzern und der Erforschung des Weltalls. Vor nichts scheint der menschliche Wille haltzumachen.

Die Frage, wie die uns umgebende Materie aufgebaut ist, beschäftigt die Wissenschaftler seit der Antike. Und obwohl bereits die alten Griechen eine Zusammensetzung der Materie aus kleinsten, unteilbaren¹ Teilchen, d. h. Atomen, postulierten, sollte es bis ins 20. Jahrhundert hinein dauern, dass die Teilchennatur der Stoffe, im Gegensatz zur Kontinuumshypothese, in der wissenschaftlichen Welt allgemein anerkannt wurde [1]. Erst seit einigen Jahrzehnten ermöglichen moderne Mikroskopieverfahren (z. B. Rastertunnel- oder Elektronenmikroskope) die Abbildung von Atomen.² Doch aus jedem neuen Ergebnis, aus jeder Erkenntnis über das Wesen der Natur, entspringen neue, noch komplexere Fragen: über den Aufbau der Atome selbst und ihre mikroskopischen Wechselwirkungen untereinander bis zum makroskopischen Verhalten der aus ihnen zusammengesetzten Bauelemente. Die physikalisch-mathematische Beschreibung der Natur und der mit ihr verbundenen Probleme erfordert dabei in den meisten Fällen Vereinfachungen. Eine mathematisch exakte Lösung und Verallgemeinerung ist nur selten möglich. Indessen können mit gezielten Annahmen Modelle zur effektiven Beschreibung bestimmter Phänomene entwickelt und mit theoretischen und experimentellen Methoden überprüft werden. Die Anwendbarkeit des Modells und die Richtigkeit der Schlussfolgerungen, die aus ihm gezogen werden können, sind jedoch stets an die zugrundeliegenden Annahmen geknüpft.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem Modell des Hopping-Transports (dt. Hüpf-Transport) von Exzitonen in ungeordneten niedrigdimensionalen Halbleitern. Unter Hopping versteht man den phonon-unterstützten Tunneltransport zwischen Loka-

¹Obgleich wir heute wissen, dass Atome keineswegs unteilbar sind, so muss man dieser ursprünglich rein philosophischen Überlegung zugutehalten, das Atome mit chemischen Mitteln allein tatsächlich nicht „gespalten“ werden können.

²Das erste (Transmissions-) Elektronenmikroskop wurde Anfang der 1930er Jahre von Ernst Ruska (1906-1988, deutscher Physiker) und Max Knoll (1897-1969, deutscher Elektrotechniker) gebaut [2].

lisierungsstellen (engl. Sites; im Folgenden auch mit „LS“ abgekürzt). Die räumliche Lokalisierung von Wellenfunktionen, d. h. der (exponentielle) Abfall derselben für große Distanzen vom „Zentrum“, hängt dabei eng mit der vorherrschenden Unordnung im System zusammen. Die physikalische Untersuchung ungeordneter Systeme erlebte 1958 mit der Arbeit von Anderson³ zum Thema der Diffusion von Elektronen in einem Gitter mit Zufallspotential ihre Revolution [3]. Und obschon seitdem mehr als 60 Jahre vergangen sind, befindet sich die Theorie des Ladungstransports in ungeordneten Systemen noch in ihrem Anfangsstadium [4]. In einem ähnlichen Zeitraum nahm die Untersuchung der Übergangsmetall-dichalkogenide, z. B. Molybdändisulfid (MoS_2), oder Wolframdiselenid (WSe_2), Fahrt auf. Die quasi-zweidimensionalen Monolagen dieser Materialien zeigen interessante Eigenschaften und erlauben diverse Anwendungsmöglichkeiten, da niedrig-dimensionale Materialien in ihrem physikalischen Verhalten deutlich vom klassischen 3D-Fall abweichen können. In einer Welt, in der technische Bauelemente immer kleiner und ausgefeilter werden (müssen), hat sich das Studium niedrigdimensionaler Systeme daher als besonders fruchtbar erwiesen. Durch ihre geringe Dicke lassen sich unter anderem starke exzitonische Signale, z. B. in Photoluminesenzspektren (PL-Spektren), messen. Dies erlaubt die Untersuchung des Einflusses verschiedener externer und interner Einflüsse (dielektrische Umgebung, Unordnung, Magnetfelder etc.) auf das Material- und Teilchenverhalten.

Ich beginne in Kapitel 2 mit einer allgemeinen Einführung geordneter und ungeordneter Strukturen. Dabei wird näher auf die jeweiligen Folgen für die elektronische Struktur eingegangen und eine der im Zusammenhang zweidimensionaler Strukturen bedeutendsten Materialklassen, die Übergangsmetall-dichalkogenide, beleuchtet. Darauf folgt jeweils eine kurze Beschreibung der wichtigsten Modelle für die Berechnung von Übergangsralten im Bereich des Hopping-Transports von Exzitonen. Den Abschluss des theoretischen Kapitels bildet die Auseinandersetzung mit den elektrostatischen Wechselwirkungen, welche in der Simulation Anwendung finden sollen. In Kapitel 3 wird die verwendete Hopping-Simulation, die grundlegenden Parameter und der allgemeine Simulationsaufbau, beschrieben. Darauf folgt das Ergebnis-Kapitel 4, in dem die Resultate mehrerer Parameterstudien präsentiert werden. Unterschieden wird dabei zwischen dem Diffusionsverhalten und der Photolumineszenz (zeitintegriert und energieintegriert) der Exzitonen. Besonderes Augenmerk gilt dem Vergleich der Ergebnisse ohne und mit Coulomb-Wechselwirkung. In Anhang A beschäftigen wir uns daraufhin mit der Frage, welchen Einfluss Spiegelteilchen auf die simulierten PL-Spektren haben und welches Konvergenzverhalten der Spektren durch hohe Exzitonendichten und Coulomb-Wechselwirkung entsteht. Abschließend zeigt Anhang B eine einfache Möglichkeit der Visualisierung von Exzitonenclustern in der Simulation.

³Philip Warren Anderson (1923-2020), US-amerikanischer theoretischer Physiker und Nobelpreisträger (1977)

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Struktur der Festkörper

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem physikalischen Verhalten lokalisierter Teilchen in (quasi-) zweidimensionalen Halbleiterschichten. Ein wesentlicher Aspekt für die Entstehung von Lokalisierungsstellen (LS) in diesen Systemen ist Unordnung. Da die Beschreibung und Charakterisierung ungeordneter Systeme jedoch im Kern auf der Abweichung von (idealen) periodischen Strukturen beruht, leite ich dieses erste Kapitel mit einer allgemeinen Beschreibung geordneter Kristalle ein. Daraufhin beschäftigen wir uns mit charakteristischen Abweichungen von idealer Periodizität und erläutern die wichtigsten Arten der Unordnung in Festkörpern. Den Abschluss bildet die Auseinandersetzung mit den Folgen von Ordnung und Unordnung für die elektronische Struktur der Materialien.

Die meisten Informationen dieses Kapitels (insofern nicht anders angegeben) stammen aus dem Festkörperphysik-Lehrbuch von Siegfried Hunklinger [5].

2.1.1. Geordnete Kristallstrukturen

Um die physikalischen Eigenschaften eines Materials zu studieren, bedarf es neben einer entsprechenden Theorie auch praktisch herstellbare Proben desselben, welche eine experimentelle Untersuchung der antizipierten theoretischen Ergebnisse bzw. eine grundlegende Bestimmung von Materialparametern erlauben. Zu bestimmende Größen können dabei zum Beispiel die elektronische und optische Bandlücke, Schichtdicken, charakteristische Gitterabstände oder allgemein die Reaktion auf äußere Einflüsse (z. B. Photolumineszenz oder -absorption) sein. Die Wichtigkeit der Möglichkeit einer Herstellung der betrachteten Materialkonfigurationen ist nicht zuletzt aus dem allgemeinen Anspruch gegeben, die gesammelten Ergebnisse auch in Anwendungen verwirklichen zu können. Für die Bestimmung der „reinen“ Material- und Kristalleigenschaften mit möglichst hoher Genauigkeit werden, neben speziellen Messverfahren, vor allem Einkristalle benötigt. Diese sind durch eine großflächig reguläre Atomanordnung auf einem Gitter gekennzeichnet und besitzen daher im gesamten Kristallvolumen die gleichen, meist anisotropen, physikalischen Eigenschaften. Man spricht in diesem Fall von einer vorliegenden Fernordnung. Für die Herstellung von Einkristallen gibt es elaborierte Techniken. Von großer technischer Bedeutung ist das Ziehen von Silizium- und Germaniumkristallen aus der Schmelze mittels des Czochralski¹-Kyropoulos² Verfahrens. Hierbei wird ein Keimkris-

¹Jan Czochralski (1885-1953), polnischer Chemiker

²Spyro Kyropoulos (1887-1967), griechisch-deutscher Physiker

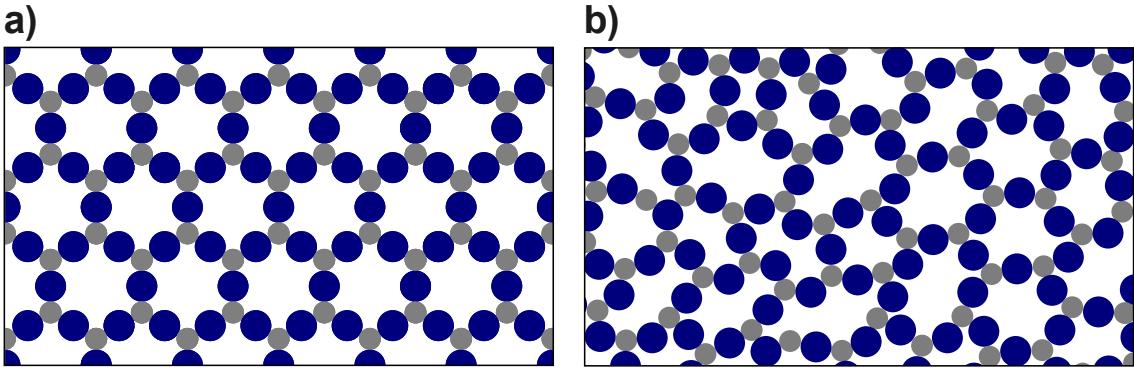


Abb. 1.: Beispiel für strukturelle Unordnung. a) Eine schematische Darstellung einer regelmäßig wiederholten Ringstruktur, bestehend aus Atomen unterschiedlicher Wertigkeit (blaue und graue Kreisflächen). b) Eine unregelmäßige Variation der Bindungswinkel zwischen den Atomen zerstört die Fernordnung und erzeugt irregulär geformte Ringe. Der hier schematisch gezeigte Wechsel von Ordnung (a) zu Unordnung (b) tritt zum Beispiel beim (theoretischen) Übergang vom kristallinen Quarzkristall (SiO_2) zu Quarzglas (a-SiO_2 oder $\alpha\text{-SiO}_2$) auf.

tall an einem Halter langsam aus dem geschmolzenen Material gezogen und gleichzeitig langsam um eine Achse rotiert. Die Temperatur des Keims liegt dabei etwas unter, die der Schmelze etwas über dem Schmelzpunkt, wodurch sich Atome am Keim anlagern. Typische Ziehgeschwindigkeiten bei diesem Verfahren sind einige Millimeter pro Stunde. Für die Herstellung dünner Schichten sind hingegen Beschichtungsverfahren wie die chemische und physikalische Gasphasenabscheidung von großer Bedeutung. Während bei der chemischen Variante (engl. Abk. CVD) durch eine chemische Reaktion an der Oberfläche des Substrates ein gasförmig vorliegendes Material als Feststoff abgeschieden wird, basiert die physikalische Gasphasenabscheidung (engl. Abk. PVD) auf der Verdampfung des abzuscheidenden Materials durch ein physikalisches Verfahren, z. B. durch Laser- oder Ionenbeschuss, und dessen Kondensation auf dem Substrat.

Werden bei der Zucht des Kristalls, z. B. durch Abkühlen der Schmelze, keine besonderen Vorkehrungen getroffen, so ist der resultierende Festkörper in der Regel polykristallin. Er besteht also aus kleinen geordneten Bereichen (Kristalliten), die zwar intern eine reguläre Struktur aufweisen, aber untereinander nicht identisch sind. Sind die Kristallite regellos orientiert, so weisen polykristalline Materialien isotrope physikalische Eigenschaften auf.

2.1.2. Arten der Unordnung

Treten bei der Kristallzucht starke zeitliche Fluktuationen und räumliche Gradienten der Temperatur auf, so ist keine Ausbildung geordneter Strukturen mit atomarer Fernordnung möglich. Das Ergebnis ist im Allgemeinen ein amorpher Festkörper, z. B. ein Glas. Dieser zeichnet sich dadurch aus, dass sich die Atome oder Moleküle nicht auf regelmäßig

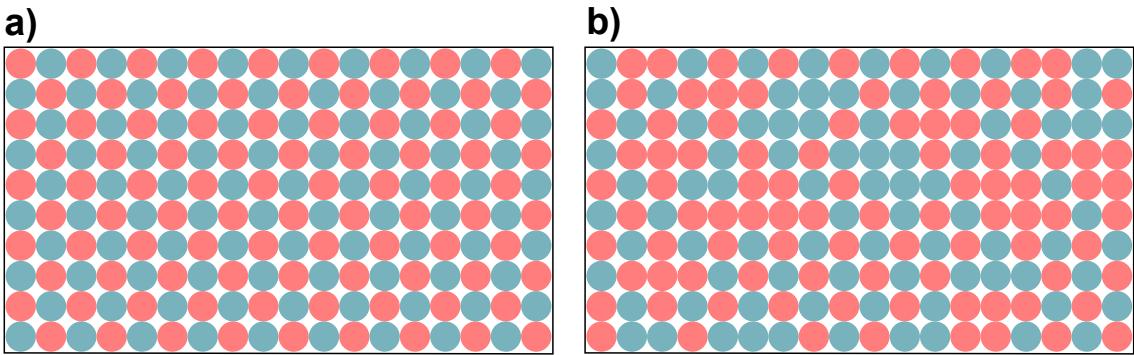


Abb. 2.: Beispiel für substitutionelle Unordnung. a) Eine schematische Darstellung einer periodischen zweiatomigen Struktur. b) Die Gitterplätze befinden sich an den selben Positionen wie in a), die sie besetzende Atomart (blau oder rot) ist jedoch zufällig verteilt.

angeordneten Plätzen befinden. Es liegt daher keine Fernordnung vor, d. h. es fehlt die Translationssymmetrie des atomaren Aufbaus. Jedoch können auch amorphe Materialien über eine Nahordnung, z. B. gleiche Bindungsverhältnisse zwischen den Atomen, verfügen. Ein Beispiel hierfür ist in Abb. 1 gezeigt. Auf der linken Seite bilden zwei- und dreiwertige Atome (blaue und graue Kreisflächen) eine regelmäßige Ringstruktur. Auf der rechten Seite treten irregulär geformte „Ringe“ aufgrund kleiner Abweichungen in den Bindungswinkeln zwischen den Atomen auf. Aus chemischer Sicht besteht jedoch immer noch eine Nahordnung: zweiwertige Atome sind jeweils mit zwei dreiwertigen Atomen verbunden. Diese Form der Abweichung von einer regelmäßigen Kristallstruktur wird als *strukturelle Unordnung* bezeichnet. Eine andere Art der Unordnung ist in Abb. 2 ange deutet: *substitutionelle Unordnung* kann in Legierungen (z.B. CuZn über der kritischen Temperatur von 735 K) beobachtet werden. Hierbei sind die Atome zwar auf festen Gitterpositionen angeordnet und liegen im gleichen stöchiometrischen Verhältnis vor; ob ein Gitterplatz jedoch mit dem einen oder dem anderen Atom besetzt ist, ist zufällig verteilt. Ein weiteres Beispiel für Unordnung in Festkörpern ist *Orientierungs-Unordnung*, bei der beispielsweise magnetische Momente von Atomen oder die Längsachsen von nicht kugelsymmetrischen Teilchen uneinheitlich angeordnet sind, z. B. in Molekulkristallen.

Zusätzlich zu diesen gewissermaßen idealen Abweichungen von der Gittersymmetrie in Kristallen spielen *Defekte* bei der Beschreibung von Unordnung in realen Systemen eine große Rolle. Bedenkt man, dass die Teilchendichte in regulären Festkörpern in der Größenordnung von 10^{23} m^{-3} liegt, wird deutlich, dass eine perfekte, fehlerlose Anordnung dieser Teilchen bereits rein statistisch ausgeschlossen ist. Neben Punktdefekten (Leerstellen, Zwischengitteratome, Fremdatome), deren Störung des Gitters auf wenige Atomabstände begrenzt ist, können auch makroskopisch ausgedehnte Störungen der Gitterstruktur auftreten, sogenannte Liniendefekte (z. B. Versetzungen) und Flächendefekte (z. B. Korngrenzen). Während Punktdefekte überwiegend die elektronischen und optischen Eigenschaften der Kristalle verändern, können ausgedehnte Defekte auch die

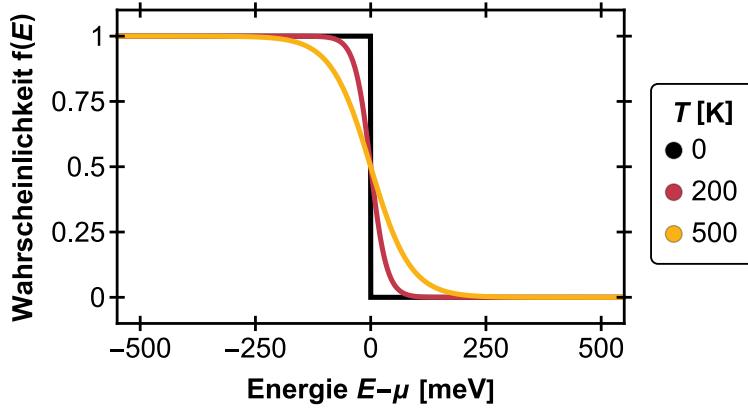


Abb. 3.: Die Fermi-Dirac-Verteilung (siehe Gl. 2.1) für drei Temperaturen T . Bei einer Energie von $E = \mu$ ist die Besetzungswahrscheinlichkeit gerade 0.5.

mechanischen Eigenschaften beeinflussen. Das Auftreten von Punktdefekten kann daher auch gewünscht sein, um die Eigenschaften des Materials zu verändern: die gezielte Verunreinigung eines Kristall durch Fremdatome, die Dotierung, ist eines der wichtigsten Konzepte der modernen Halbleitertechnik.

Durch das Fehlen der Translationssymmetrie in amorphen Materialien verlieren Begriffe wie Leerstelle oder Zwischengitteratom hier ihre Bedeutung. Typisch für amorphe Substanzen ist jedoch das Vorhandensein *aufgebrochener oder ungesättigter Bindungen* (engl. dangling bonds), z. B. in a-Si typischerweise $10^{19} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Ein Beispiel für das komplexe Zusammenspiel und die teilweise Überlappung von Defekten und den oben dargestellten prinzipiellen Unordnungsarten ist die Isotopen-Streuung. Hierbei wird die Periodizität des Kristalls durch den Massenunterschied zwischen verschiedenen Atomsorten gestört. Für Phononen wirken diese Punktdefekte wie geometrische Hindernisse und sorgen für Streuung, was die Wärmeleitfähigkeit des Materials deutlich verändern kann.

2.1.3. Elektronische Eigenschaften geordneter und ungeordneter Systeme

Eine über große Distanzen periodische Struktur im Kristall bedeutet für die Elektronen eine Bewegung in einem periodischen Potential, das die Translationssymmetrie des Gitters besitzt. Die Lösungen der stationären Schrödinger-Gleichung (in Einelektronen-Näherung) für ein solches Potential sind ebene Wellen, welche mit einer gitterperiodischen Modulationsfunktion multipliziert werden. Diese Wellenfunktionen werden Blochfunktionen³ genannt. Während freie Elektronen eine parabolische Energiedispersion $E \propto k^2$ besitzen, wird die Dispersion von Elektronen unter dem Einfluss eines idealen gitterperiodischen Potentials durch das Bändermodell beschrieben. Es existieren Ener-

³Felix Bloch (1905-1983), schweizerischer Physiker und Nobelpreisträger (1952)

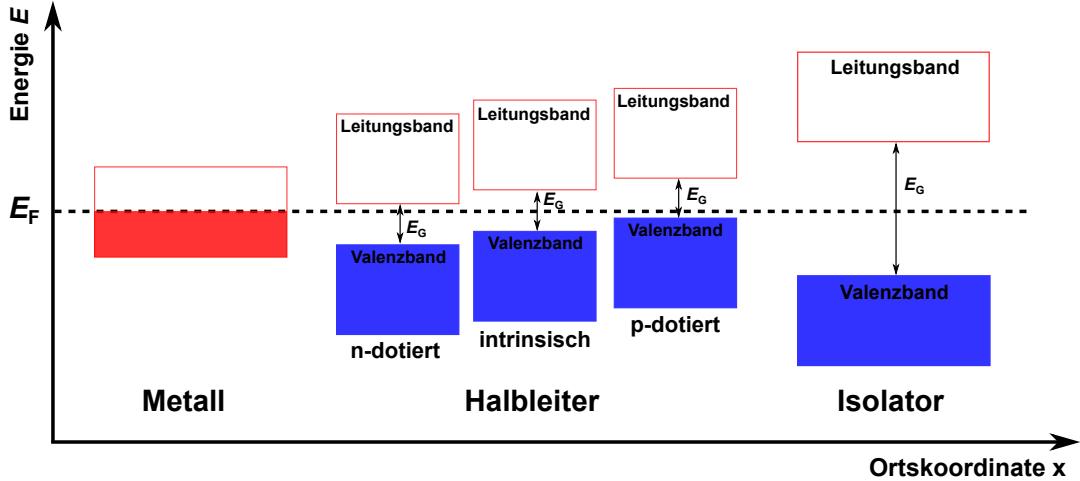


Abb. 4.: Schematische Darstellung verschiedener Bandstrukturen im Ortsraum bei $T = 0 \text{ K}$. Je nach Lage des Fermi-Level E_F beziehungsweise der Größe der Bandlücke E_G kann zwischen Metall (E_F nicht in Bandlücke), Halbleiter (E_F in Bandlücke mit $E_G < 3 \text{ eV}$) und Isolator (E_F in Bandlücke mit $E_G > 3 \text{ eV}$) unterschieden werden. Ein gefülltes Kästchen symbolisiert besetzte Zustände.

giebereiche mit (quasi-) kontinuierlich verteilten Zuständen (genannt Energiebänder) und „verbotene“ Bereiche ohne Zustände. Die Energiedispersionskurven $E(k)$ bilden die Bandstruktur.

Bei der Interpretation der Bandstruktur ist die Fermi-Energie (bzw. das Fermi-Level) von zentraler Bedeutung. Da Elektronen Fermionen sind, d. h. sie besitzen halbzahligen Spin, wird die thermische Besetzung der möglichen Zustände durch die Fermi-Dirac-Verteilung bestimmt. Die Besetzungswahrscheinlichkeit f bei einer bestimmten Energie E ist hier gegeben durch (siehe Abb. 3):

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} + 1}. \quad (2.1)$$

Hier bezeichnet k_B die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur und $\mu = \frac{\partial F}{\partial N}|_{T,V=\text{const.}}$ das chemische Potential (mit der freien Energie F , der Teilchenzahl N und dem Volumen V). Bei $T = 0 \text{ K}$ sind alle Zustände mit $E < \mu$ besetzt und alle mit $E > \mu$ unbesetzt. Der Grenzwert $\mu(T = 0 \text{ K})$ wird als *Fermi-Energie* E_F bezeichnet. Für Temperaturen oberhalb des absoluten Nullpunktes verwendet man stattdessen die Bezeichnung *Fermi-Level*, um die Energie zu benennen, bei der die Besetzungswahrscheinlichkeit nach Gl. 2.1 exakt 50 % beträgt (das Fermi-Level ist im Allgemeinen temperaturabhängig). Für endliche Temperaturen weicht die harte Kante der Fermi-Dirac-Verteilung auf, wodurch auch Zustände über E_F besetzt werden können. In Abb. 4 sind schematisch verschiedene Möglichkeiten der Anordnung der Bänder relativ zur Fermi-Energie gezeigt (der Einfachheit halber ohne Richtungsabhängigkeit und bei $T = 0 \text{ K}$). Liegt das Fermi-Level in einem Band, so spricht man im Allgemeinen von einem Metall. Diese Konfiguration hat zur

Folge, dass das entsprechende Band nicht vollständig besetzt ist und dadurch direkt am Fermi-Level freie Zustände für eine Umverteilung zur Verfügung stehen. Dies ermöglicht unter anderem eine hohe elektrische Leitfähigkeit. Je nach Wertigkeit des Metalls ist es auch möglich, dass sich mehrere Bänder im Bereich des Fermi-Levels überlappen. Ist der Überlapp gering, so ist die Zustandsdichte in der Umgebung des Fermi-Levels minimal und es stehen nur wenige Elektronen für den Transport zur Verfügung. Man spricht in diesem Fall von Halbmetallen (engl. semi-metal), z. B. Arsen oder Antimon.⁴ Liegt E_F in einer Bandlücke, kann zwischen Halbleitern und Isolatoren unterschieden werden (je nach Größe der Bandlücke E_G). Durch das Fehlen von Zuständen direkt bei E_F fällt die mögliche Dichte mobiler Ladungsträger, d. h. für den Transport zur Verfügung stehender Teilchen, in diesen Materialien deutlich geringer als in Metallen aus, was wiederum direkte Auswirkungen auf die physikalischen Eigenschaften hat, z. B. weisen sie im Allgemeinen deutlich geringere elektrische Leitfähigkeiten auf, die jedoch mit der Temperatur stark ansteigen.

Ein Aspekt mit großer Anwendungsrelevanz bezüglich der Ladungsträgerdichte und des Fermi-Levels in Halbleitern ist die Dotierung. Durch die Einbringung von Fremdatomen mit zusätzlichen (n-Dotierung) oder einer geringeren Anzahl (p-Dotierung) an Elektronen werden in der Bandstruktur zusätzliche Energieniveaus in der Nähe des Leitungsbandes (n-Dotierung) bzw. des Valenzbandes (p-Dotierung) geschaffen. Es werden demnach zusätzliche Ladungsträger zur Verfügung gestellt. Prinzipiell gilt hierbei, dass Dotierung nicht die absolute Position des Fermi-Levels verändert: ein im thermodynamischen Gleichgewicht befindliches System besitzt an jedem Punkt das gleiche Fermi-Level (vgl. Abb. 4). Dotierung verschiebt (oder verzerrt) die Bandstruktur und verändert damit lediglich die relative Position zwischen Fermi-Level und Bandkanten. Des Weiteren sei erwähnt, dass das Fermi-Level (sowie die Temperatur) strikt nur im thermodynamischen Gleichgewicht definiert ist. Manchmal ist es indes möglich, auch außerhalb des Gleichgewichts ein „Quasi-Fermi-Level“ zu definieren, welches eine einfachere Beschreibung von Nichtgleichgewichtseffekten ermöglicht. Ein Beispiel hierfür ist Beleuchtung einer Solarzelle mit Licht einer (ausreichend) kurzen Wellenlänge. Die Ladungsträger relaxieren innerhalb der Bänder auf einer deutlich schnelleren Zeitskala als über die Bandlücke hinweg, sodass es möglich ist, das aus der Beleuchtung folgende Ungleichgewicht der Besetzung als Quasi-Gleichgewicht zu interpretieren. Dieses kann dann durch zwei Quasi-Fermi-Level (je eines bezüglich Valenz- und Leitungsband) beschrieben werden.

Lokalisierung Liegt im Kristall eine ausreichende Gitterperiodizität (Fernordnung) vor, kann man im Allgemeinen davon sprechen, dass sich die Ladungsträger an allen Gitterplätzen zugleich befinden. Aufgrund dieser großen Ortsunschärfe spricht man daher auch von *delokalisierten* Teilchen. Wird die Gitterperiodizität geringfügig gestört, z. B. durch schwache Verunreinigung oder Defekte, so können sich diskrete Energieni-

⁴Es existieren auch Stoffe, die nur für eine Elektron-Spin-Orientierung metallische Eigenschaften zeigen und für die andere Orientierung nicht. Während dieser Kategorie im deutschen Sprachgebrauch meist keine eigene Bezeichnung zukommt, wird sie im Englischen als „half-metal“ bezeichnet und unterscheidet sich grundlegend vom „Halbmetall“.

veaus in der Bandlücke bilden (engl. traps) und die entsprechenden Wellenfunktionen sind an diesen Stellen stärker lokalisiert [4, 6].⁵ Bei Verstärkung der Unordnung können sich diese zusätzlichen Niveaus in kontinuierliche Bereiche innerhalb der Bandlücke ausdehnen, wobei die Zustandsdichte im Bereich der Bandlücke mehrere Größenordnungen unterhalb des Wertes in den Bändern liegt [4, 7]. Zusätzlich verschieben die Bandkanten mit steigender Unordnung in Richtung Bandlücke, wodurch diese kleiner wird, und die Anfangsbereiche der Zustandsdichte „verschmieren“ [4, 7]. Durch letzteren Effekt entstehen sogenannte „band tails“, also Ausläufer der Bänder in die Bandlücke, in denen sich lokalisierte Zustände befinden. Der Verlauf der Zustandsdichte der Ausläufer ist meist exponentiell (in diesem Zusammenhang spricht man auch von Urbach⁶-Ausläufern [8]) oder gauß⁷-förmig [4, 7].

Während eindimensionale ungeordnete Systeme stets *nur* lokalisierte Zustände, unabhängig vom Grad der (statischen) Unordnung, enthalten, erfordert der dreidimensionale Fall eine gewisse „Mindestunordnung“, um alle Zustände zu lokalisieren (sog. Anderson-Übergang [3]). Da die notwendige Unordnung für diesen Phasenübergang energieabhängig ist, ergeben sich „Mobilitätskanter“ E_C (engl. mobility edges⁸). Elektronische Zustände mit Energien $E < E_C$ sind lokalisiert, Zustände mit Energien $E > E_C$ sind delokalisiert (für Löcher äquivalent). Da durch die gestörte Translationssymmetrie des Gitters jedoch streng genommen keine „traditionelle“ Bandtheorie mehr möglich ist, wird an dieser Stelle meist nicht von delokalisierten Zuständen gesprochen, sondern von „ausgedehnten“ Zuständen (engl. extended states) oberhalb der Mobilitätskante (für Löcher unterhalb) [4]. Diese Wortwahl ist in der Literatur jedoch nicht einheitlich. Liegen ausgedehnte Zustände vor und ist die Temperatur hoch genug, um eine ausreichende thermische Besetzung dieser zu gewährleisten, so ergibt sich ein dem geordneten Fall ähnliches Leitungsverhalten [4, 11]. Überwiegt die Besetzung lokalierter Zustände, so weicht das Verhalten im Allgemeinen deutlich vom kristallinen Fall ab.⁹

Zweidimensionale Systeme stellen für die Unordnungslokalisierung einen Grenzfall dar. Die Frage, ob eine Mindestunordnung gegeben sein muss, um alle Zustände zu lokalisieren, ist in diesen Systemen umstritten und kann stark von den in der Theorie berücksichtigten physikalischen Effekten abhängen: es ist bekannt, dass zum Beispiel die Modellierung von externen magnetischen Feldern, Spin-Bahn-Kopplung oder Wechselwirkungen zwischen den Teilchen das Lokalisierungsverhalten stark beeinflussen kann [7, 14].

⁵Man spricht von Lokalisierung, wenn die Wellenfunktion für große Entfernung vom Maximum auf Null fällt. Dies geschieht meist exponentiell, wobei die Zerfallskonstante „Lokalisierungslänge“ oder „Lokalisierungsradius“ genannt wird [7].

⁶Franz Urbach (1902-1969), österreichischer Physiker

⁷Johann Carl Friedrich Gauß (1777-1855), deutscher Mathematiker und Physiker

⁸Diese Begrifflichkeit geht auf Sir Nevill Francis Mott (1905-1996), britischer Physiker und Nobelpreisträger (1977), zurück [9, 10].

⁹Bei organischen Materialien, in denen sich die Ladungsträger auf Polymerketten befinden, kann auch eine Delokalisierung auf den (geordneten) Molekülen vorliegen, welche den intramolekularen Transport beschleunigt [12]. Beziüglich der Leitungseigenschaften (z. B. Ladungsträgermobilität) sind es aber meist die ungeordneten Bereiche, z. B. der Übergang zwischen den Molekülen, welche limitierend wirken [13].

Anwendungsbeispiel Unordnung in Halbleitern umfasst ein weites wissenschaftliches Gebiet.¹⁰ Von verschiedenen Arten bis hin zu unterschiedlichen Graden ihrer Ausprägung zeigt das Thema eine große Vielfalt. Daher wird es auch nicht verwundern, dass die Folgerungen für die elektronischen Eigenschaften (z. B. für den Transport von Ladungsträgern) ebenso umfangreich sind [16–22]. Ebenso ist auch die theoretische Beschäftigung mit derartigen Materialien breit aufgefächert, von „gemischten“ Ansätzen wie dem „multiple trapping and release“ Modell bis zum reinen Hüpftransport zwischen den Lokalisierungsstellen [23–27].

Als Beispiel für das Hopping von Exzitonen und die allgemeine Komplexität von „Unordnung“ sei die eng mit der vorliegenden Arbeit verknüpfte Situation der Adsorption von Gasmolekülen (primär Stickstoff und Sauerstoff) auf der Oberfläche einer dünnen Halbleiterschicht beschrieben.¹¹ Die elektrischen und optischen Eigenschaften dünner Schichten hängen in hohem Maße von ihrer Oberfläche ab. Befinden sich auf dieser (in unregelmäßiger Anordnung) Gasmoleküle, so werden diese die Materialeigenschaften maßgeblich verändern: die periodische Potential-Landschaft in der Ebene der Schicht wird durch die adsorbierten Moleküle beeinflusst. Das daraus folgende „effektive“ Potential besitzt an eben diesen Stellen lokale Minima, was zu einer Lokalisierung der Teilchen im Material führt. Dies gilt für Elektronen und Löcher ebenso wie für Mehrteilchenzustände, z. B. Exzitonen. In der Bandstruktur des Materials äußert sich diese Lokalisierung durch zusätzliche Energieniveaus unterhalb des natürlichen Exzitonniveaus. Zwischen diesen Lokalisierungsstellen springen die Exzitonen, zum Beispiel angeregt durch einen Laserpuls, hin und her, relaxieren innerhalb der Zustandsdichte und zerfallen schließlich (strahlend oder nichtstrahlend). Photolumineszenz-Messungen ergeben in der Folge eine Rotverschiebung der emittierten Strahlung [28, 29].

2.2. Übergangsmetallchalkogenide

Eine Materialklasse, welche sich hervorragend eignet, um die physikalischen Eigenschaften von (quasi-) zweidimensionalen Halbleitern zu untersuchen, sind die Übergangsmetallchalkogenide. Es handelt sich hierbei um Halbleiterschichten mit der allgemeinen Formel MX_2 . M steht dabei für ein Übergangsmetall wie Molybdän oder Wolfram und X für ein Chalkogen (6. Hauptgruppe des Periodensystems) wie Schwefel oder Selen. Der schematische Aufbau eines solchen Materials ist in Abb. 5 dargestellt: eine Monolage besteht aus drei atomaren Ebenen. Die Metall-Atome befinden sich in der Mitte und sind umgeben von zwei Lagen aus Chalkogen-Atomen. Die Atome bilden dabei ein hexagonales Gitter (Honigwaben-Struktur) [30, 31]. Bedeutende Vertreter dieser Materialklasse sind Molybdändisulfid MoS_2 , Molybdändiselenid $MoSe_2$, Wolframdisulfid WS_2 und Wolframdiselenid WSe_2 . Unter anderem diese Materialien sind für die Forschung von besonderem Interesse, da sie als Monolage eine direkte Bandlücke besitzen (an den K-Punkten der Brillouin-Zone) [32–34]. Dies erlaubt weitreichende Anwendungs-

¹⁰ Auch die ungeordneten Metalle stellen ein umfassendes Themengebiet dar. Es sei an dieser Stelle auf das Lehrbuch von Dugdale [15] verwiesen.

¹¹ Das Material der verwendeten Schicht wird im nächsten Abschnitt näher beschrieben.

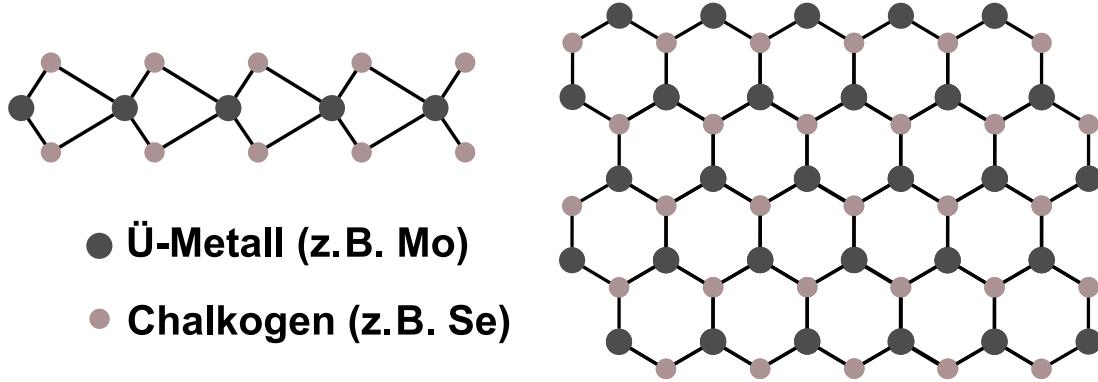


Abb. 5.: Schematischer Aufbau einer Übergangsmetall dichalcogenid-Monolage. a) Seitenansicht der Schicht. b) Aufsicht auf die Schicht. Die größeren, dunkleren Kugeln stehen für die Übergangsmetallatome (Ü-Metall; z. B. Molybdän), während die kleineren, helleren Kugeln die Chalkogenatome symbolisieren (z. B. Selen).

gebiete, z. B. als Transistoren [35, 36], Photodetektoren [37], Solarzellen / LEDs [38, 39] oder in der Gassensorik [40, 41]. Eine Folge der fehlenden Inversionssymmetrie der Übergangsmetall dichalcogenid-Monolagen ist zudem, dass die K-Punkte in der (zweidimensionalen) hexagonalen Brillouin-Zone nicht äquivalent sind [42]. Dies, in Verbindung mit einer starken Spin-Bahn-Aufspaltung (vor allem im Valenzband mit über 100 meV [43]), erlaubt durch links- (bzw. rechts-) zirkular polarisiertes Licht bestimmter Energie die Anregung von Zuständen in der Umgebung des einen oder des anderen K-Punktes mit bestimmtem Spin [44–48]. Die entsprechenden Forschungszweige heißen „spintronics“ bzw. „valleytronics“.

Die dreidimensionalen Kristalle dieser Materialien bestehen aus übereinander „gestapelten“ Monolagen, welche durch van-der-Waals-Anziehung zusammengehalten werden. Die so aufgebauten Kristalle besitzen jedoch eine indirekte Bandlücke [32, 33]. Die Herstellung von Monolagen dieser Materialklasse kann beispielsweise durch mechanische Exfoliation [49], chemische Gasphasenabscheidung [50, 51] oder Molekularstrahlepitaxie [33] erfolgen. Welche Methode im Einzelfall verwendet wird, hängt nicht zuletzt davon ab, welche Qualität die erzielten Schichten haben sollen.

Da die Schichtdicken der Monolagen (bei MoSe_2 ca. 0.7 nm) in der Größenordnung des Exzitondurchmessers liegen (Stichwort „quantum confinement“) und solch dünne Schichten zusätzlich eine stark verringerte Abschirmung elektrischer Felder aufweisen, liegen die Bindungsenergien von Exzitonen hier im Bereich mehrerer hundert Millielektronenvolt [50–52]. Dadurch lassen sich selbst bei Raumtemperatur exzitonische Effekte in Photolumineszenz- (PL-) Spektren beobachten [53–55]. Neben dem exzitonischen Grundzustand sind dabei auch höher angeregte Zustände messbar [56].¹² Der energetisch niedrigste optische Übergang wird in der Regel als A-Exziton bezeichnet. Er befindet

¹²Und obgleich die Reihe angeregter Exzitonzustände von der klassischen Rydberg-Formel des Wasserstoffs abweicht, zeigt sich an dieser Stelle die Ähnlichkeit zwischen Wasserstoff-Atom und Exziton [56].

sich für MoSe₂ bei einer Energie von ca. 1.65 eV bis 1.66 eV (für niedrige Temperaturen) [57]. Bezuglich weiterer Materialparameter und deren Verwendung in der Simulation sei an dieser Stelle auf den Abschnitt 2.5 verwiesen.

Sind zusätzliche, „überschüssige“ Ladungsträger vorhanden, z. B. durch extrinsisches Doping (Substratdoping), können auch trionische Signale im PL-Spektrum auftreten [58, 59]. Trionen sind gebundene Zustände aus einem Exziton und einem Elektron bzw. Loch. Das Trion wird daher auch als geladenes Exziton bezeichnet und besitzt in diesen Materialien Bindungsenergien in der Größenordnung von 30 meV [60]. Entsprechend hohe Anregungsleistungen erlauben zudem die Messung von Biexzitonen im PL-Spektrum [61, 62]. Es handelt sich dabei um Komplexe aus zwei durch Dipol-Dipol-Anziehung gebundenen Exzitonen. Theoretisch sind auch noch größere Teilchenkomplexe denkbar [63]. Diese stellen jedoch hohe Anforderungen an die Qualität des Materials sowie die verwendeten Messmethoden und sind für die Anwendung nur von geringer Relevanz.

2.3. Übergangsrationen zwischen Lokalisierungsstellen

Der Übergang von Ladungsträgern (und Exzitonen) zwischen lokalisierten Zuständen, sprich der räumliche Übergang zwischen Lokalisierungsstellen (LS), kann auf unterschiedliche Weisen beschrieben werden. Ich will im Folgenden kurz auf die vier Haupttheorien eingehen: die Marcus-Theorie [64], die Miller-Abrahams-Rate [65], den Förster [66]- und den Dexter-Transfer [67]. Die meisten Informationen stammen hierbei, insofern nicht anders angegeben, aus der Doktorarbeit von Xander de Vries [68].

2.3.1. Marcus-Theorie

Beim Hopping in molekularen Materialien, z. B. organischen Halbleitern, müssen im Allgemeinen intramolekulare Schwingungen berücksichtigt werden [69]. Für ausreichend hohe Temperaturen können diese jedoch klassisch (ohne Quantisierung) behandelt werden und der Übergang zwischen zwei Zuständen i und j kann als Übergang zwischen zwei harmonischen Oszillatoren, d. h. parabelförmigen Potentialen, welche dem Gesamtsystem im Anfangs- und im Endzustand entsprechen, betrachtet werden. Eine solche Potential-Energielandschaft ist in Abb. 6 dargestellt. Der Energiewert χ wird dabei als Reorganisationsenergie bezeichnet und entspringt der Kopplung der Ladung an die Molekülschwingungen. Im praktischen Sinne handelt es sich dabei um eine Art „self-trapping“: die Anwesenheit der Ladung verzerrt das Molekül und dessen Umgebung, was für eine effektive Polarisation sorgt. Dies senkt die LS-Energie ab, nachdem das Teilchen bei diesem „gelandet“ ist. Das Teilchen relaxiert also energetisch durch eine „Anpassung“ seiner Umgebung (siehe Abb. 6). Die Marcus¹³-Rate lautet:

$$\nu_{ij} = \frac{\|I_{ij}\|^2}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi}{\chi k_B T}} e^{-\frac{E_A}{k_B T}}. \quad (2.2)$$

¹³Rudolph Arthur Marcus (geb. 1923), US-amerikanischer Chemiker und Nobelpreisträger (1992)

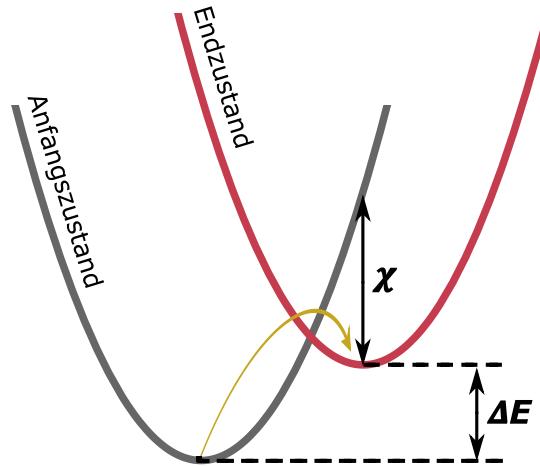


Abb. 6.: Schematische Darstellung des Übergangs (gelber Pfeil) zwischen zwei versetzten harmonischen Potentialen (graue und rote Parabel).

Die Energie, welche benötigt wird, um vom Anfangszustand i in den Endzustand j zu gelangen, ist $E_A = \frac{(\Delta E + \chi)^2}{4\chi}$. ΔE bezeichnet den Unterschied der Zustandsenergien (siehe Abb. 6) und I_{ij} steht für das Transferintegral des Übergangs, also den Überlapp der elektronischen Wellenfunktionen zwischen den Orten i und j . Ein interessanter Aspekt von Gl. 2.2 ist, dass die Marcus-Rate für Sprünge tief in die Energielandschaft erst ein Maximum erreicht (bei $\Delta E = -\chi$) und dann, für noch tiefer liegende Energien, wieder abnimmt. Dieser Bereich wird als „invertiertes Regime“ bezeichnet und ist experimentell nachgewiesen [70]. Obwohl die Rate für den Ladungstransfer entwickelt worden ist, kann auch der Hüpftransport von Exzitonen beschrieben werden, indem entsprechend die Kopplung der Exzitonen an die Schwingungen betrachtet wird [69].

Um zu der im folgenden Abschnitt erläuterten Miller-Abrahams-Rate die Gemeinsamkeiten (und Unterschiede) zu verdeutlichen, kann die Marcus-Rate 2.2 auch wie folgt interpretiert werden: der Transferintegral-Anteil, welcher den Überlapp der Wellenfunktionen kennzeichnet, ist proportional zur Tunnelwahrscheinlichkeit zwischen den beiden Orten. Multipliziert wird dieser Tunnelterm mit einem exponentiellen Energieterm, in welchen neben der Reorganisationsenergie vor allem die unterschiedlichen Zustandsenergien einfließen.

2.3.2. Miller-Abrahams-Rate

Im Jahr 1960 veröffentlichten Miller¹⁴ und Abrahams¹⁵ eine Rate für den Hüpf-Übergang in einem n-dotierten Halbleiter. Die Zustandsdichte der Anfangs- und Zielzustände soll dabei konstant sein und der Übergang (für $\Delta E \neq 0$) durch Absorption oder Emission

¹⁴ Allen Miller, US-amerikanischer Physiker

¹⁵ Elihu Abrahams (1927-2018), US-amerikanischer Physiker

eines einzelnen Phonons stattfinden. Die Übergangsrate zwischen den Lokalisierungsstellen i und j lautet:

$$\nu_{ij} = \nu_0 e^{-\frac{2r_{ij}}{\alpha}} e^{-\frac{\Delta E + \|\Delta E\|}{2k_B T}}. \quad (2.3)$$

ΔE beschreibt wiederum den Energieunterschied zwischen Anfangs- und Endzustand, r_{ij} den räumlichen Abstand zwischen den Lokalisierungsstellen und α die Lokalisierungslänge der Wellenfunktion in den Zuständen i und j . Bei einem Radius von α ist die Wellenfunktion auf das $1/e$ -fache des Maximalwertes abgeklungen. Die Herleitung der Miller-Abrahams- (MA) Rate basiert auf einer störungstheoretischen Betrachtung des Übergangs und ist daher streng genommen nur für einen geringen Überlapp der Wellenfunktionen gültig: dies impliziert eine obere „Grenze“ für die modellierbare Lokalisierungstellen-Dichte. ν_0 bezeichnet die „attempt-to-escape frequency“ (dt. Fluchtversuch-Frequenz), welche mit den Phononenfrequenzen im Material übereinstimmt. Man erkennt in Gl. 2.3 direkte Parallelen zur Marcus-Rate 2.2. Erstens ein Tunnelanteil, in diesem Fall explizit als Maximalrate ν_0 multipliziert mit einer exponentiellen Abstandsabhängigkeit. Zweitens ein von der Energiedifferenz ΔE abhängiger Boltzmann-Term, der den Sprung zu höheren Energien in der Energielandschaft exponentiell unwahrscheinlicher macht. Während in der Marcus-Rate die elektronische Relaxation explizit in Form der Reorganisationsenergie berücksichtigt wird, ist eine Grundannahme der MA-Rate, dass sich die Wellenfunktionen in Anfangs- und Zielzustand nur wenig unterscheiden. Es gilt also:

$$\nu_{ij}^{\text{MA}} \equiv \nu_{ij}^{\text{Marcus}} \quad \text{für } \chi \rightarrow 0.$$

Es werden im Miller-Abrahams-Formalismus normalerweise jegliche molekularen Details ignoriert. In der Marcus-Rate fließen diese Beiträge indes in das Transferintegral I_{ij} , sowie in die Reorganisationsenergie χ ein, deren genaue Berechnung jedoch aufwendig sein kann [13]. Es sei auch erwähnt, dass auf Basis der MA- und Marcus-Raten diverse weiterführende analytische und numerische Modelle entwickelt wurden, die sich im Detailgrad und den modellierten Phänomenen unterscheiden [71–75].

2.3.3. Förster- und Dexter-Transfer

Bereits im Jahr 1948 beschrieb Förster¹⁶, wie Anregungen von angeregten (fluoreszenten) Molekülen auf Moleküle im Grundzustand übertragen werden können. Die zugrundeliegende Wechselwirkung ist hierbei die Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Die Förster-Rate $\nu_{\text{Förster}}$ lautet:

$$\nu_{\text{Förster}} = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^6. \quad (2.4)$$

τ_D ist dabei die Lebensdauer der Anregung (d. h. des Donors), r_{ij} der räumliche Abstand zwischen den Molekülen i und j . r_0 ist der Abstand, bei dem die Effizienz der Energieübertragung durch den Förster-Prozess gerade 50 % beträgt und wird als Förster-Radius bezeichnet. Er ist im Speziellen abhängig von der Quanteneffizienz des Donors, dem Dipol-Orientierungsfaktor, dem Brechungsindex des Mediums und dem spektralen

¹⁶Theodor Förster (1910-1974), deutscher Physiker und Chemiker

Überlapp zwischen dem Emissionsspektrum des Donors und dem Absorptionsspektrum des Akzeptors.

Ein zentraler Bestandteil des Förster-Transfers (auch „Förster-Resonanzenergietransfer“ genannt) ist also der spektrale Überlapp zwischen Donor und Akzeptor. Zum einen bedeutet dies, dass der Übergang nur für näherungsweise gleiche LS-Energien wahrscheinlich ist, und zum anderen, dass der direkte Übergang des Donors in den Grundzustand quantenmechanisch erlaubt sein muss.¹⁷ Der tatsächliche Energietransfer zwischen den Molekülen erfolgt strahlungsfrei, oft beschrieben als der Austausch eines virtuellen Photons.

Während es sich beim Förster-Prozess lediglich um einen Energietransfer handelt, bezeichnet man als Dexter¹⁸-Prozess einen Austausch von Teilchen. Dieser ist exponentiell abstandsabhängig und tritt im Vergleich mit dem Förster-Prozess nur bei sehr kleinen Molekülabständen auf. Die Rate ist wiederum linear abhängig vom spektralen Überlapp zwischen Donor und Akzeptor sowie exponentiell vom Abstand zwischen den Teilchen (also letztlich vom Überlapp der Wellenfunktionen).

Welches Modell wird verwendet? Es muss angemerkt werden, dass in einer Simulation nicht nur eines der oben genannten Übergangsmodelle Verwendung finden kann, sondern auch mehrere eingebaut werden können [77]. Ein Beispiel wäre die Bestimmung des relativen Einflusses der verschiedenen Raten auf die Triplet-Diffusion bei unterschiedlichen Mischungsverhältnissen einer metall-organischen Verbindung in [78]. Ferner existieren Studien, welche einen temperaturabhängigen Übergang von einem Marcus-Bereich zu einem MA-Bereich bei der Triplet-Diffusion in konjugierten Polymeren nahelegen [79, 80]. Abschließend kann festgehalten werden, dass alle hier genannten Modelle für Ladungs- und/oder Exzitonentransfer ihre Nützlichkeit und Anwendbarkeit bei der Reproduktion experimenteller Daten bewiesen haben [81–84]. In der vorliegenden Simulation wird für die Modellierung des Hüpftransports der Exzitonen jedoch allein die MA-Rate eingesetzt. Durch ihre einfache Struktur und die fehlende Notwendigkeit der Berücksichtigung mikroskopischer Gegebenheiten (z. B. einer Reorganisationsenergie) eignet sie sich hervorragend für allgemeine Studien über den Einfluss verschiedener Parameter auf die Hüpfdynamik und Photolumineszenz.

¹⁷In organischen Leuchtdioden (OLEDs) werden im optisch aktiven Material zu 25 % Singulett- und zu 75 % Triplet-Zustände angeregt. Der Grundzustand organischer Verbindungen ist in der Regel ein Singulett-Zustand. Um bei der Lichtemission nicht nur die angeregten Singulett-Zustände nutzen zu können (fluoreszente Emitter), muss das „intersystem crossing“ zwischen Triplet- und Singulett-Zuständen beschleunigt werden. Phosphoreszente Emitter nutzen zu diesem Zweck die durch Beimischung von Schwermetallatomen verstärkte Spin-Bahn-Kopplung, wodurch auch Triplet-Zustände effektiv strahlend zerfallen können [76].

¹⁸David L. Dexter (1925-1981), US-amerikanischer Physiker

2.4. Wechselwirkung von Punktteilchen in der Simulation

2.4.1. Coulomb-Wechselwirkung

Neben den statischen Energien der Lokalisierungsstellen (LS) ist die Coulomb-Wechselwirkung (Coulomb-WW) zwischen den Teilchen der wichtigste dynamische Beitrag. Die Coulomb-Wechselwirkungsenergie E_C zwischen zwei Ladungen q_i und q_j im Abstand von r beträgt:

$$E_C = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{2D}r}. \quad (2.5)$$

Hier bezeichnen ϵ_0 die Permittivität des Vakuums und ϵ_{2D} die effektive relative Permittivität (oder Dielektrizitätszahl) des Systems, in dem sich die Ladungen befinden. Im Allgemeinen ist ϵ_{2D} keine Konstante, sondern von der tatsächlichen Probengeometrie, z. B. der Schichtdicke, und dem Teilchenabstand abhängig. Eine nähere Erläuterung dieses Aspekts findet sich zu Beginn von Abschnitt 2.5.

Exzitonen werden in der vorliegenden Simulation näherungsweise als permanente Punktdipole ohne Monopolmoment betrachtet.¹⁹ Ein Exziton auf Lokalisierungsstelle i wird also von allen anderen Teilchen (auf den Stellen $j \neq i$) als Punktdipol wahrgenommen. Lokal werden die Exzitonen als zweidimensionale Wasserstoffatome im Grundzustand genähert. Es wird dabei die anschauliche Annahme von Punktteilchen (Elektronen und Löcher) in festem Abstand r_B (Bohr²⁰-Radius), entsprechend dem semiklassischen Bohrschen Atommodell, verwendet. Auf diese Weise wird zwar die quantenmechanische Tatsache vernachlässigt, dass im realen Atom eine Abstandsverteilung mit abweichendem Erwartungswert vorliegt, die Wahl der übrigen Parameter des Punktmodells, z. B. die Lokalisierungslänge α , entspricht jedoch den quantenmechanischen Rechnungen.²¹ Das Elektron und das Loch interagieren im Exziton energetisch gemäß Gl. 2.5 und die Bindungsenergie entspricht dem eines entsprechenden Wasserstoffatoms:

$$E_B = -\frac{e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_{2D}r_B}, \quad (2.6)$$

wobei $e = 1.602 \cdot 10^{-19}$ C die Elementarladung ist. Durch den Vergleich von Gl. 2.5 und Gl. 2.6 stellt man somit fest, dass die Bindungsenergie im Exziton gerade der halben Coulomb-Energie von einem Elektron und einem Loch im Abstand r_B entspricht.

¹⁹Die Annahme permanenter Dipole ist nicht unumstritten. Gemäß der Betrachtung von Exzitonen als (zweidimensionale) Wasserstoffatome im Grundzustand ergäbe sich durch die Radialsymmetrie der Wellenfunktion im Mittel kein Dipolmoment, weder elektrischer noch magnetischer Natur. Folglich müsste die Wechselwirkung als van-der-Waals-Anziehung (Johannes Diderik van der Waals (1837-1923), niederländischer Physiker und Nobelpreisträger (1910)) modelliert werden. Strukturelle Anisotropie, z. B. durch adsorbierte Gasmoleküle oder den ungeordneten Aufbau organischer Halbleiter, kann indessen für eine Vorzugsrichtung des Dipolmoments sorgen. Der Einfachheit halber wird in dieser Arbeit mit dem Modell permanenter Dipole gearbeitet.

²⁰Niels Henrik David Bohr (1885-1962), dänischer Physiker und Nobelpreisträger (1922)

²¹Der quantenmechanische Erwartungswert des Abstandes in zwei Dimensionen entspricht dem doppelten Bohr-Radius [85].

Für die Dipol-Dipol-Wechselwirkungsenergie $E_{\text{Dip-Dip}}$ zwischen ausgerichteten Punktdipolen mit Dipolmoment $p = \|\vec{p}\| = q \cdot \|\vec{d}_{\text{Dip}}\| = e \cdot r_B$ im Abstand r gilt:

$$E_{\text{Dip-Dip}} = -\frac{p^2}{2\pi\epsilon_0\epsilon_{2D}r^3}. \quad (2.7)$$

Ferner gilt für die Wechselwirkungsenergie eines ausgerichteten Punktdipols mit einer Ladung q :

$$E_{\text{Dip-Lad}} = \frac{qp}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{2D}r^2}. \quad (2.8)$$

In den Gl. 2.7 und 2.8 wurden jegliche Winkelabhängigkeiten durch die Annahme einer (instantanen) gegenseitigen Ausrichtung der Dipole im Sinne einer Energieminimierung eliminiert. Diese Vereinfachung hat große praktische Vorteile, da keinerlei Winkelabhängigkeiten berücksichtigt werden müssen.²² Im Gegensatz dazu würde die explizite Berücksichtigung der Ausrichtungen der Dipolmomente großen Simulationsaufwand bedeuten (Erfassung aller Winkel, Berechnung der wirkenden Kräfte/Drehmomente, Berechnung der zeitlichen Änderung der Winkel etc.) Dieser Detailgrad würde der prinzipiell modellhaften Natur der Simulation widersprechen.

Wird für den Abstand der Teilchen im Exziton nicht der semiklassische Bohr-Radius sondern der quantenmechanische Erwartungswert angesetzt, so wäre eine direkte Auswirkung die Erhöhung des Betrags p des Dipolmoments der Exzitonen und somit eine Verstärkung der energetischen Wechselwirkung in der Simulation. Im Rahmen der umfassenden Näherungen und Vereinfachungen in dieser Arbeit habe ich mich jedoch für die Verwendung des Bohr-Radius und folglich eine „Unterschätzung“ der Wechselwirkungsenergien entschieden. Am Beispiel der Annahme einer instantanen gegenseitigen Ausrichtung der Exzitonen lässt sich dies anschaulich begründen, da für hohe Exzitondichten in Realität auch positive, d. h. abstoßende, Wechselwirkungen unvermeidbar wären. Als Folge dieser Abstößung wird die tatsächliche, gesamte WW-Energie in der Realität nie den hier angenommenen theoretischen Minimalwert für die vollständige Ausrichtung aller Teilchen untereinander erreichen.

2.4.1.1. Modifikation der Wechselwirkungsenergien

Im vorangegangenen Abschnitt wurde der Bohr-Radius r_B eingeführt. Dieser ist, unabhängig von der Dimension, als der Teilchenabstand mit der höchsten Wahrscheinlichkeit im Grundzustand des Wasserstoffatoms definiert. In drei Dimensionen ist die Grundzustands-Wellenfunktion bei diesem Radius auf das $1/e$ -fache des Maximalwertes abgefallen, jedoch nicht in zweidimensionalen Systemen: hier benötigt es einen Abstand von $2 \cdot r_B$. Es gilt somit für die in Abschnitt 2.3.2 im Zusammenhang mit den MA-Raten eingeführte Lokalisierungslänge $\alpha = 2 \cdot r_B$. Die Lösung des Energieeigenwertproblems (Schrödinger-Gleichung) für den Grundzustand lässt sich folglich schreiben als:

$$E_B = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{2D}\alpha}. \quad (2.9)$$

²²Beim Einfluss von Spiegelteilchen müssen auch bei einer Ausrichtung der Teilchen in der „Originalbox“ Winkelabhängigkeiten berücksichtigt werden. Für diesen Aspekt sei auf den Anhang A verwiesen.

Ein direkter Einbau dieser Bindungsenergie (und der Wechselwirkungsenergien (WW-Energien) aus dem vorangegangenen Abschnitt) in die Simulation ist jedoch aus zwei Gründen problematisch. Zum einen entspricht der Grenzwert $r \rightarrow 0$ der Coulomb-Energie (Gl. 2.5) nicht der Bindungsenergie E_B des Exzitons. Exzitonen in der Simulation setzen sich jedoch aus einem Elektron und einem Loch auf der selben Lokalisierungsstelle (also mit $r = 0$) zusammen. Zum anderen basiert die Simulation auf der zufälligen Verteilung der Lokalisierungsstellen in der Simulationsbox. Dadurch werden beliebig kleine LS- und damit Exzitonabstände möglich, was mit den bei $r = 0$ divergierenden WW-Energien ein Problem darstellt.

Um dieses Dilemma in der Simulation (näherungsweise) zu lösen, stehen unter anderem folgende Möglichkeiten zur Verfügung. (1) Es wird ein Mindestabstand von α für die Generation der Lokalisierungsstellen eingeführt und die Bindungsenergie von Exzitonen wird per Definition auf den entsprechenden Wert fixiert. (2) Anstelle eines Mindestabstandes für die Lokalisierungsstellen wird die Abstandsdefinition der Wechselwirkungen angepasst: Energien für Abstände kleiner oder gleich α werden auf den Wert bei α definiert. Die so erzeugten WW-Energien sind in Abb. 7a gestrichelt dargestellt. Diese Variante würde sich nur für Studien eignen, in denen auf die Dissoziation der Exzitonen in freie Ladungsträger verzichtet werden kann. Ansonsten würde das Energie-Plateau für kleine WW-Abstände den Status der Exzitonen als gebundene Zustände effektiv aufheben, sollten Lokalisierungsstellen in diesem Abstandsbereich existieren, da das Elektron (oder Loch) ungehindert zu diesen springen könnte. (3) Die Wechselwirkungspotentiale werden durch eine Verschiebung des Abstandsnullpunktes modifiziert, sodass z. B. die Coulomb-Energie in Gl. 2.5 für $r = 0$ die Bindungsenergie eines Exzitons liefert.

Dass die erstgenannte Variante eine hohe Einbuße für die Verwendbarkeit der Simulation bedeuten würde, lässt sich anschaulich mit dem Hopping-Parameter $N\alpha^2$ beweisen. Die LS-Dichte ist definiert als das Verhältnis aus der Anzahl der Lokalisierungsstellen S und der Fläche L_{Box}^2 der (zweidimensionalen) Simulationsbox. Wird ein Mindestabstand von α für die Lokalisierungsstellen verwendet, entspricht dies anschaulich einem Modell „harter Kugeln“ mit Radius $\alpha/2$ für die Lokalisierungsstellen. Bei der zufälligen Anordnung von S Lokalisierungsstellen in einer quadratischen Box mit Kantenlänge L_{Box} gilt:

$$\frac{S \cdot \pi \frac{\alpha^2}{4}}{L_{\text{Box}}^2} < 0.46 \quad \rightarrow \quad N\alpha^2 < 0.59. \quad (2.10)$$

Der Parameter $N\alpha^2$ entspricht im Fall harter Kugeln also der Packungsdichte der Lokalisierungsstellen multipliziert mit $4/\pi$. Der effektive Maximalwert der Packungsdichte von rund 46 % wurde numerisch durch Mittelung über viele Realisierungen bestimmt. Da die mathematische Theorie der „endlichen Kugelpackungen“ sehr komplex ist und man in der Regel mit periodischen Randbedingungen arbeitet, wird für den Wert der theoretisch höchstmöglichen Packungsdichte der Lokalisierungsstellen in der Simulationsbox auf den Wert der dichtesten Kugelpackung zurückgegriffen.²³ In zwei Dimensionen ent-

²³Unter der „dichtesten Kugelpackung“ versteht man den Fall unendlich vieler Kugeln, d. h. ohne Ränder.

spricht diese einer hexagonalen Anordnung mit einer Packungsdichte von rund 90.69 %.²⁴ Bei einer perfekt hexagonalen Anordnung und der Vernachlässigung von Randeffekten wäre somit $N\alpha^2 = 1.155$ möglich. Werden die Lokalisierungsstellen jedoch zufällig in einer endlichen Box generiert, wird der erreichbare Wert näherungsweise halbiert, siehe Gl. 2.10. Obwohl typische Parameterwerte von $N\alpha^2$ zwischen 0.1 und 0.5 liegen [28], stellt der Mindestabstand eine (theoretische) Einschränkung der möglichen Parameterwerte ein. Ebenfalls würde sich das Hüpfverhalten mit einer derartigen Einschränkung verändern, da auch bei kleinen LS-Dichten im Falle einer zufälligen Verteilung ohne Mindestabstand immer wieder deutlich kleinere Abstände als im Mittel erzeugt werden. Diese zufälligen Minima der Abstandsverteilung würden durch den Mindestabstand abgeschnitten werden. Die auf diese beiden Arten simulierten PL-Spektren stimmen im Allgemeinen nicht überein. Des Weiteren müsste, um keine Unstetigkeit der Ergebnisse zu erzeugen, mit dieser Variante auch die Simulation ohne Coulomb-Wechselwirkung (ohne Not) den Mindestabstand verwenden. Es zeigt sich demnach, dass diese Lösung die Einsatzmöglichkeiten der Hüpf-Simulation deutlich einschränken würde und daher nicht praktikabel ist.

Da eine Modifikation der WW-Energien gemäß oben genannter Variante (3) durch Verschiebung des Abstandsnullpunkts „allgemeingültiger“ als die Definition eines Energie-Plateaus zur Umgehung der Singularität ist, habe ich mich in der vorliegenden Simulation für diese Version entscheiden. Sie basiert auf der Darstellung der Exzitonen-Bindungsenergie mit dem Lokalisierungsradius α :

$$E_B = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{2D}\alpha}. \quad (2.11)$$

Man kann diese Bindungsenergie als Grenzwert der allgemeinen Coulomb-Energie in der Simulation erzwingen, indem man Gl. 2.5 entsprechend anpasst:

$$E_C = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{2D}(r + \alpha)}. \quad (2.12)$$

Gl. 2.12 beschreibt eine an das Problem angepasste Coulomb-Wechselwirkung zwischen Ladungsträgern i und j mit den Ladungen q_i und q_j im Abstand r . Diese besitzt zum einen als Grenzwert für $r \rightarrow 0$ die Bindungsenergie eines Exzitons, zum anderen ist die Singularität an eben diesem Wert verschwunden. Dieser klassische „Grenzwertübergang“ zwischen WW-Energie und Bindungsenergie gilt jedoch nur näherungsweise. Dies wird deutlich, wenn man bedenkt, dass die exakte Lösung der entsprechenden Schrödinger-Gleichung mit dem modifizierten Potential in Gl. 2.12 nicht mit der Bindungsenergie in Gl. 2.11 übereinstimmt.

²⁴Dies gilt sowohl für Gitterpackungen (Lagrange (1736-1813, italienischer Mathematiker und Astronom) 1773), als auch für nicht-gitterförmige, d. h. beliebige, Anordnungen (Thue 1910; Fejes Tóth, Segre und Mahler 1940) [86].

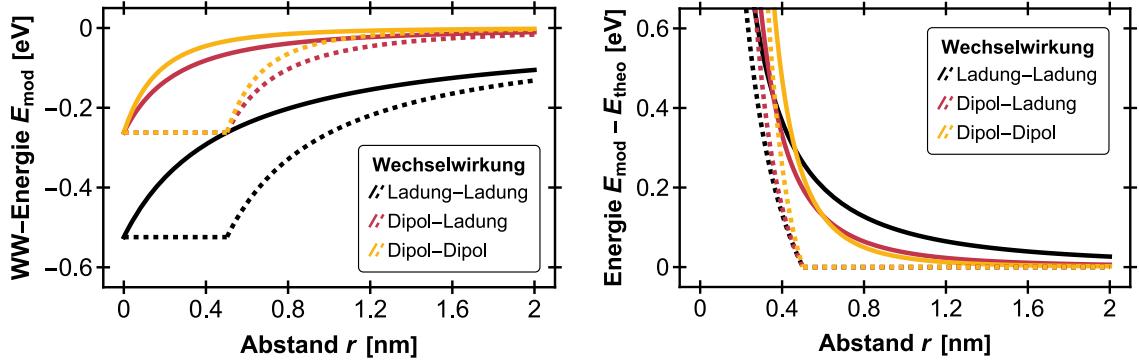


Abb. 7.: a) Die modifizierten WW-Energien E_{mod} (siehe 2.12 bis 2.14) in Abhängigkeit des Abstandes r zwischen den Teilchen sind als durchgezogene Linien dargestellt. Während die Coulomb-Energie je nach Vorzeichen der Ladungen positiv oder negativ sein kann (im Bild o. B. d. A. negativ) sind $E_{\text{Dip-Dip}}$ und $E_{\text{Dip-Lad}}$ aufgrund der im Text begründeten (instantanen) Ausrichtung der Dipole stets negativ. Als gestrichelte Linie ist die im Text beschriebene alternative Variante einer angepassten WW-Energie dargestellt, bei der die Energie für Abstände $r < \alpha$ konstant ist (Variante 2). b) Die Differenz der ursprünglichen WW-Energien E_{theo} (ohne den zusätzlichen Summanden im Nenner; siehe Gl. 2.5, 2.7, 2.8) und den modifizierten Energien E_{mod} . Je größer der Teilchenabstand, desto geringer die Abweichung. Gestrichelte und durchgezogene Linien stehen wiederum für die im Text erläuterten Varianten (2) und (3) der Modifikation. Verwendete Parameter: $\varepsilon_{2D} = 5.47$; $p = e \cdot r_B = e \cdot \frac{\alpha}{2}$; $r_B = \frac{\alpha}{2} = 0.251 \text{ nm}$.

Analog zur Anpassung der Coulomb-Energie müssen konsistenter- und konsequenterweise auch die Energien für die Dipol-Ladung- und Dipol-Dipol-Wechselwirkung verändert werden. Aus Gl. 2.7 und 2.8 wird:

$$E_{\text{Dip-Dip}} = -\frac{p^2}{2\pi\varepsilon_0\varepsilon_{2D}(r + \alpha)^3} \quad (2.13)$$

$$E_{\text{Dip-Lad}} = \frac{qp}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_{2D}(r + \alpha)^2}. \quad (2.14)$$

In Abb. 7a sind die Verläufe der modifizierten WW-Energien 2.12 bis 2.14 für einen Satz von Beispieldparametern in Abhängigkeit des Abstandes der Teilchen dargestellt (durchgezogene Linien).

Durch die hier gemachten Anpassungen der Potentiale stimmt der LS-Abstand, der in der exponentiellen Abstandsabhängigkeit der MA-Raten auftaucht, nicht mit dem in den Energiedefinitionen überein. Die energetische Wechselwirkung ist damit nur näherungsweise exakt. In Abb. 7b ist die Differenz zwischen den „exakten“ WW-Energien (Singularität bei $r = 0$) und den modifizierten Varianten (Singularität bei $r = -\alpha$) gegen den Teilchenabstand aufgetragen. Als Strichellinie ist dies ebenfalls für den eben genannten Lösungsansatz (2), die Plateau-Lösung, gezeigt. Durch den zusätzlichen Term werden

die Energien dem Betrag nach unterschätzt, wobei der Fehler für kleine Abstände größer ist. Im Zusammenhang mit dem folgenden Abschnitt 2.5 und dem Ziel der Simulation, der qualitativen Untersuchung der möglichen Effekte der Coulomb-Wechselwirkung, ist eine Unterschätzung der Energien jedoch nicht kritisch. Wie im Ergebniskapitel gezeigt wird, sorgt die Annahme einer in Realität stärkeren Wechselwirkung lediglich für die Herabsetzung der Schwelle der Exzitonendichte, ab der die beobachteten Dichteefekte sichtbar werden.

2.4.2. Exziton-Exziton-Auslöschung

Die verstärkte Coulomb-Wechselwirkung in niedrigdimensionalen Halbleitern sorgt nicht nur für hohe Bindungsenergien der Exzitonen, sondern auch für ausgeprägte Vielteilchen-effekte [87, 88]. Neben trionischen und biexzitonischen Komplexen zählt dazu vor allem die gegenseitige Auslöschung von Exzitonen (engl. „exciton-exciton-annihilation“, kurz EEA) [89, 90]. Bei diesem Prozess handelt es sich, analog zur Auger-Rekombination freier Ladungsträger in Halbleitern, um einen nichtstrahlenden Zerfallskanal, bei dem ein Exziton zerfällt und die Energie komplett von einem benachbarten Exziton aufgenommen wird [89]. Die übertragene Energie sorgt entweder für eine Anregung in einen höher angeregten (Schwingungs-) Zustand, aus dem das Exziton (schnell) wieder in den Grundzustand relaxiert, oder eine Aufspaltung in ein freies Elektron und Loch. Da es sich um einen quadratisch von der Exzitonendichte abhängigen Prozess handelt, stellt EEA eine Beschränkung für die effektiv erreichbare Anregungsdichte im Material dar, welche beispielsweise für die Effizienz von Laser- oder Leuchtdioden wichtig ist [89]. Ein anschauliches Beispiel in diesem Zusammenhang ist das beobachtete Sättigungsverhalten der maximal erreichten Intensität in experimentellen PL-Spektren bei Erhöhung der Anregungsleistung [87].

Eine einfache mathematische Beschreibung der Zeitentwicklung der Exzitonendichte $\rho(t)$, welche neben EEA nur den regulären strahlenden Zerfall der Exzitonen berücksichtigt, ist [90, 91]:

$$\frac{d}{dt}\rho(t) = -\frac{1}{\tau_{\text{Exz}}}\rho(t) - \frac{1}{2}\kappa\rho^2(t).$$

κ bezeichnet dabei die EEA-Rate (Einheit Fläche/Zeit) und τ_{Exz} die strahlende Lebensdauer der Exzitonen. Häufig wird auf den Faktor 1/2 in dieser Gleichung, der symbolisiert, dass nur eines der beiden beteiligten Exzitonen bei einem EEA-Prozess verloren geht, verzichtet [88, 92, 93].

2.5. Die effektive Dielektrizitätszahl und der Bohr-Radius

In den vorangegangenen Abschnitten haben wir uns bereits mit dem 2D-Wasserstoff-Modell und seiner Auswirkung auf die Bindungsenergie der Exzitonen beschäftigt. Offensichtlich setzt eine Berechnung der Bindungsenergie bzw. des Bohr-Radius in diesem

Modell die Kenntnis der Dielektrizitätszahl ε_{2D} voraus. Diese kann unter Annahme einiger Vereinfachung abgeschätzt werden. Die auf diese Weise berechneten Werte stimmen in ihrer Größenordnung in gutem Maße mit den Literaturwerten überein (siehe Tabelle 2.1). Die folgende Herleitung bezieht sich auf die Arbeit von Zhang et al. [94], in der die prinzipielle Herangehensweise für die Abschätzung dargestellt ist.

In einem (quasi-) zweidimensionalen System kann im Allgemeinen nicht von einer homogenen dielektrischen Umgebung ausgegangen werden. Je nach Abstand der wechselwirkenden Teilchen verändert sich der Anteil an Feldlinien, der außerhalb des Materials verläuft. Die Dielektrizitätszahl ε ist somit im Allgemeinen abstandsabhängig, $\varepsilon \equiv \varepsilon(r)$. Es wird in diesem Zusammenhang vom „local“ zu „nonlocal screening“ gesprochen [56, 95, 96]. Die elektrostatische Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Ladungsträgern in einer dünnen Schicht mit Dielektrizitätszahl ε_{2D} liefert das Rytova-Keldysch²⁵-Potential [97, 98]. Für dessen funktionale Form sei auf die Arbeit von Flórez et al. [99] verwiesen. Für große Teilchenabstände r verläuft es $\propto 1/\kappa r$, wobei κ der Mittelwert der Dielektrizitätszahlen der die Schicht umgebenden Materialien ist. Da die (mittlere) Dielektrizitätszahl des umgebenden Materials für Übergangsmetallchalcogenid-Monolagen häufig geringer als die der Schicht selbst ist, steigt die Stärke der elektrostatischen Wechselwirkung für große Teilchenabstände beim Übergang vom 3D- zum 2D-System im Allgemeinen an. Für kleine Abstände r verläuft Rytova-Keldysch $\propto 1/\varepsilon_{2D}r$. In beiden Extremfällen liefert das Potential demnach eine Coulomb-förmige Abstandsabhängigkeit. Streng genommen muss für Teilchenabstände, die in der Größenordnung der Schichtdicke sind, zusätzlich das Confinement in zwei Dimensionen berücksichtigt werden [99]. Die räumliche Einschränkung führt zu einer logarithmischen Divergenz für kleine Abstände: die Wechselwirkung verläuft $\propto \ln(r)$, divergiert also schwächer als das Coulomb-Potential.²⁶ Der Einfachheit halber und weil ich mich in der vorliegenden Arbeit nicht mit der Nachbildung experimenteller Ergebnisse befasse, wird das untersuchte 2D-System in der folgenden Herleitung als (dünne) 3D-Schicht [94] genähert. Vernachlässigt werden daher hier und im Folgenden die Abstandsabhängigkeit der Dielektrizitätszahl. Auf diese Weise kann auf einfache Weise das effektive $\varepsilon(r_B) \equiv \varepsilon_{2D}$ der Schicht bestimmt werden, welches streng genommen jedoch auch nur für diesen Abstand gültig ist. Die Stärke der Wechselwirkung der Exzitonen untereinander wird somit im Allgemeinen unterschätzt, was im Rahmen dieser Arbeit als qualitative Untersuchung eines Extremfalls der Wechselwirkung zu verstehen ist.

Gegeben sei ein Quader, wie er in Abb. 8 schematisch dargestellt ist. Dieser repräsentiert einen Ausschnitt der 3D-Schicht. Setzt man diesen Körper einem äußeren statischen, homogenen elektrischen Feld E_{ext} aus (angedeutet durch die drei schwarzen Pfeile in Abb. 8), so wird dieses den Körper durchdringen und eine Polarisierung erzeugen (der supraleitende Zustand sei vernachlässigbar). Diese Polarisierung äußert sich in Form von Oberflächenladungen mit der Oberflächenladungsdichte σ , die gegeben ist als

$$\sigma = \chi \varepsilon_0 E. \quad (2.15)$$

²⁵Leonid Weniaminowitsch Keldysch (1931-2016), russischer Physiker

²⁶Die gleiche Abhängigkeit liefert die Lösung der zweidimensionalen Poisson-Gleichung (Siméon Denis Poisson (1781-1840), französischer Physiker und Mathematiker) [100].

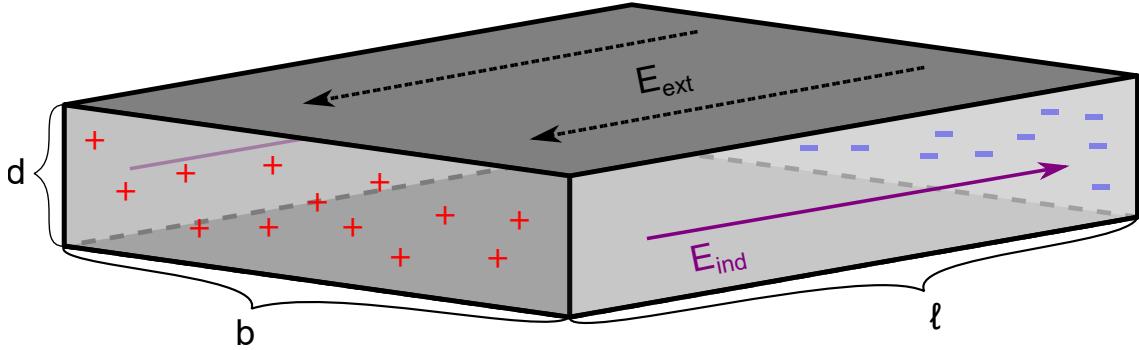


Abb. 8.: Ein niedriger Quader (Höhe d (entspricht Dicke der Schicht); Breite b ; Länge l (entspricht Ladungsabstand)) in einem äußeren statischen elektrischen Feld E_{ext} . Das induzierte elektrische Feld ist in lila als E_{ind} dargestellt. Die erzeugte Polarisierung des Materials äußert sich durch Oberflächenladungen (rote Kreuze und blaue Striche).

Hierbei ist ϵ_0 wiederum die Permittivität des Vakuums, χ die (elektrische) Suszeptibilität und E das effektive elektrische Feld im Quader. Man kann die Polarisierung als näherungsweise gleichmäßig annehmen, wenn der Quader als degeneriertes Ellipsoid betrachtet wird.

Das Verhältnis aus dem externen Feld E_{ext} und dem effektiven Feld E entspricht der effektiven Dielektrizitätszahl ϵ_{2D} :

$$\epsilon_{2D} = \frac{E_{\text{ext}}}{E}. \quad (2.16)$$

Im nächsten Schritt soll χ abschätzt werden. Eine einfache Möglichkeit ist das Lorentzsche²⁷ Oszillatormodell. Dabei wird der Einfluss einer äußeren Anregung (z. B. elektromagnetischer Strahlung) auf die an die Atomrumpfe gebundenen Elektronen durch die Anregung harmonischer Schwingungen modelliert. Die Eigenfrequenz der Valenzelektronen sei ω_0 . Da wir uns für die optische Anregung von Exzitonen interessieren, kann ω_0 als E_g/\hbar genähert werden, wobei E_g die optische Bandlücke des Materials bezeichnet. Für die Suszeptibilität χ ergibt sich im statischen Fall:

$$\chi = \frac{\hbar^2 \omega_P^2}{E_g^2}. \quad (2.17)$$

$\omega_P = \sqrt{\frac{Nv e^2}{\epsilon_0 \epsilon_{2D} m_e}}$ ist die Plasmafrequenz des entsprechenden Materials. Dabei ist Nv die Valenzelektronendichte und m_e die effektive Elektronenmasse.²⁸ Beim Übergang vom dreidimensionalen Quader hin zum Quasi-2D-Fall werden die Seitenflächen in Feldrichtung zu eindimensionalen Linien mit Länge b . Damit wird die Oberflächenladungsdichte σ zur Linienladungsdichte λ :

$$\lambda = \chi \epsilon_0 E d. \quad (2.18)$$

²⁷Hendrik Antoon Lorentz (1853-1928), niederländischer Physiker

²⁸Es ist der Einfachheit halber noch angenommen worden, dass $\frac{1}{3}\omega_P \ll \omega_0$.

Tabelle 2.1.: Materialparameter einer Monolage MoSe₂. Die Größen bis zur Doppellinie sind Literaturwerte (berechnet durch Mittelung der Werte aus [101] (für verschiedene Subbänder und Bestimmungsmethoden) und [57]). Die Größen nach der Doppellinie folgen aus dem im Text erläuterten Modell. m_0 bezeichnet die freie Elektronenmasse, m_e die effektive Masse von Elektronen im Material, m_h die effektive Masse von Löchern im Material.

N_V	$1.429 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$
m_e	$0.524 m_0$
m_h	$0.64 m_0$
E_g	1.65 eV
d	0.7 nm
E_B	523.3 meV
α	0.251 nm
ε_{2D}	5.47

Diese Linienladungen (auf beiden Seiten) erzeugen jeweils ein Induktionsfeld mit Feldstärke E_{ind} (lila Pfeile in Abb. 8). In der Mitte des Quaders ist E_{ind} näherungsweise gegeben als:

$$E_{\text{ind}} = \frac{\chi d E}{\pi \frac{l}{2}}. \quad (2.19)$$

Dabei wurde verwendet, dass die Komponente des elektrischen Feldes senkrecht zu einem (näherungsweise) unendlich langen Stab mit Linienladungsdichte λ im Abstand von $l/2$ zum Stab gleich $\frac{\lambda}{\pi \varepsilon_0 l}$ beträgt und ein entsprechender Beitrag von beiden „Kanten“ ausgeht. Setzt man schließlich E , E_{ext} und E_{ind} in die Beziehung

$$E = E_{\text{ext}} - E_{\text{ind}} \quad (2.20)$$

ein und verwendet Gl. 2.16 und 2.19, so folgt für ε_{2D} direkt:

$$\varepsilon_{2D} = 1 + \frac{2\chi d}{\pi l}. \quad (2.21)$$

Mit Gl. 2.21, der Tatsache, dass $l \equiv r_B$ und der Definition von r_B im 2D-Wasserstoff-Modell [85]

$$r_B = \frac{\hbar^2 \varepsilon_{2D}}{\mu \frac{e^2}{\pi \varepsilon_0}} \quad (2.22)$$

folgt

$$r_B = \frac{\hbar^2}{\mu \frac{e^2}{\pi \varepsilon_0}} \left(1 + \frac{2\chi d}{\pi r_B} \right) = \frac{\hbar^2}{2\mu \frac{e^2}{\pi \varepsilon_0}} \left(1 + \sqrt{1 + \chi \frac{16d\mu e^2}{2\pi^2 \varepsilon_0 \hbar^2}} \right). \quad (2.23)$$

Es wurde an dieser Stelle auf die Definition von r_B auf Basis der reduzierten Masse μ des Exzitons zurückgegriffen, da die Bindungsenergie E_B selbst eine Funktion von ε_{2D} ist.

Trotz dieser Substitution ist jedoch zu bedenken, dass χ ebenfalls von ε_{2D} abhängt. Es ist daher eine iterative Berechnung notwendig, die jedoch schnell konvergiert. In Tabelle 2.1 sind eine Reihe von Parametern, welche für die Berechnung von ε_{2D} notwendig sind, sowie die Ergebnisse des Modells aufgeführt.

Wie zu Beginn dieses Kapitels beschrieben wurde, ist die Gültigkeit der auf diese Weise berechneten Bindungsenergien, Bohr-Radien und Dielektrizitätszahlen beschränkt. Die Vernachlässigung des beim Übergang von drei zu zwei Dimensionen veränderten Abschirmungsverhaltens bewirkt beispielsweise im Allgemeinen eine Unterschätzung des Bohr-Radius. Ebenfalls wurde in der vorliegenden Abschätzung keinerlei Substrat-Einfluss berücksichtigt. Die Wahl der umliegenden Materialien kann indessen die Werte von r_B , E_B und (den Verlauf von) ε_{2D} stark beeinflussen [99]. Eine an ein Experiment angepasste Wahl der Simulations-Parameter würde auch ein konsistenteres Modell für deren Berechnung erfordern. Da in der vorliegenden Arbeit jedoch nur der qualitative Einfluss energetischer Wechselwirkung von Exzitonen von Interesse ist, beschränke ich mich auf die hier dargelegte Näherung, wohl wissend, dass die verwendeten Parameter (nur) ihrer Größenordnung nach korrekt sind. Wie bereits in Abschnitt 2.4.1.1 geklärt, entspricht die Lokalisierungslänge $\alpha = 2 \cdot r_B$. Im gesamten weiteren Verlauf dieser Arbeit wird daher $\alpha = 2 \cdot r_B = 0.501$ verwendet.

3. Monte-Carlo Simulation von Exzitonen

Die theoretische Untersuchung von komplexen physikalischen Systemen kann oftmals nicht ausschließlich mit analytischen Verfahren erfolgen. Bei großer Teilchenanzahl und ausgeprägten Wechselwirkungen der Teilchen untereinander können zumeist nur statistische Aussagen über das Verhalten und die zeitliche Entwicklung derartiger Systeme getroffen werden. Eine etablierte Methode zum numerischen Studium dieser Probleme ist die (kinetische) Monte-Carlo Simulation. Benannt nach der berühmten Spielbank in Monaco, wurden die ersten Schritte in diesem Bereich in den 1940er und 1950er Jahren unter anderem von Metropolis¹, Ulam² und von Neumann³ getan. Mit Hilfe von computergenerierten Pseudozufallszahlen können mikroskopische Vorgänge iterativ simuliert werden. Dabei gilt, dass das Zeitverhalten des Systems im Zeit- bzw. Ensemblemittel gemäß dem „Gesetz der großen Zahlen“ der Stochastik korrekt beschrieben wird. Es handelt sich folglich um eine numerische Lösung der Master-Gleichung. Essentiell für das Verständnis der Monte-Carlo Methode ist, dass die zugrundeliegenden Übergangsraten zwischen verschiedenen Zuständen des Systems durch die Simulation nicht bestimmt werden, sondern eine Voraussetzung darstellen. Indes kann es natürlich möglich sein, durch den Vergleich von Simulationsergebnissen und gezielter Variation der Parameter Rückschlüsse auf deren Richtigkeit zu ziehen. Durch die Anpassung der Simulation an experimentelle Ergebnisse kann die Monte-Carlo Methode somit auch die Bestimmung von Materialparametern erlauben. Dabei ist die adäquate Modellierung des zu untersuchenden Effekts essentiell. Ist die Beschreibung zu simpel, wird der abzubildende Naturprozess falsch wiedergegeben. Ist sie zu komplex, wird die Simulation ineffizient und (unnötig) große Rechenressourcen werden benötigt, z. B. um eine ausreichend hohe Anzahl strahlender Zerfälle zu simulieren.

3.1. Hopping-Simulation „MPHS“

Im Folgenden wird der grundlegende Simulationsaufbau, welcher für die Erzeugung der im Ergebniskapitel 4 gezeigten Daten verwendet wurde, dargelegt. Ich gehe dabei, neben der allgemeinen Struktur des Programms, näher auf die Generation der Lokalisierungsstellen (LS) und den verwendeten Auswahl-Algorithmus ein.

¹Nicholas Metropolis (1915-1999), US-amerikanischer theoretischer Physiker

²Stanislaw Ulam (1909-1984), polnisch-US-amerikanischer Mathematiker

³John von Neumann (1903-1957), ungarisch-US-amerikanischer Mathematiker

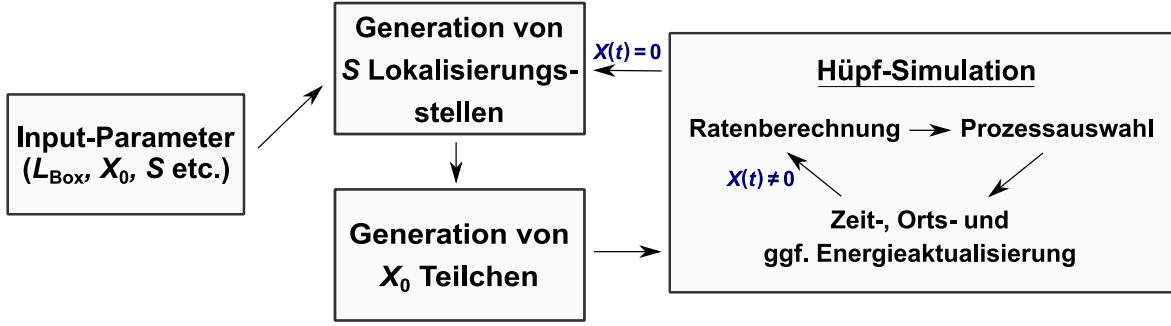


Abb. 1.: Schematischer Simulationsaufbau der „Multiple Particles Hopping Simulation“ MPHS.

3.1.1. Simulationsaufbau

In Abb. 1 ist die Struktur des Hopping-Programms „MPHS“ (Multiple Particles Hopping Simulation) schematisch dargestellt. Nach der Wahl der Input-Parameter werden die Lokalisierungsstellen (Anzahl S) in der Simulationsbox zufällig generiert.⁴ Auf zufällig ausgewählten Lokalisierungsstellen werden Exzitonen (Anzahl $X(t = 0) = X_0$), entsprechend der gewünschten Dichte ρ_0 , generiert. Für alle Teilchen werden nun die Prozessraten bestimmt, wobei zwischen einem Hüpfvorgang (MA-Rate) und strahlendem Zerfall unterschieden wird. Die Rate des strahlenden Zerfalls ist konstant gleich $1/\tau_{\text{Exz}}$, d. h. sie entspricht der inversen Lebensdauer der Exzitonen. Mit Hilfe des BKL-Algorithmus (siehe unten) wird ein Prozess ausgewählt und die Simulationszeit sowie die entsprechende Exzitonposition aktualisiert. Werden Coulomb-Wechselwirkungen berücksichtigt, so werden nach jedem Vorgang die Energiebeiträge der Teilchen zu den LS-Energien entsprechend angepasst. Daraufhin werden die Raten für die verfügbaren Prozesse neu berechnet und der Kreislauf beginnt von neuem. Sobald keine Teilchen mehr vorhanden sind (sei es durch strahlenden Zerfall oder EEA), werden neue Lokalisierungsstellen (Positionen und Energien) und neue Exzitonen generiert. Es handelt sich demnach um eine gepulste Generation der Teilchen, wodurch sich die Exzitonendichte durch Zerfälle in jedem Durchlauf vom Startwert ρ_0 ausgehend reduziert bis effektiv der Fall eines isolierten Teilchens erreicht ist. Der gesamte Vorgang wird so oft wiederholt, wie im Input vorgegeben. Eine triviale Möglichkeit der Parallelisierung bietet somit die mehrfache Ausführung des Hopping-Codes.

Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass die vorliegende Arbeit auf die Modellierung von direkten, „hellen“ Grundzustandsexzitonen bei einer Temperatur von 5 K beschränkt ist.

Die energetische und räumliche Verteilung der Lokalisierungsstellen Für die Größe der Hüpfarten spielen zwei Aspekte eine entscheidende Rolle: die räumliche und die energetische Verteilung der Lokalisierungsstellen (LS). Am Beispiel der MA-Raten lässt sich

⁴An dieser, wie auch an jeder anderen Stelle der vorliegenden Arbeit, ist unter „Zufall“ stets der deterministische Pseudo-Zufall des verwendeten „Mersenne-Twister“ Algorithmus zu verstehen.

dies leicht nachvollziehen, da beide Beiträge exponentiell eingehen. Welche Verteilung gewählt wird, hängt primär vom zu modellierenden Material ab. Ein häufig untersuchtes Beispiel ist die Simulation organischer Solarzellen/OLEDs. Hier wird häufig eine regelmäßige Gitterstruktur für die Lokalisierungsstellen benutzt (z. B. einfach kubisch), während energetisch auf Gauß-Verteilungen oder ein konstantes Energieniveau zurückgegriffen wird [102–106].⁵ Indes gibt es auch Studien, bei denen eine räumliche Unordnung der Lokalisierungsstellen berücksichtigt wird [28, 107, 108]. Die bereits erwähnte Untersuchung der Adsorption von Molekülen auf einer MoSe₂-Monolage lieferte Hinweise auf eine exponentielle energetische Verteilung der lokalen LS-Energien unterhalb des globalen A-Exziton-Niveaus E_{Exz} [28].

Bezüglich der Energieniveaus der Lokalisierungsstellen wurde bisher lediglich von „LS-Energien“ gesprochen und ich will diese Wortwahl auch im weiteren Verlauf der Arbeit beibehalten. Da wir uns mit dem Hüpfverhalten stark gebundener Exzitonen beschäftigen, spielt deren Dissoziation und das darauffolgende Hüpfen von Elektronen und Löchern tatsächlich keine entscheidende Rolle. Mit „LS-Energie“ ist somit stets, wie bisher impliziert, das jeweilige lokale Exziton-Niveau inklusive des Unordnungseinflusses gemeint. Im Allgemeinen ist die Dissoziation von Exzitonen jedoch ein möglicher Prozess im Simulationsablauf, weshalb auch für Elektronen und Löcher Energieniveaus definiert werden müssen. Da für das Hopping der Teilchen gemäß der MA-Rate (siehe Abschnitt 2.3.2) nur Energiedifferenzen von Bedeutung sind, sind die absoluten Energien der „Grundlinien“ dieser Niveaus in der Simulation willkürlich. Unabhängig davon sind alle auftretenden Energien negativ, weil es sich um gebundene Zustände in einem Material handelt. Die Elektronenergien sind zufällig nach einer gegebenen Wahrscheinlichkeitsverteilung mit Mittelwert E_0 verteilt.⁶ Im Grenzfall vieler Lokalisierungsstellen ergäbe sich somit eine entsprechende Zustandsdichte. Unterhalb des jeweiligen Elektron-Niveaus, abgesenkt um die konstante Bindungsenergie der Exzitonen, befindet sich das Exziton-Niveau. Beide Level zeigen somit eine identische energetische Unordnung. Die Loch-Niveaus werden als konstant angenommen. Alternativ wäre auch eine korrelierte Unordnung, bei der die Lochenergien die gleiche Wahrscheinlichkeitsverteilung wie Elektron- und Exzitonenergien aufweisen, möglich. Die Untersuchung des Einflusses einer derartigen Korrelation auf die Hopping-Simulation ist jedoch nicht Teil dieser Arbeit.

⁵Die Argumentation ist meist die, dass eventuelle Unterschiede in der räumlichen Anordnung der Lokalisierungsstellen und ein damit einhergehendes verändertes Hüpfverhalten durch eine angepasste Wahl der Breite σ der Gauß-Funktion berücksichtigt werden.

⁶In der vorliegenden Arbeit ist $E_0 = 20 \text{ meV}$ und es wird stets eine exponentielle Wahrscheinlichkeitsverteilung der Energien verwendet. Da sich die Lokalisierungsstellen energetisch unterhalb eines „Grundniveaus“ befinden und ihre exponentielle Verteilung hin zu kleineren Energien abfällt, müsste streng genommen auch E_0 als negative Zahl definiert werden. Tatsächlich erfolgt die Berechnung der energetischen Unordnung in der Simulation mit $-E_0$. Da sich die MA-Rate jedoch, wie bereits erwähnt, lediglich auf Energiedifferenzen bezieht, ist auch das positive Vorzeichen berechtigt: der mittlere Energieunterschied zwischen zwei beliebigen Lokalisierungsstellen einer exponentiellen Verteilung mit Mittelwert E_0 ist gleich E_0 , unabhängig davon, ob die Energien negativ oder positiv definiert sind. Es wird daher die Notation eines positiven E_0 beibehalten, unter anderem auch, da nur auf diese Weise die Definition des Verhältnisses $k_B T/E_0$ sinnvoll ist.

Bortz-Kalos-Lebowitz Algorithmus Der Bortz-Kalos⁷-Lebowitz⁸ (BKL) Algorithmus besteht aus folgenden Schritten [109]: es werden für alle zur aktuellen Zeit t vorhandenen Teilchen $i = 1, \dots, n(t)$ (Elektronen, Löcher und Exzitonen) die N größten Hopping-Raten ν_{ij} , $j = 1, \dots, N$, zwischen den Lokalisierungsstellen (LS) bestimmt.⁹ Für jedes Teilchen werden dafür die entsprechenden Exponenten der MA-Rate (siehe Abschnitt 2.3.2) für die Übergänge zu allen umliegenden Lokalisierungsstellen berechnet und ihrer Größe nach sortiert. Für die N größten Exponenten werden die entsprechenden Raten gebildet. Durch die exponentiellen Abhängigkeiten der MA-Rate reichen Werte von N im niedrigen zweistelligen Bereich aus, um das Hopping-Verhalten der Teilchen nicht negativ zu beeinflussen. Ich verwende o. B. d. A. $N = 32$. Zusätzlich wird der strahlende Zerfall berücksichtigt: für Exzitonen gilt $\nu_{i0} = 1/\tau_{\text{Exz}}$, für Elektronen und Löcher ist $\nu_{i0} = 0$. Mit den so bestimmten Raten definiert man die Ratensumme $\Lambda(i, j) = \sum_{m=1}^i \sum_{k=0}^j \nu_{mk}$, $i = 1, \dots, n(t)$, $j = 0, \dots, N$. Die Gesamtrate ist somit $\Upsilon = \Lambda(n(t), N)$. Mit einer gleichverteilten Zufallszahl $x \in (0, 1]$ wird der auszuführende Prozess j und das entsprechende Teilchen i durch die zu erfüllende Bedingung

$$\Lambda(i, j - 1) < x \cdot \Upsilon \leq \Lambda(i, j)$$

einzigartig ausgewählt. Die Dauer Δt des gewählten Prozesses ist abhängig von der Gesamtrate und damit auch von allen Prozessen, die nicht gewählt worden sind. Mit einer weiteren gleichverteilten Zufallszahl $y \in (0, 1]$ folgt $\Delta t = \Upsilon^{-1} \cdot \ln(y^{-1})$, sprich Δt ist exponentialverteilt. Die Anzahl der in einem festen Zeitintervall auftretenden Hüpfprozesse ist demnach Poisson-verteilt, was die voneinander unabhängige Natur der einzelnen Prozesse zum Ausdruck bringt.

3.2. Simulierte Photolumineszenzspektren

Die meisten Vergleiche von Simulationsdaten in dieser Arbeit erfolgen in Form von zeit- oder energieintegrierten Photolumineszenzspektren (PL-Spektren) und deren Kenngrößen. Im Simulationsverlauf werden die Energien und Zerfallszeiten der Exzitonen, die strahlend zerfallen, erfasst. Die Erstellung eines Histogramms aus diesen Daten, entweder bezüglich der Zerfallszeiten (energieintegrierte PL) oder der Energien (zeitintegrierte PL), liefert die gewünschten Spektren. Ein Beispiel für ein zeitintegriertes PL-Spektrum ist in Abb. 2 gezeigt. Die einzelnen Punkte der Kurve sind als absolute Häufigkeit (Intensität) des Auftretens der jeweiligen Energien zu werten.¹⁰ Die Genauigkeit, mit der das Spektrum aus den Zerfallsdaten erstellt wird, bestimmt die Fehlergrenzen bei der Ableitung von Kenngrößen. Neben dieser systematischen Ungenauigkeit verrauscht die endliche Anzahl simulierter Teilchen die PL-Spektren. Eine numerische Glättung der Daten ist in diesem Zusammenhang hilfreich, kann jedoch durch den stattfindenden

⁷Malvin Howard Kalos (geb. 1928), US-amerikanischer Physiker

⁸Joel Lebowitz (geb. 1930), US-amerikanischer Physiker

⁹Beschränkte man sich auf den Fall, das nur Exzitonen, die nicht in Elektronen und Löcher zerfallen können, vorhanden sind, so wäre $n(t) = X(t)$.

¹⁰Präziser handelt es sich um kleine Energie- bzw. Zeitintervalle.

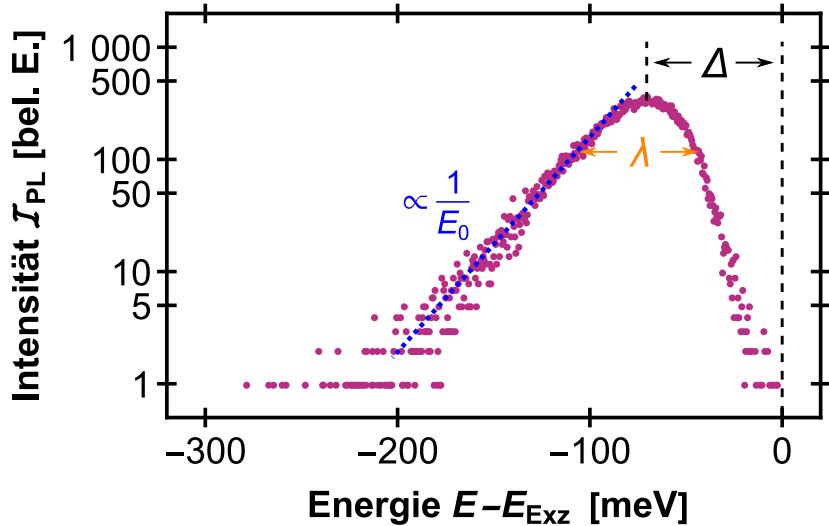


Abb. 2.: Beispiel eines simulierten zeitintegrierten PL-Spektrums. Aufgetragen werden diese in der vorliegenden Arbeit stets in der hier dargestellten Form, als Abhängigkeit der Intensität \mathcal{I} von der Energie $E - E_{\text{Exz}}$. Der Bezug auf das Exziton-Niveau E_{Exz} einer isolierten Probe kennzeichnet dabei die energetische Position der Hüpfvorgänge und Zerfälle unterhalb dieser „Kante“ im Bereich der „Bandlücke“ bei negativen Energien. Veranschaulicht sind die Halbwertsbreite λ (orange), die Stokes Verschiebung Δ (schwarz) und der Zusammenhang zwischen dem linearen Anstieg der PL in logarithmischer Darstellung und dem Mittelwert E_0 der verwendeten exponentiellen Wahrscheinlichkeitsverteilung für die Lokalisierungsstellen-Energien (blau).

Mittelungsprozess und eine eventuelle Asymmetrie des Spektrums die ermittelten Werte geringfügig verändern.

Von großer Bedeutung sind die folgenden Kenngrößen bei der Analyse der PL-Spektren: die Halbwertsbreite (engl. Abk. FWHM) λ , die Stokes¹¹-Verschiebung Δ und der Anstieg des Spektrums auf der niederenergetischen Flanke. Als Stokes-Verschiebung wird der Energieunterschied zwischen Absorptions- und Emissionsmaximum bezeichnet (siehe Abb. 2). Während das Emissionsmaximum direkt aus dem PL-Spektrum bestimmt werden kann, wird für das Absorptionsmaximum im Experiment das Energieniveau E_{Exz} des niedrigsten exzitonischen Übergangs (A-Exziton) einer isolierten Probe herangezogen. In der Simulation liegt das Maximum der Teilchengeneration mit einer exponentiellen energetischen Wahrscheinlichkeitsverteilung der Lokalisierungsstellen (LS) o. B. d. A. am Energienullpunkt. In Darstellungen von PL-Spektren werden die Energien jedoch stets relativ zur Energie E_{Exz} angegeben, um die energetische Position der Lokalisierungsstellen und folglich der Spektren unterhalb des globalen Exziton-Übergangs deutlich zu machen.

¹¹Sir George Gabriel Stokes (1819-1903), irischer Mathematiker und Physiker

Wie in Abb. 2 zu erkennen, verläuft im dargestellten Beispiel die niederenergetische PL in der logarithmischen Darstellung linear. Dieser Verlauf hängt direkt mit der verwendeten exponentiellen Wahrscheinlichkeitsverteilung der LS-Energien zusammen. Die energetische Relaxation der Exzitonen hin zu niedrigeren Energien sorgt für eine „Nachbildung“ der Verteilung in diesem Bereich durch das PL-Spektrum. Durch eine lineare Anpassung lässt sich der Mittelwert E_0 der LS-Energien bestimmen. Beide Kenngrößen, λ und Δ , skalieren mit E_0 (ohne Coulomb-Wechselwirkung). Diese Aspekte sind beim Vergleich mit experimentellen Daten essentiell. Für andere Verteilungsfunktionen, z. B. die Gauß-Funktion, verändert sich der niederenergetische Verlauf entsprechend.

3.3. Hopping-Parameter

Das Studium des Hopping-Transports von Exzitonen, meist ohne explizite Wechselwirkung untereinander, wurde in den letzten drei Jahrzehnten rege betrieben. Für die Simulation von isolierten Exzitonen, d. h. ohne Wechselwirkungen jeglicher Art mit anderen Teilchen, existieren dabei drei grundlegende dimensionslose Parameter, welche essentiell bei der Anpassung von Simulationsergebnisse an experimentelle Studien sind und auf die Arbeit [110] von Baranovskii et al. zurückgehen. Bei den Hopping-Parametern¹² handelt es sich um: $N\alpha^2$, $\nu_0\tau_{\text{Exz}}$ und $k_B T/E_0$. Hier bezeichnet N die Lokalisierungsstellen-Dichte (LS-Dichte) in der Simulationsbox (Einheit nm^{-2}), α die Lokalisierungslänge der Exzitonen, ν_0 die aus der MA-Rate bekannte „attempt-to-escape frequency“, τ_{Exz} die mittlere Lebensdauer der Exzitonen, k_B die Boltzmann-Konstante, T die absolute Temperatur und E_0 die mittlere Energie der Wahrscheinlichkeitsverteilung der Lokalisierungsstellen. Da die Effekte, die Variationen dieser Parameter auf simulierte PL-Spektren haben, in Abschnitt 4.2.1.1 dargestellt werden, beschränke ich mich an dieser Stelle auf eine kurze Erläuterung der Parameter.

Bei $N\alpha^2$ handelt es sich anschaulich um die „Raumabdeckung“ (multipliziert mit $\pi/4$) der Lokalisierungsstellen, wenn man jeder eine Kreisfläche mit Radius $\alpha/2 = r_B$ zuweist (wie bereits in Abschnitt 2.4.1.1 erläutert). Ein Wert von $N\alpha^2 = 4/\pi \approx 1.27$ entspräche also einer mittleren Bedeckung von 100 %, was bei einer quadratischen Box offensichtlich einen „Überlapp“ der Kreisflächen impliziert. Dies ist insoweit erlaubt, wie es die Grundannahme in den MA-Raten nicht einschränkt, dass der Überlapp der Wellenfunktionen zwischen Start- und Zielort klein sein muss (siehe Abschnitt 2.3.2). Die praktische Größenordnung von $N\alpha^2$ liegt in der Regel zwischen 0.1 und 0.5 [28]. Praktisch ist α eine Materialgröße und lediglich die LS-Dichte kann aktiv variiert werden, z. B. durch Desorption von Unordnung induzierenden Gasmolekülen von der Oberfläche einer dünnen Schicht durch Laserstrahlung [28]. Im Zusammenhang mit der MA-Rate ergibt sich eine weitere Betrachtungsweise: der abstandsabhängige Exponent ϕ der MA-Rate ist definiert als $\phi = -2r/\alpha$, wobei r der LS-Abstand und α der Lokalisierungsradius ist. Sind die Lokalisierungsstellen auf einem einfach quadratischen Gitter angeordnet, so entspricht der Abstand zwischen direkt benachbarten Lokalisierungsstellen $1/\sqrt{N}$. Für

¹²Ich beschränke mich hier auf den zweidimensionalen Fall. Die Parameter gelten in ihrer allgemeinen Form jedoch auch für ein- und dreidimensionale Simulationen.

zufällig angeordnete Lokalisierungsstellen ergibt sich dieser Wert im Mittel. Setzt man diesen Abstand in den Exponenten ein, erhält man:

$$\phi = \frac{-2r}{\alpha} \rightarrow \phi = \frac{-2}{\sqrt{N\alpha}} = \frac{-2}{\sqrt{N\alpha^2}} \quad (3.1)$$

Der Parameter $N\alpha^2$ skaliert demnach die Abstandsabhängigkeit der MA-Rate. Abstände zu nicht direkt benachbarten Lokalisierungsstellen unterscheiden sich lediglich durch einen konstanten Vorfaktor, die Skalierung bleibt gleich. Ist $N\alpha^2$ konstant, so ergibt sich auch bei Veränderung der LS-Dichte bzw. des Lokalisierungsradius das gleiche Diffusions- und Photolumineszenzverhalten. Diese Skalierung gilt in äquivalenter Weise ebenso für ein- und dreidimensionale Systeme, jedoch immer nur für isolierte Teilchen.

Der Parameter $\nu_0\tau_{\text{Exz}}$ ist ein Maß für die Anzahl an Sprüngen, die ein Exziton während seiner (strahlenden) Lebensdauer τ_{Exz} ausführen kann. Hohe Lebensdauern und Hüpf frequenzen erlauben dabei im Mittel mehr Sprünge vor dem strahlenden Zerfall.¹³ ν_0 stimmt mit den Phononen-Frequenzen im Material überein und liegt meist in der Größenordnung 10^{13} s^{-1} [4]. Wird in den folgenden Kapiteln von einer Veränderung von $\nu_0\tau_{\text{Exz}}$ gesprochen, so wird stets ν_0 variiert. Ich verwende o. B. d. A. $\tau_{\text{Exz}} = 1 \text{ ns}$.¹⁴ Ebenso wie mit $N\alpha^2$ skalieren die Diffusions- und PL-Ergebnisse isolierter Exzitonen mit $\nu_0\tau_{\text{Exz}}$.

Das Verhältnis $k_B T/E_0$ aus der thermischen Energie und der mittleren Energie der Lokalisierungsstellen bewirkt zweierlei. Zum einen skaliert der Parameter E_0 , wie bereits erwähnt, linear die Energiewerte der Kenngrößen der simulierten Photoluminesenzspektren, d. h. Stokes-Verschiebung und Halbwertsbreite. Dies gilt streng jedoch nur für den Fall ohne Coulomb-Wechselwirkung beziehungsweise für isolierte Exzitonen, da Coulomb-Beiträge unabhängig von den LS-Energien und deren Energieskala sind. Zum anderen bestimmt die relative Größe der thermischen Energie im Vergleich zu E_0 die „Position“ im als „S-shape“ bekannten Temperaturverlauf der Photolumineszenz [115]. Für sehr kleine Temperaturen wird die Stokes-Verschiebung bei diesem Phänomen mit steigender Temperatur stärker (Rotverschiebung), da die relaxierenden Exzitonen durch die Möglichkeit von Sprüngen nach oben in der Energie immer niedrigere finale Energien erreichen können. Nach einem Maximum tritt bei $k_B T/E_0 \approx 1$ eine starke Blauverschiebung auf: die Stokes-Verschiebung fällt auf 0 meV. Für Temperaturen über diesem kritischen Niveau ist die thermische Energie hoch genug, um die Lokalisierung der Wellenfunktion bei den Lokalisierungsstellen zu umgehen und die ausgedehnten Zustände im „Band“ zu besetzen. Die Halbwertsbreite besitzt (für exponentielle Zustandsdichten) bei $k_B T/E_0 = 1$ ein Maximum [116].

¹³Der Einfluss von ν_0 auf die Miller-Abrahams Raten ist trivial. Da der strahlende Zerfall in der Simulation für hohe τ_{Exz} unwahrscheinlicher ist als für kleine τ_{Exz} , treten bei τ_{Exz} -Erhöhung somit ebenfalls im Mittel mehr Hüpfvorgänge auf.

¹⁴Viele Parameter, z. B. die Temperatur, die Unordnungsstärke oder die dielektrische Umgebung, beeinflussen die Lebensdauer von Exzitonen und die Breite in der Literatur berichteter Werte ist groß [6, 87, 88, 91, 111–113]. Der genaue Wert von τ_{Exz} ist in der vorliegenden Arbeit jedoch von untergeordneter Wichtigkeit. Entscheidend ist die Tatsache, dass die Lebensdauer durch Unordnung lokalisierter Exzitonen nicht nur höher als die „freier“ Exzitonen [6, 114], sondern deutlich größer ist, als die Zeitskalen auf denen Exziton-Exziton-Auslösung stattfindet (im Experiment niedriger ps-Bereich [89, 90]).

3.3.1. Weitere Parameter im Fall von Exziton-Exziton-Wechselwirkung

Für die Simulation des Hoppings von Exzitonen sind neben den im vorangegangenen Abschnitt erläuterten dimensionslosen Hopping-Parametern folgende Größen von besonderer Bedeutung: die Fläche L_{Box}^2 der quadratischen Simulationsbox¹⁵, die räumliche Dichte ρ_0 (Einheit nm^{-2}) der Exzitonen bzw. deren Anzahl X_0 im Verhältnis zur Boxgröße und die Auslöschungswahrscheinlichkeit p_{EEA} beim „Zusammentreffen“ zweier Exzitonen.

Die Boxgröße ist für die Konvergenz der simulierten Spektren wichtig. Zum einen durch die Skalierung der Anzahl S der bei einer bestimmten Lokalisierungsstellen-Dichte (LS-Dichte) N zur Verfügung stehenden Lokalisierungsstellen. Zum anderen durch die Wechselwirkung der Teilchen untereinander und den Einfluss von Spiegelteilchen. Auf die Konvergenz der Spektren und die möglichen Spiegelteilcheneffekte wird im Anhang A näher eingegangen. An dieser Stelle soll diesbezüglich nur erwähnen werden, dass die im Ergebniskapitel 4 gezeigten Daten alle mit periodischen Randbedingungen, jedoch ohne explizite Spiegelteilchen-Wechselwirkung, ermittelt worden sind (d. h. $\gamma = 0$ im Sinne der Notation des Anhangs A). Generell kann festgehalten werden: je größer die Simulationsbox, desto physikalisch angemessener sind die Ergebnisse. Was „groß“ in diesem Zusammenhang bedeutet, hängt von den übrigen Parametern der Simulation ab. Es sind jedoch durch die Skalierung der Simulationsdauer mit der Anzahl der Teilchen (dargestellt in Abb. 3) und die Endlichkeit der zur Verfügung stehenden Rechenressourcen technische Grenzen gesetzt.

Die anfängliche Exzitonendichte ρ_0 ist ein essentieller Parameter in dieser Arbeit: Exzitonen werden zu Beginn eines jeden Durchlaufs generiert (siehe 3.1.1). Im experimentellen Sinne handelt es sich also um eine gepulste Generation. Viele der Dichte- und Coulomb-Effekte, die in den Ergebnissen des nächsten Kapitels beobachtet werden können, hängen in ihrer Stärke und Ausprägung explizit von der Höhe von ρ_0 ab. In den folgenden Kapiteln wird dabei an mehreren Stellen die Formulierung „hohe Exzitonendichte“ verwendet. Im Zusammenhang dieser Arbeit bezeichne ich die Exzitonendichte als „hoch“, wenn Vielteilcheneffekte bedeutsam werden. Die benötigten Werte $\rho_0 > 0.01 \text{ nm}^{-2}$ bewegen sich dabei in einem sehr hohen, jedoch prinzipiell experimentell zugänglichen Bereich [90]. In der Simulation gilt es zudem folgende Unterscheidung zu treffen: die Exzitonendichte kann in der Simulation auf zwei Wegen erhöht werden, zum einen durch eine Erhöhung der LS-Besetzung X_0/S , zum anderen durch eine Erhöhung der LS-Dichte N . Es gilt:

$$\rho_0 = \frac{X_0}{S} \cdot N = \frac{X_0}{S} \cdot \frac{S}{L_{\text{Box}}^2} = \frac{X_0}{L_{\text{Box}}^2}. \quad (3.2)$$

Eine konstante Exzitonendichte kann somit unterschiedliche Simulationsergebnisse liefern, je nachdem wie sie „zusammengesetzt“ und wie groß die Simulationsbox ist. Im

¹⁵Ich beschränke mich in dieser Arbeit der Einfachheit halber auf quadratische Simulationsboxen mit Kantenlänge L_{Box} . Boxen mit geringerer Symmetrie, also mit mehr als einer charakteristischen Länge, können in Extremfällen die in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse beeinflussen.

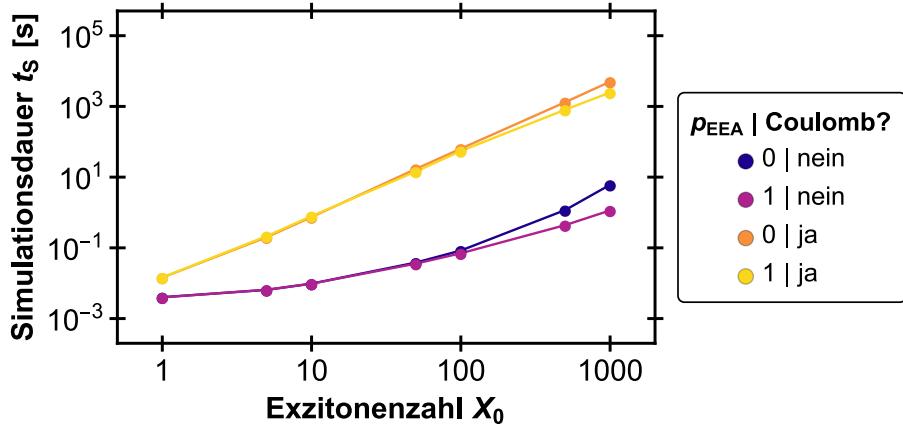


Abb. 3.: Die Rechenzeit t_S von Simulationen mit steigender Exzitonenzahl X_0 ist dargestellt. Jede Zeit stellt einen Mittelwert über mehrere Durchläufe dar. Gerechnet wurde immer auf einem voll ausgelasteten Kern einer Intel Xeon E5-2697 CPU. Die folgenden Parameter wurden verwendet: Lokalisierungsstellen-Dichte $N = 6 \text{ nm}^{-2}$, Boxgröße $L_{\text{Box}} = 40 \text{ nm}$, $\nu_0 \tau_{\text{Exz}} = 10^3$. Die Vorteile, die die Simulationszeit mit $p_{\text{EEA}} = 1$ zeigt, gehen auf die sinkende Teilchenzahl durch Auslöschung und die dadurch verringerte Rechenlast zurück (siehe Ergebniskapitel 4).

folgenden Kapitel wird mit separaten Parameterstudien der Einfluss von N und X_0/S getrennt untersucht. Wichtig ist dabei, dass der jeweils andere Parameter konstant bleibt, sodass in beiden Studien ebenfalls die Exzitonendichte verändert wird (die Ausnahme ist der Referenzfall isolierter Exzitonen).

Exziton-Exziton-Auslöschung und Lokalisierungsstellen-Blockierung

Wie in Abschnitt 2.4.2 dargestellt, ist Exziton-Exziton-Auslöschung ein essentieller Vielteilcheneffekt bei der Anregung von hohen Exzitonendichten in niedrigdimensionalen Systemen. Die Berücksichtigung dieses Effekts geschieht in der Simulation durch den Parameter p_{EEA} . Im Simulationsablauf wird ein Exziton mit der Wahrscheinlichkeit p_{EEA} (nichtstrahlend) aus der Simulation entfernt, sobald es auf eine Lokalisierungsstelle hüpfst, auf dem sich bereits ein Exziton befindet. Dies ist schematisch in Abb. 4 dargestellt. Theoretisch rekombiniert das Exziton nichtstrahlend und gibt die Energie (in Abb. 4 symbolisch als „ $\hbar\omega$ “ bezeichnet) an das andere Exziton ab. In der Simulation wird diese Übertragung unter der Annahme einer instantanen (Schwingungs-) Relaxation in den Grundzustand vernachlässigt. Wird der EEA-Vorgang abgelehnt, was z. B. für $p_{\text{EEA}} = 0$ immer der Fall ist, so gilt die besetzte Lokalisierungsstelle als blockiert. Der Hüpfvorgang findet nicht statt. Stattdessen wird die entsprechende Hüpfrate auf Null gesetzt und ein neuer auszuführender Prozess aus der Summe der möglichen Pro-

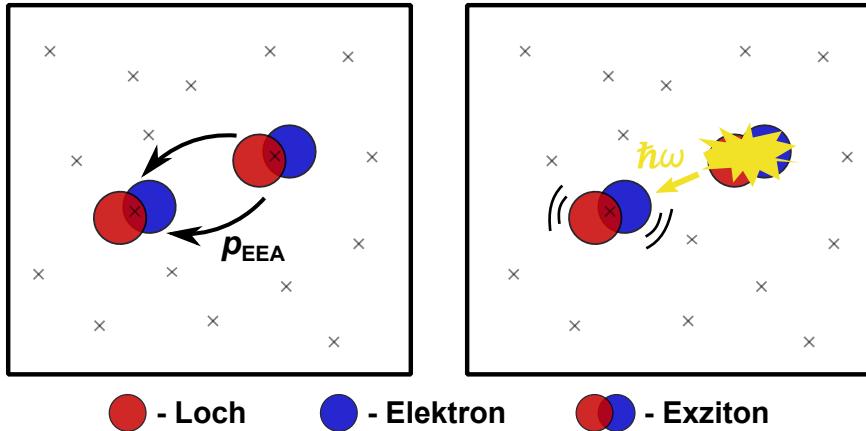


Abb. 4.: Schematische Darstellung der Exziton-Exziton-Auslöschung (EEA). Exzitonen sind als ein Paar aus Elektron (blauer Kreis) und Loch (roter Kreis) symbolisiert. Nähern sich zwei Exzitonen einander (in der Simulation als Hüpfen auf eine besetzte Lokalisierungsstelle), so tritt mit einer Wahrscheinlichkeit p_{EEA} eine Auslöschung eines der beteiligten Exzitonen auf. Wird der EEA-Prozess in der Simulation abgelehnt (mit der Wahrscheinlichkeit $1 - p_{\text{EEA}}$), so gilt die besetzte Stelle als blockiert und ein neuer Vorgang wird ausgewählt (siehe Text).

zesse aller Teilchen ausgewählt. Diese Blockierung ist äquivalent zum Pauli¹⁶-Verbot für Fermionen und stellt somit theoretisch einen Bruch mit der prinzipiell bosonischen Natur der Exzitonen dar. Auf der anderen Seite muss beachtet werden, dass sich in realen Materialien selbstverständlich nicht beliebig viele Anregungen am gleichen Ort bzw. dem gleichen Atom befinden können.¹⁷ Es wurde sich aus diesem Grund für die vergleichsweise einfache Implementation der gegenseitigen Blockierung entschieden. Die entsprechenden Folgerungen für die Simulationsergebnisse sollen im Folgenden kurz diskutiert werden. Wie im Ergebniskapitel, beschränke ich mich dabei auf den Extremfall des EEA-Parameters: $p_{\text{EEA}} = 0$.

Ohne Coulomb-Wechselwirkung entspräche die Möglichkeit des Hüpfens von beliebig vielen Exzitonen auf ein und dieselbe Lokalisierungsstelle einer effektiven Reduzierung auf den Fall isolierter Teilchen, wie er am Anfang von Kapitel 4 besprochen werden wird. In diesem Fall ließe sich kein Einfluss der Exzitonendichte feststellen, da ohne Coulomb-Wechselwirkung keinerlei Interaktion zwischen den Teilchen stattfinden würde. Alle Exzitonen wären vollkommen unabhängig voneinander. Wird Coulomb-Wechselwirkung berücksichtigt, so wären die Auswirkungen auf die Ergebnisse minimal. Da Hüpfvorgänge auf die räumlich-nächsten Lokalisierungsstellen beschränkt sind, ist die gegenseitige Coulomb-Anziehung im Fall eines angrenzenden, besetzten Lokalisierungs-

¹⁶Wolfgang Ernst Pauli (1900-1958), österreichischer theoretischer Physiker und Nobelpreisträger (1945)

¹⁷Auch müsste in diesem Zusammenhang die Bildung von Biexzitonen und anderen Teilchenkomplexen beachtet werden, was in der vorliegenden Simulation nicht der Fall ist.

stellen sehr stark (je nach Abstand bis zu mehrere hundert Millielektronenvolt). Wie im weiteren Verlauf dieser Arbeit gezeigt werden wird, führen derart starke energetische Absenkungen zu Cluster-Bildung und unphysikalischen Ausläufern unterhalb des Hauptmaximums in den PL-Spektren. Es macht daher keinen qualitativen Unterschied, ob die Exzitonen-Cluster aus Teilchen auf benachbarten Lokalisierungsstellen oder aus Teilchen auf derselben Stelle bestehen.

4. Ergebnisse

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Charakterisierung des qualitativen Einflusses von gegenseitiger Coulomb-Wechselwirkung (Coulomb-WW) auf das Hopping von Exzitonen. Dabei stehen zwei Aspekte im Mittelpunkt: die Diffusion und die Photolumineszenz. Die Wechselwirkung untereinander und die im Allgemeinen vom Fall isolierter Teilchen abweichende Exzitonendichte beeinflussen direkt das Ausbreitungsverhalten der Exzitonen nach ihrer Anregung. Es stellt sich unter anderem die Frage, bis zu welcher Dichte die Teilchen statistisch unabhängig voneinander sind und welche Dichteefekte bei Variation der Hopping-Parameter zu erwarten sind. Beeinflussen die Exzitonen gegenseitig ihre Diffusion, so wird sich in der Regel auch ihr Photolumineszenzverhalten (PL-Verhalten) verändern. Welchen Einfluss gegenseitige Blockierung und EEA auf die Spektren haben, wird im Anschluss an die Untersuchung der Diffusion beleuchtet werden. Durch die gepulste Generation der Exzitonen wird sich bei hohen Exzitonendichten dabei nicht nur die zeitintegrierte, sondern auch die zeitabhängige Photolumineszenz ändern.

4.1. Diffusion von Exzitonen

Ich beginne mit der Untersuchung der Diffusion von isolierten Exzitonen. Darauf folgt die Betrachtung eines in bestimmtem Abstand generierten Exzitonenpaares. Dies erlaubt die Bestimmung, mit welcher Wahrscheinlichkeit die Teilchen in Abhängigkeit ihres Abstandes zusammenfinden. Im zweiten Abschnitt folgen die Ergebnisse der Diffusion als Funktion der Exzitonendichte und der weiteren Hopping-Parameter.

4.1.1. Isolierte Exzitonen

Um die Veränderung der Diffusion durch hohe Exzitonendichten und gegenseitige Wechselwirkung bei Variation der Hopping-Parameter beurteilen zu können, muss zunächst die Abhängigkeit der isolierten Exzitonen von der Lokalisierungsstellen-Dichte N (LS-Dichte) und dem Produkt $\nu_0\tau_{\text{Exz}}$ betrachtet werden. Werden diese Parameter bei der Simulation isolierter Exzitonen erhöht, so ergeben sich bezüglich der mittleren Diffusionslänge $\overline{L_{\text{Diff}}}$ die in Abb. 1 dargestellten Verläufe. Als Diffusionslänge bezeichnet man dabei hier und im Folgenden stets die direkte räumliche Distanz zwischen Generations- und Zerfallsort. Der Parameter $N\alpha^2$ skaliert, wie in Abschnitt 3.3 erläutert, die Abstandsabhängigkeit der MA-Rate. Ist demnach $N\alpha^2$ im Falle isolierter Teilchen konstant, so ergibt sich auch bei Veränderung der LS-Dichte bzw. des Lokalisierungsradius das gleiche

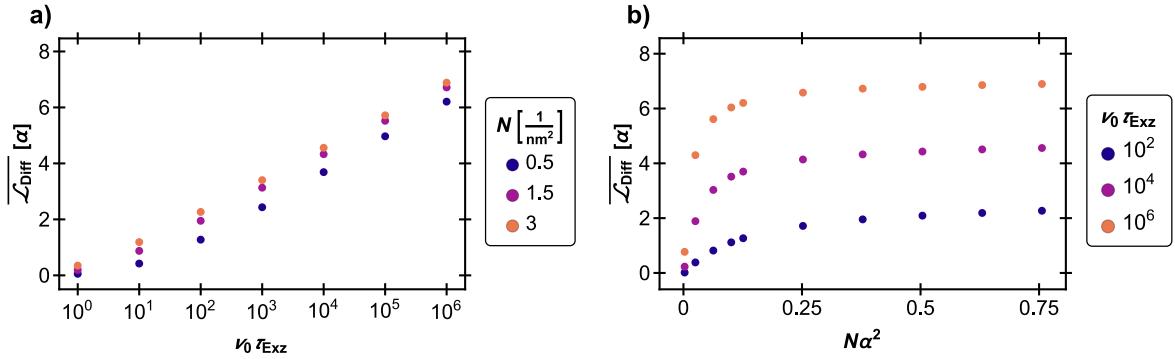


Abb. 1.: Die mittlere Diffusionslänge $\overline{L_{\text{Diff}}}$ in Simulationen isolierter Exzitonen als Funktion der Hopping-Parameter $\nu_0\tau_{\text{Exz}}$ (a) und $N\alpha^2$ (b) ist dargestellt.

Diffusionsverhalten, d. h. das gleiche $\overline{L_{\text{Diff}}}$ in Einheiten von α . Gleichermaßen gilt für $\nu_0\tau_{\text{Exz}}$. In Abb. 1 sind daher die Achsen in diesen allgemeinen Größen skaliert.

Mit steigendem $\nu_0\tau_{\text{Exz}}$ wird auch $\overline{L_{\text{Diff}}}$ größer, für $\nu_0\tau_{\text{Exz}} > 10^2$ näherungsweise linear. Ein ähnliches Verhalten lässt sich bei einer Erhöhung der LS-Dichte feststellen, wobei sich für $N\alpha^2 > 0.25$ ein Sättigungsverhalten einstellt. Typische Parameterwerte erzeugen Diffusionslängen zwischen zwei und vier Lokalisierungslängen α .

Eine höhere LS-Dichte verringert den mittleren Abstand zwischen den Lokalisierungsstellen. Durch die exponentielle Abstandsabhängigkeit in den Miller-Abrahams Raten erhöht sich damit implizit die Wahrscheinlichkeit für Hüpfvorgänge. Was jedoch unbeeinflusst bleibt, ist die Energieabhängigkeit der Hopping-Raten. Auch mit hoher LS-Dichte sind Sprünge größer als $k_B T$ nach oben in der Energiediagramm ungewöhnlich. Der Zuwachs an Diffusion durch eine Erhöhung der LS-Dichte wird daher eingeschränkt, sobald nicht mehr die LS-Abstände, sondern nur noch die Energieunterschiede zwischen den Lokalisierungsstellen limitierend wirken. Wird indessen $\nu_0\tau_{\text{Exz}}$ erhöht, so erhöhen sich die Hopping-Raten der Teilchen direkt, was auch Sprünge nach oben in der Energie häufiger macht. In beiden Fällen führt die Erhöhung der Wahrscheinlichkeit von Hüpfvorgängen zu einer stärkeren Diffusion und höheren mittleren Diffusionslängen. Dementsprechend ist auch eine Zunahme der Diffusionslänge für steigende Temperaturen zu erwarten.

4.1.2. Exzitonenpaare mit variabler Startseparation

Werden zwei Exzitonen in einem bestimmten mittleren¹ Abstand auf die Lokalisierungsstellen in der Simulationsbox verteilt und keine energetischen Wechselwirkungen berücksichtigt, so werden sie sich, je nach Wahl der Anfangsparameter, entsprechend dem Ziel

¹Da die Abstände zwischen den Lokalisierungsstellen (LS) einer Wahrscheinlichkeitsverteilung unterliegen und nur eine endliche Anzahl von Abständen mit hoher numerischer Präzision in der Simulationsbox vorhanden sind, wird für die Generation der Daten ein mittlerer Abstand und ein von diesem Mittelwert abhängiges, geringes Intervall festgelegt, in dem „gültige“ LS-Abstände liegen.

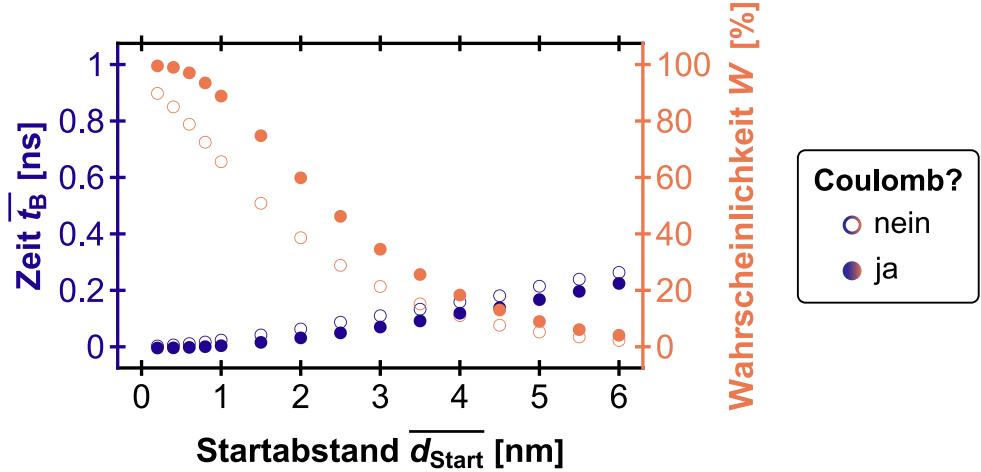


Abb. 2.: Die mittlere Zeit $\overline{t_B}$ und die Wahrscheinlichkeit W des Zusammentreffens zweier im mittleren Abstand $\overline{d_{\text{Start}}}$ generierten Exzitonen ist dargestellt. Die Wahrscheinlichkeit ergibt sich dabei als Prozentsatz der Startpaare, für die ein Zusammentreffen registriert werden konnte. $T = 5 \text{ K}$, $N = 2 \text{ nm}^{-2}$, $\nu_0 \tau_{\text{Exz}} = 10^4$, $E_0 = 20 \text{ meV}$.

der energetischen Relaxation von Stelle zu Stelle bewegen. Die zufällige Natur der LS-Koordinaten und -Energien und das Fehlen eines externen Gradienten, z. B. eines elektrischen Feldes, erlaubt keine grundlegende Festlegung einer konstanten Bewegungsrichtung. Wird die Coulomb-Wechselwirkung (Coulomb-WW) berücksichtigt, so liefert die Annahme von ausgerichteten Dipolen einen anziehenden, abstandsabhängigen Energiebeitrag. Dieser wird bei ausreichend kurzer Distanz zu einem „Zusammentreffen“ der Teilchen führen. Auch ohne attraktive Wechselwirkung ist es jedoch zu erwarten, dass sich die beiden Exzitonen bei ausreichend geringem Startabstand gelegentlich nahe kommen werden: sei es durch die indirekte Anziehung eines in der Nähe beider Exzitonen befindlichen lokalen Minimums in der Energienlandschaft oder durch den Zufall in der Auswahl der Hüpfprozesse. Es stellt sich daher die Frage, mit welcher Wahrscheinlichkeit W zwei Exzitonen in einer exponentiell ungeordneten Energienlandschaft mit räumlich gleichverteilten Lokalisierungsstellen im Mittel zusammenfinden. Dabei sollen zwei Exzitonen im Rahmen dieser Untersuchung als „zusammen“ gelten, sobald eines der Teilchen versucht, auf die Lokalisierungsstelle des anderen zu hüpfen. In diesem Fall wird die Simulation abgebrochen, die vergangene Zeit t_B gespeichert und neue Lokalisierungsstellen mit zwei neuen Exzitonen generiert. Zerfällt eines der Exzitonen strahlend bevor ein Zusammentreffen registriert werden konnte, so wird der Durchlauf zwar bezüglich t_B verworfen, wird jedoch für die Bestimmung der Wahrscheinlichkeit W verwendet.

In Abb. 2 ist die mittlere Zeit $\overline{t_B}$ bis zum Zusammentreffen und die Wahrscheinlichkeit W , das sie zusammentreffen, in Abhängigkeit des mittleren Startabstandes $\overline{d_{\text{Start}}}$ zweier Exzitonen für einen Satz von Beispielparametern gezeigt. Große Abstände zeigen, wie zu erwarten, nur sehr geringe Wahrscheinlichkeiten W : für $\overline{d_{\text{Start}}} > 6 \text{ nm}$ werden nur sehr

selten entsprechende Ereignisse registriert. Für den Fall mit Coulomb-WW ist \bar{t}_B stets kleiner oder gleich der Zeit ohne Coulomb. Gleichzeitig ist die Wahrscheinlichkeit W mit Coulomb-WW stets größer oder gleich der Wahrscheinlichkeit ohne Coulomb-WW. Die Differenz der Wahrscheinlichkeiten steigt dabei erst mit \bar{d}_{Start} an, ehe sie wieder abnimmt. Ist der Abstand zwischen den Exzitonen so klein, das die gegenseitige Anziehung klar gegen die Energieunterschiede zwischen den Lokalisierungsstellen überwiegt, so ist ein „Zusammenhüpfen“ mit Coulomb-WW zu erwarten. Mit steigendem Abstand wird der zusätzliche attraktive Einfluss nur noch sekundär und das Verhalten nähert sich dem Fall ohne Coulomb-WW. Für große Distanzen verliert die energetische Wechselwirkung jeglichen Einfluss und die Exzitonen können in guter Näherung als isoliert (statistisch unabhängig) voneinander angesehen werden. Einen ähnlichen Effekt hat die Temperatur. Im gezeigten Beispiel ist das Verhältnis $k_B T / E_0 \approx 0.02$. Dies ist für die Exzitonen gleichbedeutend mit dem (fast) vollständigen Verlust der Möglichkeit von Sprüngen zu Lokalisierungsstellen mit höherer Energie. Während die Energielandschaft gemäß den MA-Raten bei höheren Temperaturen „glatter“ wird und etwaige attraktive Energiebeiträge verwischt werden, fördert eben diese Entwicklung demnach den allgemeinen Hopping-Transport der Exzitonen. Mit einer größeren Anzahl an Hüpfvorgängen steigt dabei auch die Wahrscheinlichkeit eines zufälligen Zusammentreffens unabhängig von der energetischen Wechselwirkung. Für steigende Temperaturen ist demnach eine Verringerung der Unterschiede der in Abb. 2 dargestellten Verläufe zu erwarten. Gleichzeitig bedeutet verstärktes Hüpfen, z.B. durch erhöhte LS-Dichte N , höheres $\nu_0 \tau_{\text{Exz}}$, erhöhte Temperatur etc., folglich auch eine Erhöhung der „kritischen“ Distanz, bei der die Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens praktisch gleich Null wird.

4.1.3. Hohe Exzitonendichten

Wird zu Beginn der Simulation mehr als ein Exziton in der Simulationsbox generiert, so lassen sich Wechselwirkungen der Teilchen untereinander nicht vermeiden. Diese werden mit steigender Exzitonendichte zunehmen und ihr Einfluss auf die Diffusion der Exzitonen wird deutlicher werden. Wie für die isolierten Teilchen zuvor, sollen nun die Hauptparameter der Simulation variiert und ihr Einfluss auf die Simulationsergebnisse charakterisiert werden. Da mit der Exzitonendichte mehrere Parameter und zusätzlich die Coulomb-Wechselwirkung (Coulomb-WW) in direktem Zusammenhang stehen, werden diese im Folgenden separat voneinander untersucht. Dabei werden jeweils alle Größen bis auf die zu variiierende fixiert. Um die Auswirkungen von Blockierung, EEA und Coulomb-WW zu beleuchten, wird in jeder Studie zwischen den Extremfällen des Parameter p_{EEA} und der Berücksichtigung bzw. Vernachlässigung von Coulomb-WW unterschieden. Ich beginne mit einer Erhöhung der Lokalisierungsstellen-Dichte N (LS-Dichte) bei konstanter, endlicher LS-Besetzung X_0 / S und $\nu_0 \tau_{\text{Exz}} = 10^4$. Darauf folgen die Variation von $\nu_0 \tau_{\text{Exz}}$ und X_0 / S .

Lokalisierungsstellen-Dichte N In Abb. 3 sind zwei Beispiele für Histogramme von Diffusionslängen dargestellt. Unterschieden wird dabei zwischen den Extremfällen des Auslösungsparameters p_{EEA} . Unter anderem durch die niedrige Temperatur zerfallen

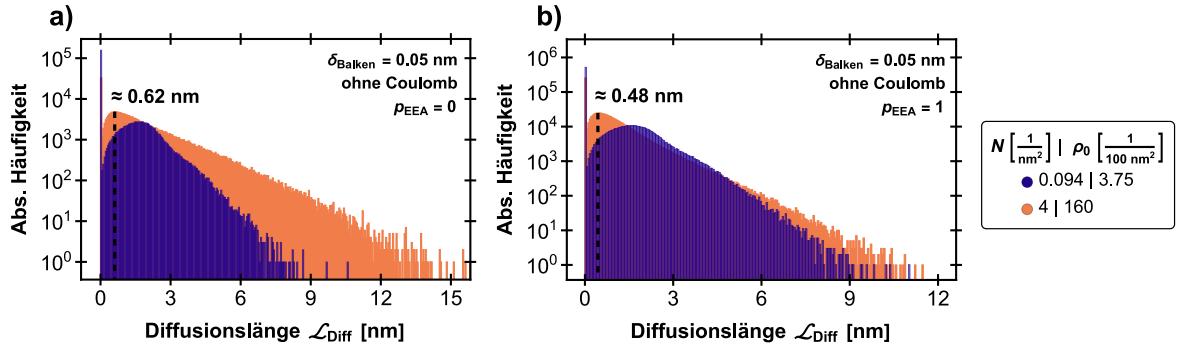


Abb. 3.: Zwei Histogramme, die die absoluten Häufigkeiten, der bei einer Lokalisierungsstellen- bzw. Exzitonendichte-Variation auftretenden Diffusionslängen L_{Diff} , verdeutlichen. Dabei wird unterschieden zwischen den Extremfällen $p_{\text{EEA}} = 0$ (a) und $p_{\text{EEA}} = 1$ (b). Zur Verdeutlichung der Maximums-Verschiebung ist für die orangenen Histogramme jeweils eine gestrichelte Hilfslinie eingezeichnet und die zugehörige Maximumsposition eingetragen. $X_0/S = 40\%$.

eine große Anzahl Teilchen mit einer Diffusionslänge $L_{\text{Diff}} = 0$. Darauf folgt ein Anstieg der registrierten Längen bis zu einem lokalen Maximum in der Nähe des Mittelwertes $\overline{L_{\text{Diff}}}$. Für steigende L_{Diff} nimmt die Häufigkeit des Auftretens daraufhin wieder ab. Die in Abb. 3 gezeigte Gegenüberstellung zwischen $p_{\text{EEA}} = 0$ und $p_{\text{EEA}} = 1$ offenbart den Einfluss der Auslöschung auf die Diffusion der Exzitonen. Mit berücksichtigter Auslöschung verschiebt sich das lokale Maximum im Histogramm zu kleineren Werten von L_{Diff} . Zusätzlich treten höhere Werte von L_{Diff} mit geringerer Wahrscheinlichkeit auf. Auch ist die relative Anzahl der Zerfälle mit $L_{\text{Diff}} = 0$ für $p_{\text{EEA}} = 1$ größer als für $p_{\text{EEA}} = 0$. Für kleine LS-Dichten ist die Diffusion der Exzitonen offenbar noch so eingeschränkt, dass die deutliche Mehrzahl der Teilchen keine effektive Fortbewegung zwischen Generations- und Zerfallsort verzeichnet. Ebenfalls ist deutlich erkennbar, dass für kleine Werte von N (und damit von ρ_0) die gegenseitige Auslöschung noch keine Rolle spielt (blaue Histogramme in Abb. 3).

Die mittleren Diffusionslängen $\overline{L_{\text{Diff}}}$ für steigendes N ohne Coulomb-WW sind in Abb. 4 für zwei LS-Besetzungen $X_0/S = 4\%$ (a) und $X_0/S = 40\%$ (b) gezeigt. In Grau ist ebenfalls der Fall isolierter Exzitonen eingetragen. Kleine Exzitonendichten zeigen nur geringe Unterschiede zum Fall isolierter Exzitonen: für kleine N ergibt sich im Mittel eine nur sehr geringe Diffusionslänge, für steigendes N wächst $\overline{L_{\text{Diff}}}$ rasch bis zu einem „Plateau-Wert“ an. Der Fall $p_{\text{EEA}} = 0$ liegt für steigende Dichten generell näher an den isolierten Teilchen als $p_{\text{EEA}} = 1$, jedoch zeigen beide Verläufe eine Verringerungen der mittleren Diffusionslänge im Vergleich zu isolierten Exzitonen. Die Dichte-Abhängigkeit der Exziton-Exziton-Auslöschung für $p_{\text{EEA}} = 1$ zeigt sich deutlich am Erreichen eines Maximalwertes der Diffusionslänge und ihr darauffolgendes Abfallen für steigendes ρ_0 .

Wird EEA in der Simulation berücksichtigt so werden lange Diffusionswege bei hohen Teilchendichten zunehmend unwahrscheinlicher. Die Abstände zwischen den Teilchen

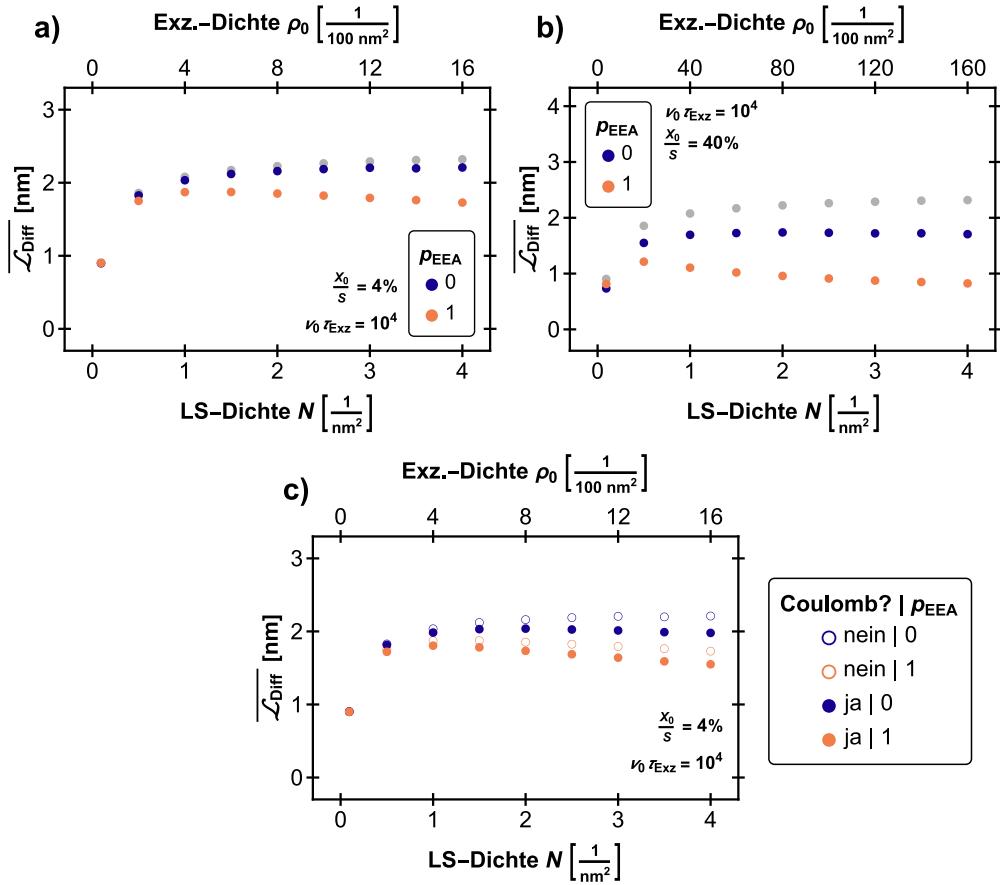


Abb. 4.: Die mittleren Diffusionslängen $\overline{L}_{\text{Diff}}$ bei einer Veränderung der Lokalisierungsstellen-Dichte N (LS-Dichte) ohne Coulomb- (a,b) und mit Coulomb-Wechselwirkung (c) sind jeweils für die beiden Extremfälle des EEA-Parameters dargestellt. In a) und b) ist in Grau der Fall isolierter Exzitonen eingetragen. In b) ist im Vergleich zu a) das Verhältnis X_0/S erhöht worden.

werden geringer und wie in Abschnitt 4.1.2 gezeigt, erhöht sich die Wahrscheinlichkeit eines Zusammentreffens. Mithin nimmt $\overline{L}_{\text{Diff}}$ für sehr hohe ρ_0 wieder ab, da der durch die Auslöschung verursachte Verlust die Zunahme durch vermehrtes Hüpfen überkompenziert. Auch für $p_{\text{EEA}} = 0$ werden die Exzitonen in ihrem Hüpfverhalten bei hohen ρ_0 behindert. Zwar ist der Prozentsatz der besetzten Lokalisierungsstellen innerhalb der gezeigten Studien konstant, die im Mittel höhere Beweglichkeit der Exzitonen durch das steigende $N\alpha^2$ führt jedoch zu einer Zunahme von Blockierungseignissen. Effektiv stehen für die Teilchen somit weniger Lokalisierungsstellen für Sprünge zur Verfügung, beziehungsweise, trotz eines im Mittel geringeren LS-Abstandes, müssen blockierte Teilchen größere Distanzen überwinden. Da der positive Einfluss des verringerten LS-Abstandes auf die Diffusionslänge für hohe LS-Dichten jedoch durch die Energie-Unterschiede zwischen den Lokalisierungsstellen limitiert ist, erreicht $\overline{L}_{\text{Diff}}$ für $p_{\text{EEA}} = 0$ ein Plateau.

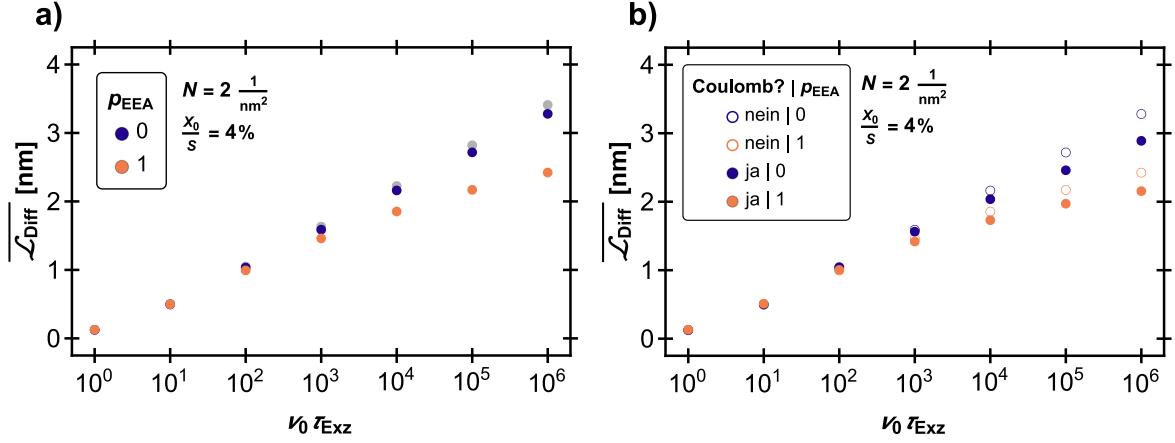


Abb. 5.: Der Einfluss einer Variation von $\nu_0 \tau_{\text{Exz}}$ auf die mittlere Diffusionslänge \bar{L}_{Diff} bei einer Exzitonendichte von $\rho_0 = 0.06 \text{ nm}^{-2}$ ist für die beiden Extremfälle des EEA-Parameters, sowie ohne (a) und mit (b) Coulomb-Wechselwirkung, dargestellt. In Grau ist der Fall isolierter Exzitonen eingetragen.

In Abb. 4c sind die Mittelwerte der Diffusionslänge für steigende N mit Coulomb-WW dargestellt. Als (leere) Kreise sind die entsprechenden Längen ohne Coulomb (siehe Abb. 4a) als Vergleich eingetragen. Offensichtlich ist, dass die mittleren Diffusionslängen für $\rho_0 \geq 0.04 \text{ nm}^{-2}$ mit Coulomb-WW kleiner sind als ohne. Für sehr kleine LS- und Exzitonendichten stimmen alle vier dargestellten Werte von \bar{L}_{Diff} überein. Während die Diffusionslänge für $p_{\text{EEA}} = 1$ nach wie vor für steigendes N bzw. ρ_0 abfallen, nimmt nun auch der Fall $p_{\text{EEA}} = 0$ ab. Die Anziehung zwischen den Exzitonen verstärkt bei ausreichend hoher Dichte deren Bewegung. Auf diese Weise steigt jedoch auch die Wahrscheinlichkeit für EEA ($p_{\text{EEA}} = 1$) bzw. Blockierung ($p_{\text{EEA}} = 0$). Während die attraktive Wechselwirkung dazu führt, dass sich die Teilchen aktiv aufeinander zu bewegen, was einer Zunahme der Diffusion entspricht, sind Teilchen, die an ein benachbartes Exziton gebunden sind ($p_{\text{EEA}} = 0$), stark in ihrer Bewegungsfreiheit eingeschränkt. Effektiv ergibt sich somit die dargestellte Abnahme der Diffusionslänge in den Fällen ohne und mit EEA.

$\nu_0 \tau_{\text{Exz}}$ In Abb. 5a sind die mittleren Diffusionslänge für steigendes $\nu_0 \tau_{\text{Exz}}$ und die beiden EEA-Extremfälle ohne Coulomb-WW dargestellt. Auch ist in Grau der entsprechende Wert für isolierte Exzitonen eingezzeichnet. Der Wert der LS-Dichte ist 2 nm^{-2} , was einem mittleren Wert aus der vorangegangenen Studie entspricht. Die LS-Besetzung wurde als 4 % gewählt, um eine hohe, aber nicht übermäßige Exzitonendichte $\rho_0 = 0.08 \text{ nm}^{-2}$ zu erreichen.

In dieser Parameterstudie wird eine interessante Kombination an Effekten sichtbar. Die generelle Zunahme von \bar{L}_{Diff} für steigendes $\nu_0 \tau_{\text{Exz}}$ ist analog dem Idealfall isolierter Teilchen: höhere Hopping-Raten sorgen für eine höhere Zahl an Hüpfvorgängen, damit für eine stärkere Diffusion und im Mittel höhere Diffusionslängen. Jedoch fällt die mit

$\nu_0 \tau_{\text{Exz}}$ zunehmende Aufspaltung zwischen $p_{\text{EEA}} = 0$ und $p_{\text{EEA}} = 1$ sowie die Unterschiede zu Daten der isolierten Exzitonen auf. Dies entspricht dem zuvor bei Erhöhung der LS- bzw. Exzitonendichte beobachteten Verhalten, jedoch sind in diesem Fall beide Parameter konstant. Steigt $\nu_0 \tau_{\text{Exz}}$ bei konstantem ρ_0 , so werden sich die Exzitonen durch die stärkere Hüpfbewegung auch bei vergleichsweise geringen Exzitonendichten immer häufiger nahe kommen. Entsprechend steigt für $p_{\text{EEA}} = 1$ auch die Anzahl an EEA-Ereignissen und $\overline{L_{\text{Diff}}}$ nimmt langsamer zu, d. h. es entsteht eine Aufspaltung zwischen $p_{\text{EEA}} = 0$ und $p_{\text{EEA}} = 1$. Nach dem gleichen Prinzip verringert die steigende Hüppfrequenz zunehmend die Diffusion für $p_{\text{EEA}} = 0$ gegenüber den isolierten Teilchen. Während die Exziton-Exziton-Auslöschung jedoch ein „endgültiger“ Prozess ist, der die Diffusion eines Teilchen final unterbricht, können die Teilchen bei hohen $\nu_0 \tau_{\text{Exz}}$ trotz auftretender Blockierung häufig eine „alternative Route“ wählen und ihre Diffusion fortsetzen. Dadurch ist die Abnahme von $\overline{L_{\text{Diff}}}$ für $p_{\text{EEA}} = 0$ deutlich geringer als für $p_{\text{EEA}} = 1$, wie es bereits in der vorangegangenen Studie beobachtet werden konnte.

In Abb. 5b sind die mittleren Diffusionslängen $\overline{L_{\text{Diff}}}$ für steigendes $\nu_0 \tau_{\text{Exz}}$ mit Coulomb-WW dargestellt. Für den direkten Vergleich sind die ohne Coulomb berechneten Daten als leere Kreise eingezeichnet. Für kleine Parameterwerte stimmt $\overline{L_{\text{Diff}}}$ für die vier gezeigten Werte überein. Hohe Parameterwerte zeigen auch an dieser Stelle das qualitativ gleiche Verhalten wie in der N -Studie zuvor: die Diffusionslängen nehmen durch die berücksichtigte Coulomb-WW ab. Da sich die Teilchen für hohe $\nu_0 \tau_{\text{Exz}}$ in Verbindung mit Coulomb schneller „finden“, erhöht sich mit steigenden Parameterwerten der negative Einfluss, den die Coulomb-WW auf die Diffusion hat. Durch die Coulomb-Anziehung kann der eben beschriebene „Ausweichprozess“ bei $p_{\text{EEA}} = 0$ nicht mehr im gleichen Ausmaß stattfinden, wodurch $\overline{L_{\text{Diff}}}$ unter das Niveau ohne Coulomb-WW fällt. Ebenso verstärkt der attraktive Einfluss die Bewegung der Exzitonen aufeinander zu, wodurch die Häufigkeit von EEA und damit die vorzeitige Beendigung ihrer Diffusion für $p_{\text{EEA}} = 1$ zunimmt.

Zusammenfassend ist somit gezeigt, dass sowohl Dichte- als auch Coulomb-Effekte nicht nur von der bloßen Anzahl an Teilchen, sondern auch von deren „Beweglichkeit“, abhängen. Es können daher auch mit vergleichsweise kleinen ρ_0 deutliche Blockierungs- und Auslöschungseffekte auftreten. Eine Erhöhung der Hüppfrequenz zeigt qualitativ das gleiche Verhalten wie eine Zunahme der LS- und Exzitonendichte. Das hier beobachtete Auftreten von Dichte-Effekten trotz konstantem ρ_0 wird in der entsprechenden Untersuchung der Photolumineszenz bei steigendem $\nu_0 \tau_{\text{Exz}}$ in Abschnitt 4.2.1.2 in ähnlicher Weise stattfinden.

Lokalisierungsstellen-Besetzung X_0/S In Abb. 6 ist die mittlere Diffusionslänge $\overline{L_{\text{Diff}}}$ für eine steigende LS-Besetzung X_0/S (bzw. Exzitonendichte ρ_0) mit und ohne Coulomb-WW dargestellt. Während in der zuvor besprochenen N -Studie sowohl die LS-Dichte (und damit der mittlere LS-Abstand) als auch die Exzitonendichte verändert wurde, entspricht die Veränderung der LS-Besetzung X_0/S der Variation der Anregungsleistung im Experiment. Wie in Abschnitt 3.3.1 beschrieben, wird in diesem Fall bei konstanter LS-Dichte der Prozentsatz besetzter Lokalisierungsstellen erhöht, d. h. mehr Teilchen

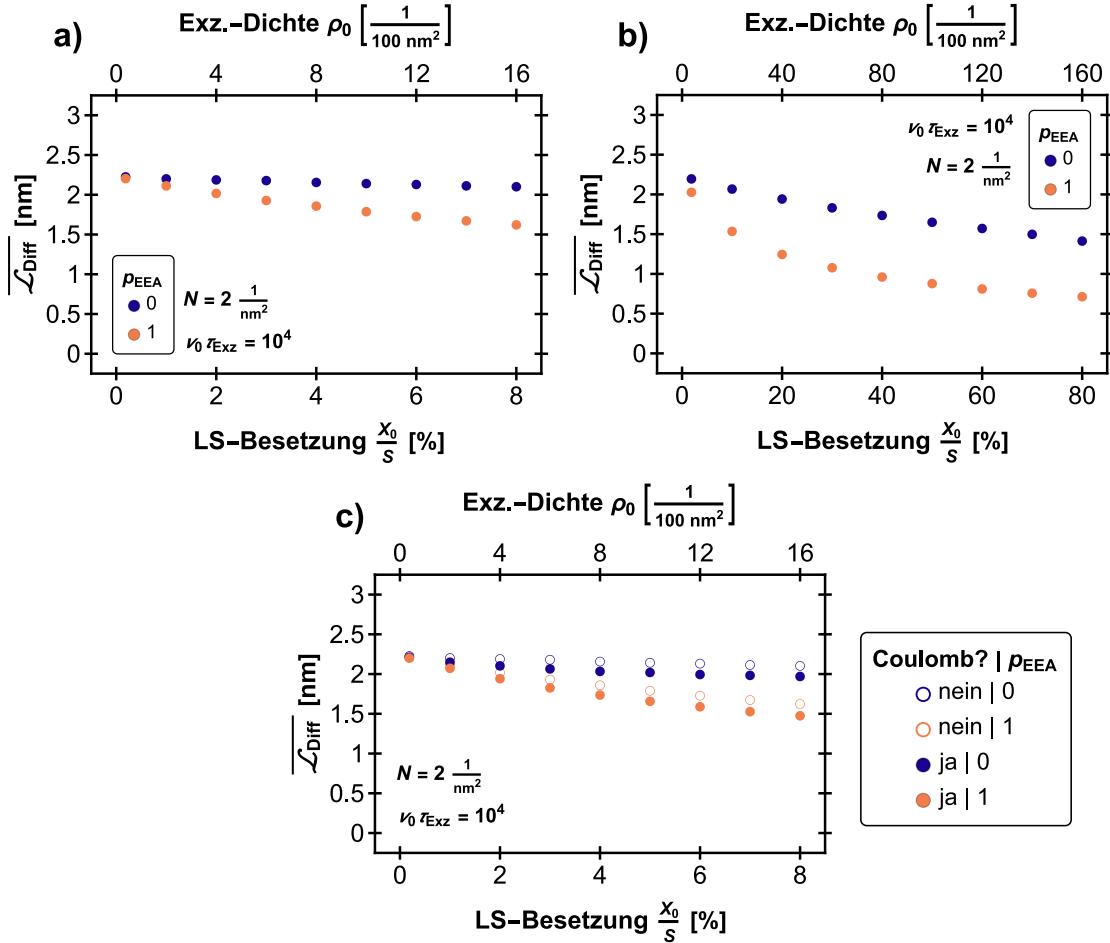


Abb. 6.: Der Einfluss einer Variation der Lokalisierungsstellen-Besetzung X_0/S (LS-Besetzung) auf die mittlere Diffusionslänge $\overline{L}_{\text{Diff}}$ ist für $p_{\text{EEA}} = 0$ und $p_{\text{EEA}} = 1$ dargestellt. In a) und b) ist keine Coulomb-Wechselwirkung berücksichtigt.

auf die gleiche Anzahl Lokalisierungsstellen „gesetzt“. Dadurch ergeben sich prinzipielle Unterschiede in den Ergebnissen: während $\overline{L}_{\text{Diff}}$ für sehr kleine LS-Dichten gegen Null konvergiert, da durch die großen LS-Abstände keine Diffusion mehr möglich ist, strebt die Diffusionslänge für minimale LS-Besetzungen gegen den Fall isolierter Exzitonen.² Da der mobilitätssteigernde Effekt einer LS-Dichte-Erhöhung (siehe Abschnitt 4.1.3) in diesem Fall fehlt, ergibt sich im Allgemeinen trotz gleicher Exzitonendichte ein unterschiedliches Hopping-Verhalten. Ich beschränke mich an dieser Stelle auf die anhand der Daten in Abb. 6 offensichtlich erwartbare Feststellung, dass die auftretenden Dichte- und Coulomb-Effekte bei Erhöhung der LS-Besetzung qualitativ mit den in den zuvor besprochenen Parameterstudien beschriebenen Effekten übereinstimmen.

²Theoretisch muss an dieser Stelle noch zwischen dem Fall isolierter Teilchen ohne jegliche Wechselwirkungen und dem berücksichtigter Spiegelteilchen unterschieden werden. Dazu sei auf den Anhang A verwiesen.

In Hinsicht auf die vorliegenden Diffusions-Studien bei hohen Exzitonendichten können abschließend die folgenden Punkte festhalten werden. (1) An die Stelle des skalierenden Hopping-Parameters $N\alpha^2$ treten die Größen N , X_0/S und ρ_0 bei gegebenem α . Da sich die Exzitonendichte als Produkt von N und X_0/S ergibt, handelt es sich demnach effektiv um zwei Parameter, die das EEA- bzw. Blockierungsverhalten bei festem Wert von p_{EEA} charakterisieren. (2) Für Exzitonendichten $\rho_0 > 0.03 \text{ nm}^{-2}$ wird der Einfluss der Coulomb-WW im Diffusionsverhalten sichtbar. (3) Die gezeigten Ergebnisse und Datenverläufe sind nicht universeller Natur. Sie können also nicht auf beliebige Parameterkombinationen ausgedehnt werden, selbst wenn $N\alpha^2$, $\nu_0\tau_{\text{Exz}}$ und ρ_0 konstant gehalten werden. Wird beispielsweise in Abb. 6 die LS-Dichte auf einen doppelt so hohen Wert fixiert, so halbieren sich die verwendeten LS-Besetzungen. Der Prozentsatz besetzter Lokalisierungsstellen hat jedoch großen Einfluss auf das EEA- und Blockierungsverhalten. Auf diese Weise können sich je nach Parameterkombination qualitativ abweichende Verläufe der Diffusionslängen ergeben, z. B. eine Erhöhung von $\overline{L}_{\text{Diff}}$ für bestimmte ρ_0 -Bereiche durch den besprochenen positiven Einfluss der Coulomb-WW.

4.2. Photolumineszenz von Exzitonen

Im Folgenden soll auf die gleiche Weise wie bei der Untersuchung des Diffusionsverhaltens vorgegangen werden. Ich beginne mit isolierten Exzitonen, um eine Vergleichsbasis für die Ergebnisse höherer Exzitonendichten zu erhalten. Daraufhin werden die Parameter der Simulation nacheinander fixiert und die zu beobachtenden Abweichungen, erst der zeitintegrierten, dann der energieintegrierten Photolumineszenz (PL) vom Referenzfall beleuchtet.

4.2.1. Zeitintegrierte Photolumineszenz

4.2.1.1. Isolierte Exzitonen

In den Abb. 8a und 8c sind die Halbwertsbreiten λ , in den Abb. 8b und 8d die Stokes-Verschiebungen Δ (unter anderem) der in Abb. 7 gezeigten PL-Spektren bei Variation von $N\alpha^2$ und $\nu_0\tau_{\text{Exz}}$ für isolierte Exzitonen dargestellt. Beide Parameter-Abhängigkeiten zeigen qualitativ das gleiche Verhalten. Bei kleinen Werten steigt λ teils sprungartig an. Hohe Werte liefern indessen (bei niedriger Temperatur) ein in beiden Fällen gleiches, nahezu konstantes λ -Niveau. Die Höhe dieses Plateaus hängt nur von der Energie E_0 der Wahrscheinlichkeitsverteilung der Lokalisierungsstellen-Energien (LS-Energien) ab. Für das Plateau gilt: $\lambda_P \approx 2.6 \cdot E_0$. Beide Parameter liefern bei Erhöhung zudem einen zunehmenden Betrag von Δ , sprich eine stärkere Stokes-Verschiebung. Für steigende Parameterwerte flacht der Anstieg jedoch ab. Zu den dargestellten Parameter-Studien isolierter Exzitonen müssen folgende Punkte angemerkt werden.

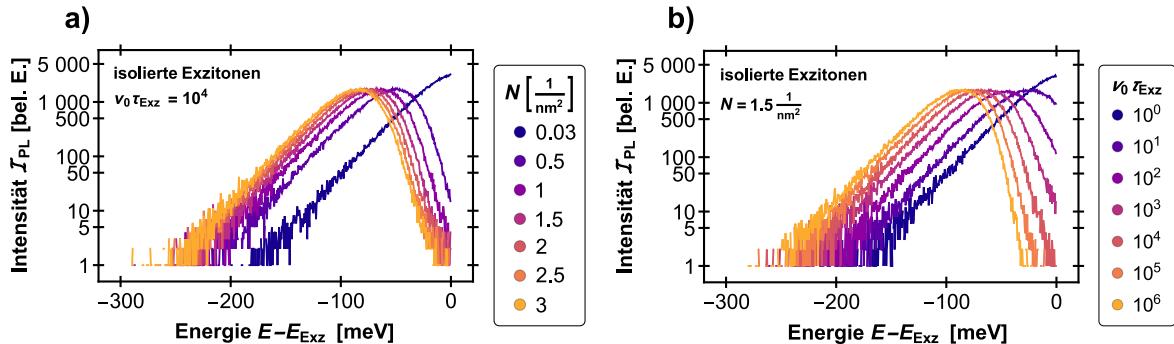


Abb. 7.: Die für $\nu_0\tau_{\text{Exz}} = 10^4$ (a) und $N = 1.5 \text{ nm}^{-2}$ (b) in Abb. 8 verwendeten simulierten PL-Spektren. Da für isolierte Teilchen keinerlei Auslöschung auftreten kann, müssen alle Exzitonen in der Simulation strahlend zerfallen. Daher bleibt auch die Fläche unter den Kurven bei Variation der Parameter konstant. Für sehr kleine Parameterwerte kann ein deutliches „Abschneiden“ der PL an der Bandkante beziehungsweise dem Exziton-Niveau beobachtet werden. Das Konzept der Halbwertsbreite verliert hier an Bedeutung. Die entsprechenden Werte sind die Beträge des niederenergetischen Energiewertes bei halber Maximumsintensität.

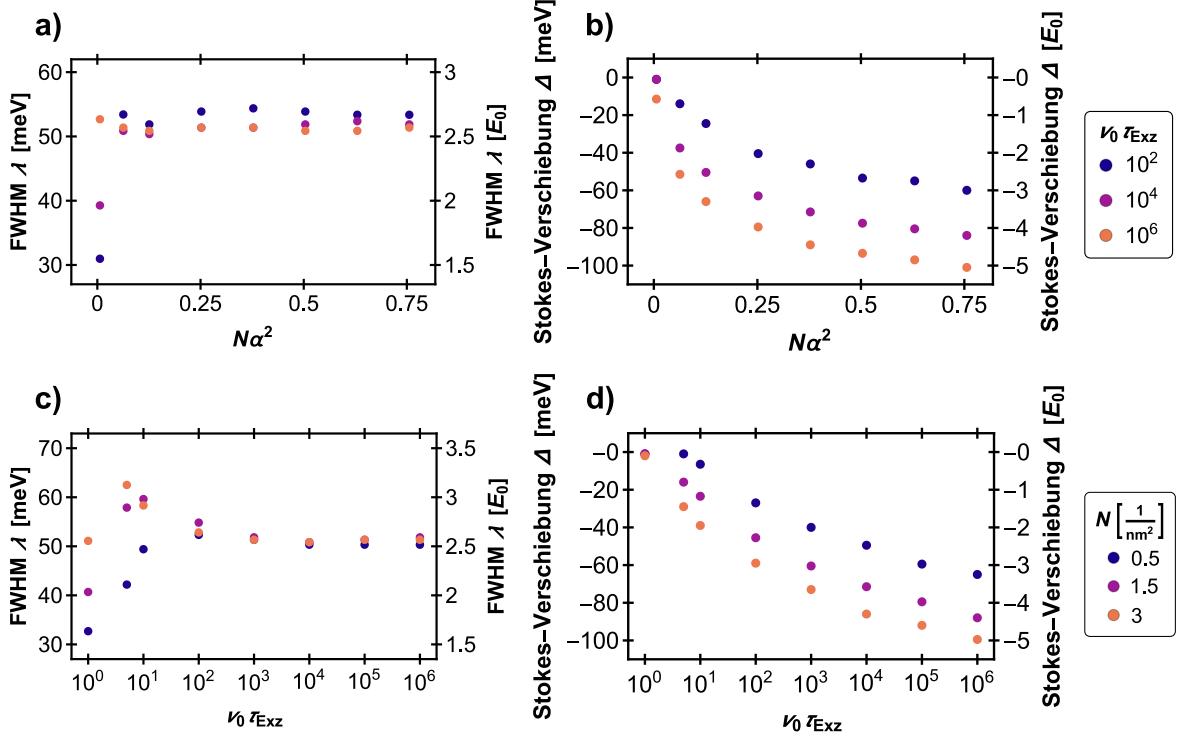


Abb. 8.: Der Einfluss der Parameter N (a,b) und $\nu_0\tau_{\text{Exz}}$ (c,d) auf simulierte PL-Spektren isolierter Exzitonen bezüglich Halbwertsbreite (FWHM) λ und Stokes-Verschiebung Δ ist gezeigt. Die Skalierung der Energieachsen ist hier, wie für alle Ergebnisse ohne Coulomb-Wechselwirkung auch allgemein, in Vielfachen der Energieskala E_0 möglich. Für dieses Beispiel ist $E_0 = 20. Da die PL für kleine Parameterwerte am Exziton-Niveau E_{Exz} „abgeschnitten“ wird, verliert das Konzept der Halbwertsbreite hier an Bedeutung. Die entsprechenden Werte sind die Beträge des niederenergetischen Energiewertes bei halber Maximalintensität.$

(1) Sowohl die Halbwertsbreite, als auch die Stokes-Verschiebung skalieren linear mit E_0 . Dies ist in Abb. 8 durch die jeweils rechte vertikale Achse symbolisiert. (2) Durch die bereits erläuterte Skalierung des Hoppings isolierter Teilchen mit den Parametern $N\alpha^2$ und $\nu_0\tau_{\text{Exz}}$ sind die dargestellten Daten universeller Natur. Solange diese Parameter konstant bleiben, ergeben sich in der Simulation äquivalente PL-Spektren. Auf diese Weise, im Zusammenspiel mit Punkt (1), lassen sich die für eine Anpassung an experimentelle Daten benötigten Parameter-Kombinationen mit Hilfe eines einzigen Satzes an Parameterstudien abschätzen. (3) Die vorliegenden Studien sind, wie alle Ergebnisse dieser Arbeit, für $T = 5\text{ K}$ berechnet. Höhere Temperaturen liefern ein markantes Verhalten der Stokes-Verschiebung, den sogenannten „S-shape“ [110, 116]. Dieser beeinflusst die in Abb. 8 dargestellten Daten qualitativ. Bei Temperatur-Studien muss zudem auf eine temperaturabhängige Skalierung des Exziton-Niveaus E_{Exz} geachtet werden.

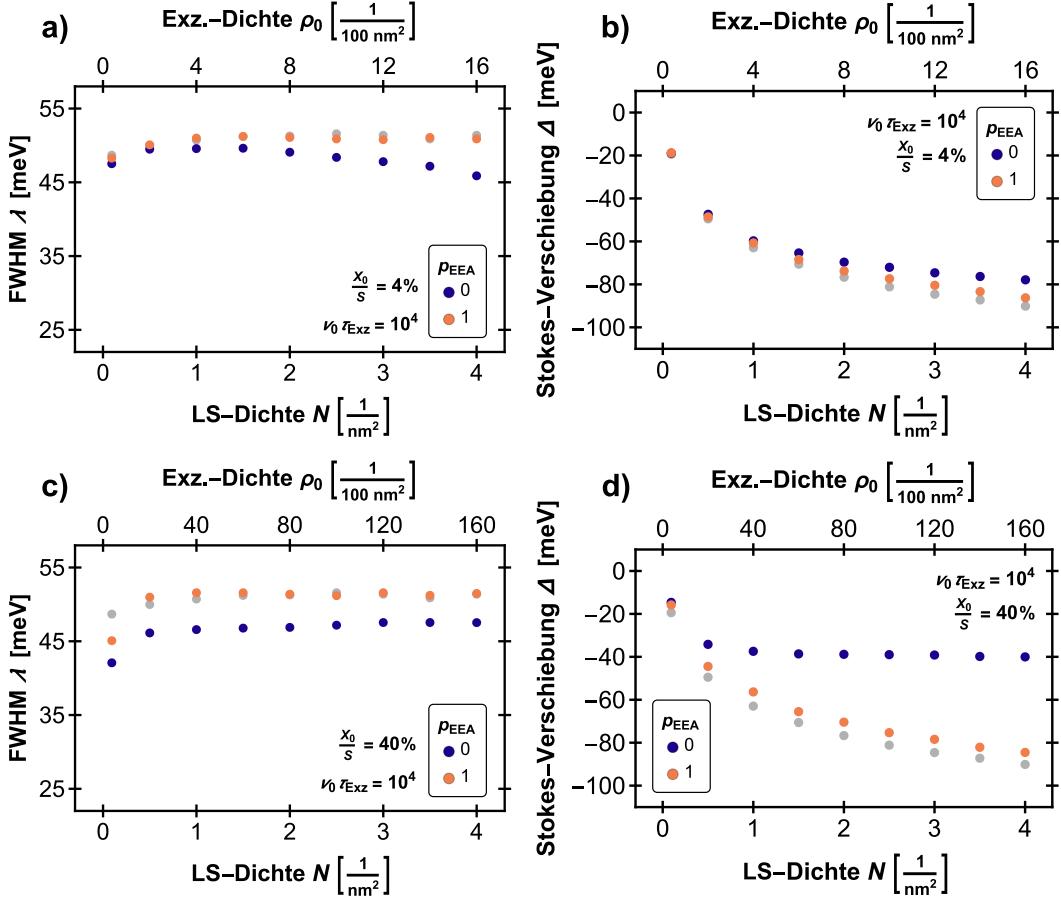


Abb. 9.: Der Einfluss der Lokalisierungsstellen-Dichte N (LS-Dichte) auf die Halbwertsbreite (FWHM) λ und die Stokes-Verschiebung Δ sind für zwei Lokalisierungsstellen-Besetzungen X_0/S (a,b und c,d) und ohne Coulomb-Wechselwirkung dargestellt. In Grau ist jeweils der Fall isolierter Exzitonen eingezeichnet. Unterschieden wird zudem zwischen den beiden EEA-Extremfällen.

4.2.1.2. Hohe Exzitonendichten

Lokalisierungsstellen-Dichte N Wird die Lokalisierungsstellen-Dichte (LS-Dichte) N verändert, ohne X_0 entsprechend anzupassen, verändert sich auch die Exzitonendichte ρ_0 . Eine Zunahme von N ist daher mit dem Auftreten von Dichte-Effekten verbunden, wie sie bereits für das Diffusionsverhalten besprochen worden sind. Gleichzeitig wird auch die Hopping-Dynamik verändert: mit N ändern sich die mittleren Abstände zwischen den Lokalisierungsstellen und damit die Übergangsraten. Es sollen nun die Auswirkungen dieser Effekte auf die PL-Spektren diskutiert werden.

In Abb. 9 sind die Halbwertsbreite und die Stokes-Verschiebung simulierter PL-Spektren für steigende Werte von N ohne Coulomb-Wechselwirkung (Coulomb-WW) dargestellt. In Farbe wird dabei jeweils unterschieden zwischen $p_{\text{EEA}} = 0$ und $p_{\text{EEA}} = 1$. Als Vergleichsbasis für diese Ergebnisse sind die entsprechenden Werte für isolierte Ex-

zitonen in Grau eingezeichnet. In den Abb. 9a und 9b ist $X_0/S = 4\%$, in den Abb. 9c und 9d ist $X_0/S = 40\%$. Für die Halbwertsbreite gilt $\lambda_{p_{\text{EEA}}=0} \leq \lambda_{p_{\text{EEA}}=1}$, wobei $\lambda_{p_{\text{EEA}}=1}$ auch für sehr hohe Dichten mit dem Niveau isolierter Teilchen übereinstimmt. $\lambda_{p_{\text{EEA}}=0}$ beginnt indessen für mittlere ρ_0 abzunehmen, was sich für extreme Exzitonendichten jedoch nicht fortsetzt. $\Delta_{p_{\text{EEA}}=0}$ und $\Delta_{p_{\text{EEA}}=1}$ weichen für $\rho_0 \geq 0.04 \text{ nm}^{-2}$ deutlich vom Fall isolierter Exzitonen ab. $\Delta_{p_{\text{EEA}}=0}$ erreicht dabei den Betrag nach kleinere Werte als $\Delta_{p_{\text{EEA}}=1}$ und „sättigt“ sich für extreme Exzitonendichten. Auch fällt auf, dass sich $\Delta_{p_{\text{EEA}}=1}$ für steigende Dichten trotz Aufspaltung am Verlauf der isolierten Exzitonen orientiert, womit der Unterschied zu $\Delta_{p_{\text{EEA}}=0}$ mit N bzw. ρ_0 stetig ansteigt.

Dass für $p_{\text{EEA}} = 0$ die Halbwertsbreite bei steigenden Exzitonen- bzw. LS-Dichten abnimmt und die Stokes-Verschiebung im Vergleich zu $p_{\text{EEA}} = 1$ schwächer wird, liegt in der Einschränkung der für das Hopping verfügbaren Lokalisierungsstellen begründet. Die Behinderung der Diffusion der Exzitonen durch gegenseitige Blockierung hat direkten Einfluss auf die PL-Spektren. Ist $p_{\text{EEA}} = 0$, so stehen besetzte Lokalisierungsstellen nicht mehr für das Hopping der anderen Teilchen zur Verfügung. Durch das allgemeine Bestreben einer energetischen Relaxation sind daher vor allem Lokalisierungsstellen im unteren Energiebereich blockiert. Man kann in diesem Zusammenhang von einer „Auffüllung“ der Zustandsdichte sprechen. Die Relaxation der Exzitonen wird demnach eingeschränkt und immer mehr Teilchen sind gezwungen, bei höheren Energien zu zerfallen, als sie es im Mittel ohne Blockierung getan hätten. Dies verschiebt den niederenergetischen Ast der PL-Kurve stärker zu höheren Energien als den hochenergetischen, wodurch die Stokes-Verschiebung schwächer wird und die Halbwertsbreite abnimmt. Dem Trend von Δ wirkt entgegen, dass die Erhöhung der LS-Dichte die Beweglichkeit der Exzitonen verstärkt, wodurch sie immer tiefere Energien erreichen können. Wie in Abb. 9 gezeigt, führt dieses Verhalten gerade zu einer Sättigung von Δ für sehr hohe Exzitonendichten. Ebenso ist es nicht verwunderlich, dass $\lambda_{p_{\text{EEA}}=0}$ ein konstantes Niveau erreicht: zwar nimmt die Halbwertsbreite, wie eben begründet, mit steigender Dichte ab, es müssen jedoch dennoch alle Exzitonen strahlend zerfallen und tragen so letztlich zum PL-Spektrum und zur Halbwertsbreite bei. Auf diese Weise unterschreitet die Statistik der besetzten Lokalisierungsstellen eine gewisse untere Grenze nicht und die Halbwertsbreite sinkt nicht beliebig weit.

Ist $p_{\text{EEA}} = 1$, so sind besetzte Lokalisierungsstellen zwar nicht blockiert, EEA-Ereignisse und ausgelöschte Teilchen tragen jedoch nicht zur Photolumineszenz bei. Durch die zufällige Auswahl der für die Exziton-Generation verwendeten Lokalisierungsstellen ohne jegliche Gewichtung der Energie werden im Mittel durch die exponentielle Verteilung der LS-Energien deutlich mehr, genauer gesagt exponentiell mehr, Exzitonen bei hohen LS-Energien erzeugt. Dies hat zur Folge, dass durch EEA zu Beginn eines jeden Simulationsdurchlaufs viele Teilchen bei hohen LS-Energien vernichtet werden. Gleichzeitig sind die „begehrten“ niedrigen Energieniveaus häufiger als hohe Energien das Ziel von Hüpfvorgängen. Daher können Exzitonen auf diesen Lokalisierungsstellen oft nicht „ungestört“ strahlend zerfallen, sondern werden vorher ausgelöscht. Diese beiden Aspekte haben zur Folge, dass sich sowohl der hoch- als auch der niederenergetische PL-Ast mit steigender Dichte zu höheren Energien verschieben, wodurch die Halbwertsbreite konstant bleibt (siehe Abb. 9). Damit verschiebt sich jedoch auch der Mittelwert der registrierten strah-

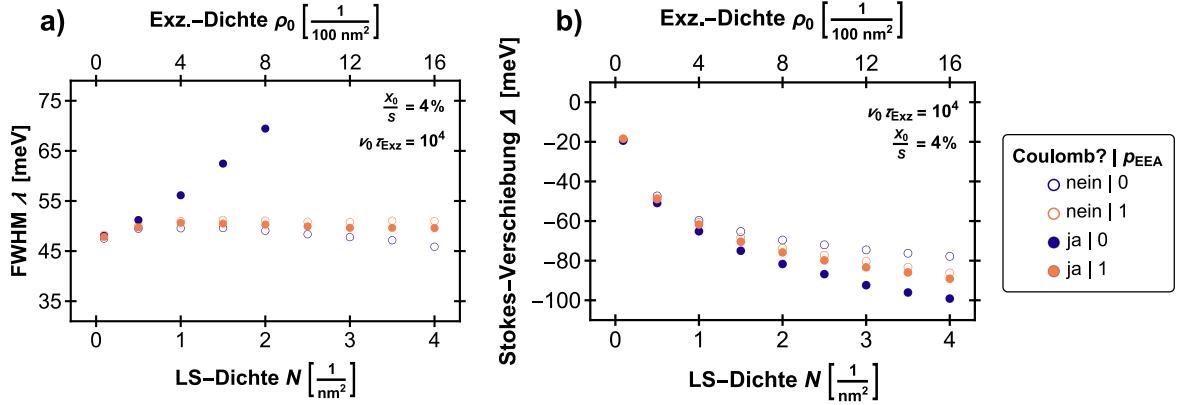


Abb. 10.: Die Auswirkungen der Coulomb-Wechselwirkung auf die Halbwertsbreite (FWHM) λ (a) und die Stokes-Verschiebung Δ (b) simulierter PL-Spektren bei Veränderung der Lokalisierungsstellen-Dichte N (LS-Dichte) sind gezeigt.

lenden Zerfälle zu höheren Energien, was die Zunahme von $\Delta_{p_{\text{EEA}}=1}$ im Vergleich zum Fall isolierter Exzitonen erklärt. Durch die endliche Diffusionslänge der Teilchen und die Tatsache, dass durch EEA vernichtete Exzitonen nicht zum PL-Spektrum beitragen, zeigt diese relative Verschiebung der PL-Kurven jedoch mit steigender Exzitonendichte eine Sättigung. Eine weitere Erhöhung der LS- bzw. Exzitonendichte verstärkt zwar die EEA-Verluste, verändert jedoch nicht das Langzeit-Hüpfverhalten, da der Großteil der zusätzlichen EEA-Ereignisse sehr früh in der Simulation auftritt. In der Folge bleibt die Aufspaltung zwischen den Daten für isolierte Exzitonen und $\Delta_{p_{\text{EEA}}=1}$ konstant.

In Abb. 10 sind λ und Δ bei Variation von N für $p_{\text{EEA}} = 0$ und $p_{\text{EEA}} = 1$ sowie berücksichtigte Coulomb-WW dargestellt. Ebenfalls gezeigt sind die entsprechenden Werte ohne Coulomb-WW als (leere) Kreise. Durch die Coulomb-WW wird die Halbwertsbreite der Spektren für $p_{\text{EEA}} = 0$ stark erhöht. Für $N = 2.5 \text{ nm}^{-2}$ ($\rho_0 = 10 \text{ nm}^{-2}$) beträgt $\lambda_{p_{\text{EEA}}=0}$ bereits über 76 meV (in Abb. 10a nicht mehr dargestellt). $\lambda_{p_{\text{EEA}}=1}$ stimmt für kleine Exzitonendichten mit den entsprechenden Werten ohne Coulomb-WW überein: steigende Dichten offenbaren jedoch ein Absinken der Halbwertsbreite um rund 1 meV unter dieses Niveau. Der Verlauf der Stokes-Verschiebung Δ in Abb. 10b offenbart eine Rotverschiebung der Spektren mit Coulomb-WW im Vergleich zu denen ohne. Die Verschiebung ist für $p_{\text{EEA}} = 0$ stärker als für $p_{\text{EEA}} = 1$, wodurch $\Delta_{p_{\text{EEA}}=0} \leq \Delta_{p_{\text{EEA}}=1}$. Dieses Verhalten unterscheidet sich also qualitativ vom Fall ohne Coulomb-WW, bei dem $\Delta_{p_{\text{EEA}}=0} \geq \Delta_{p_{\text{EEA}}=1}$.

Wichtig ist an dieser Stelle, dass die gleichen Blockierungs- und Auslöschungseffekte, wie sie weiter oben beschrieben wurden, auch im Fall mit Coulomb-WW auftreten. Durch die gegenseitige Anziehung werden diese sogar verstärkt. Gleichzeitig erfolgt jedoch eine energetische Absenkung der Eigenenergien der Exzitonen durch die Coulomb-WW. Je höher die Dichte ρ_0 , desto kleiner ist der mittlere Abstand zwischen den Exzitonen, weshalb diese attraktiven Energiebeiträge mit der Dichte zunehmen. Die Absenkung der Energien sorgt für eine Verstärkung der Stokes-Verschiebung. Da die Exzitonendichte

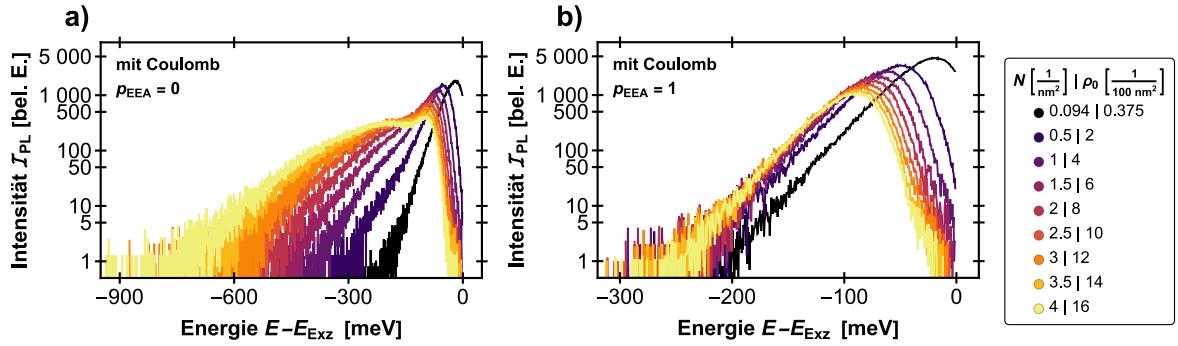


Abb. 11.: Simulierte zeitintegrierte PL-Spektren mit Coulomb-Wechselwirkung für die Fälle $p_{\text{EEA}} = 0$ (a) und $p_{\text{EEA}} = 1$ (b) sind dargestellt. Deutlich sind die „Coulomb-Ausläufer“, welche Auftreten, sobald EEA verhindert wird.

$\rho(t)$ bei berücksichtigter EEA durch den zusätzlichen Zerfallskanal schneller abnimmt als ohne EEA und zudem für $p_{\text{EEA}} = 0$ alle Exzitonen strahlend zerfallen müssen, ist die Veränderung der Spektren durch Coulomb-WW für $p_{\text{EEA}} = 0$ stärker als für $p_{\text{EEA}} = 1$. Durch die zusätzlichen Coulomb-Beiträge zu den LS-Energien werden zudem die Wahrscheinlichkeiten für Hüpfvorgänge erhöht, was letztendlich ebenfalls zu stärkeren Stokes-Verschiebungen führt. Dies betrifft beide EEA-Fälle gleichermaßen. Die gegenseitige Blockierung für $p_{\text{EEA}} = 0$ und die attraktive Wechselwirkung untereinander führen außerdem zu Cluster-Bildung (siehe auch Anhang B), was extreme Energieverschiebungen einiger Exzitonen bedingt: es entsteht ein zusätzlicher „Ausläufer“ unterhalb des Hauptpeaks im PL-Spektrum, welcher sich aus derartigen Zerfällen zusammensetzt. Dies ist deutlich in den PL-Spektren in Abb. 11a sichtbar. Durch die Nähe des Hauptmaximums im PL-Spektrum zu diesen tiefen Zerfällen wirkt sich der Ausläufer auch auf die Halbwertsbreite des Peaks aus. Bereits mittlere Dichten zeigen eine extreme Zunahme von $\lambda_{p_{\text{EEA}}=0}$.

Ist $p_{\text{EEA}} = 1$, so löschen sich Teilchen, die sich nah beieinander befinden, mit hoher Wahrscheinlichkeit aus, da die attraktive Wechselwirkung für einen Energiegradienten und damit eine bevorzugte Bewegung der Exzitonen aufeinander zu sorgt (siehe Abschnitt 4.1.2). Diese Teilchen tragen demnach nicht zum Spektrum bei, wodurch hohe Energiebeiträge vermieden und zusätzliche Ausläufer verhindert werden. Da die Ausläufer weder experimentell noch theoretisch gerechtfertigt sind, zählen sie als Simulationsartefakte. Die Unterdrückung dieser unphysikalischen Zerfälle durch EEA ist eine anschauliche Begründung für deren Wichtigkeit bei der Modellierung des Hoppings von Exzitonen bei hohen Dichten. Bereits kleine Werte $p_{\text{EEA}} > 0$ verhindern diese Cluster-Bildung und es ergeben sich PL-Spektren wie in Abb. 11b dargestellt. Die für den Fall ohne Coulomb-WW beschriebene Behinderung des Zerfalls bei tiefen LS-Energien durch EEA wird durch Coulomb-WW stark verstärkt. Die durch die Wechselwirkung erzielte räumliche „Bindung“ der Teilchen aneinander überträgt sich zudem auf die Statistik der besetzten LS-Energien. In der Folge sinkt die Halbwertsbreite $\lambda_{p_{\text{EEA}}=1}$ leicht.

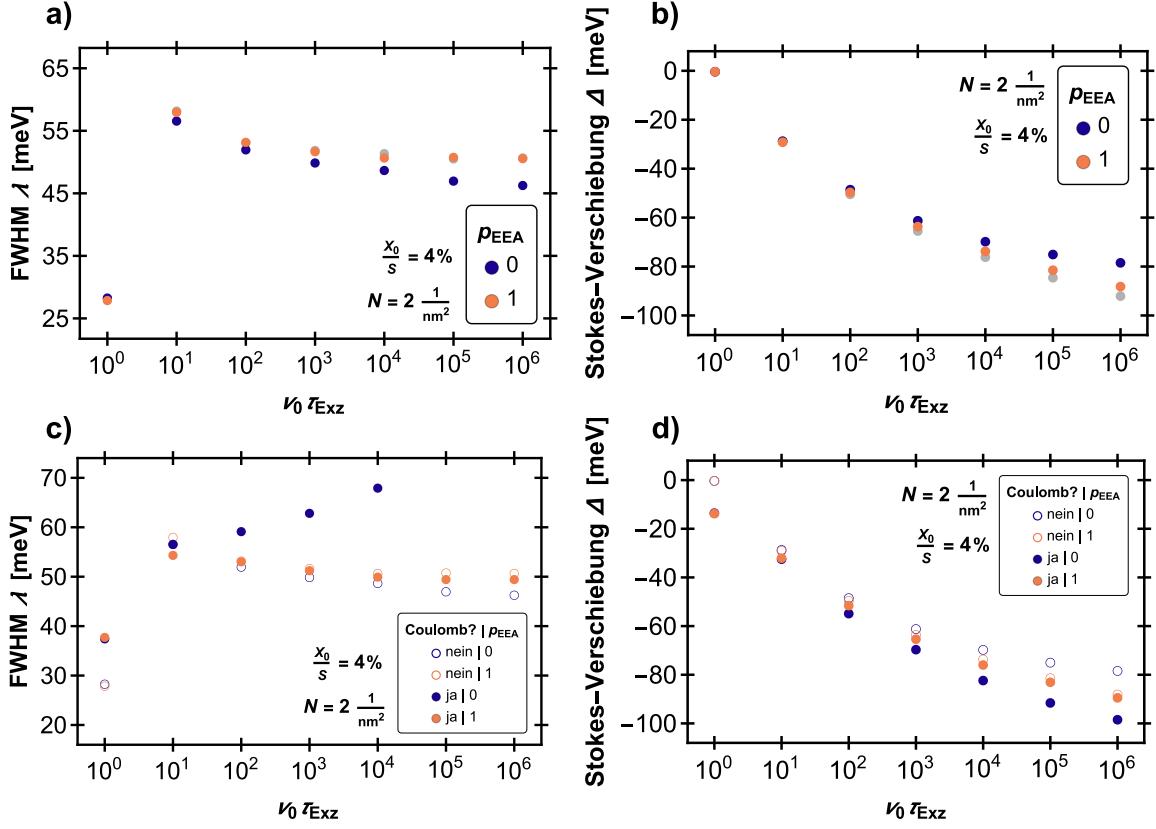


Abb. 12.: Der Einfluss einer $\nu_0\tau_{\text{Exz}}$ -Variation auf die Halbwertsbreite (FWHM) λ und die Stokes-Verschiebung Δ sind für den Fall vernachlässigter (a,b) und berücksichtigter (c,d) Coulomb-Wechselwirkung dargestellt. In a) und b) ist in Grau jeweils der Fall isolierter Exzitonen eingetragen. Die Exzitonendichte beträgt 0.06 nm^{-2} .

$\nu_0\tau_{\text{Exz}}$ In Abb. 12 sind die Halbwertsbreite und die Stokes-Verschiebung für steigendes $\nu_0\tau_{\text{Exz}}$ dargestellt – in a) und b) ohne, in c) und d) mit Coulomb-WW. In Abb. 13 finden sich die für die Abb. 12c und 12d verwendeten PL-Spektren. Die auftretenden Veränderungen der Spektren bei Berücksichtigung von gegenseitiger Auslöschung und/oder Coulomb-WW stimmen qualitativ mit der eben betrachteten Studie der LS-Dichte N überein: ohne Coulomb-WW sinkt $\lambda_{p_{\text{EEA}}=0}$ für steigendes $\nu_0\tau_{\text{Exz}}$ unter $\lambda_{p_{\text{EEA}}=1}$, welches auf dem Niveau isolierter Teilchen verbleibt. Gleichzeitig sinkt der Betrag von $\Delta_{p_{\text{EEA}}=0}$ bei hohen Exzitonendichten deutlich ab, wobei auch $\Delta_{p_{\text{EEA}}=1}$ eine Abweichung zeigt. Wird Coulomb-WW berücksichtigt, so nimmt $\lambda_{p_{\text{EEA}}=0}$ stark zu, während $\lambda_{p_{\text{EEA}}=1}$ leicht abnimmt, und die Stokes-Verschiebungen werden stärker.

Für $\nu_0\tau_{\text{Exz}} \approx 1$ ist die Hüpfbewegung der Exziton so eingeschränkt, dass keine Aufspaltung nach p_{EEA} beobachtet werden kann. In diesem Fall bewegen sich die Exzitonen so wenig und treffen so selten „zusammen“, dass Blockierungs- und Auslöschungseffekte unbedeutend sind. Auch ohne effektive Fortbewegung liegt jedoch eine gegenseitige Ab-

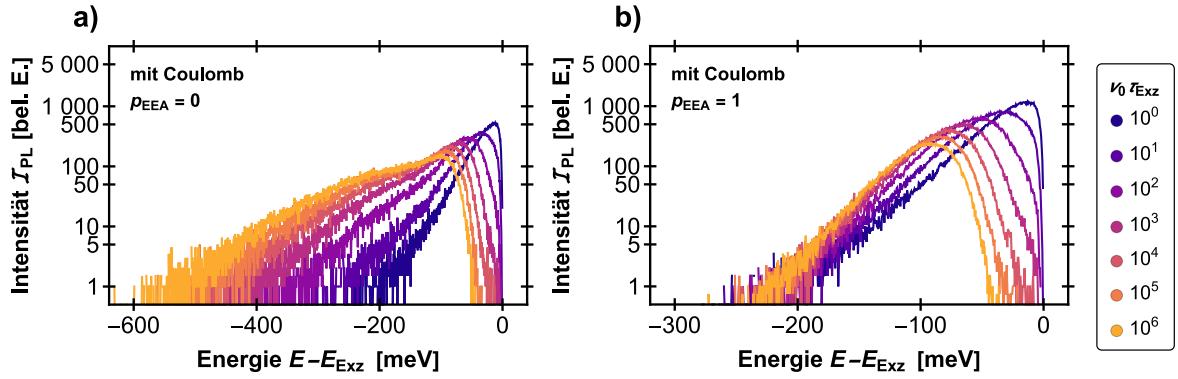


Abb. 13.: Simulierte zeitintegrierte PL-Spektren mit Coulomb-WW bei $\nu_0\tau_{\text{Exz}}$ -Variation sind dargestellt. In a) ist $p_{\text{EEA}} = 0$, in b) ist $p_{\text{EEA}} = 1$. $\rho_0 = 0.08 \text{ nm}^{-2}$.

senkung der Eigenenergien der Exzitonen bei berücksichtigter Coulomb-WW vor, wie man in Abb. 12 an den entsprechenden Abweichungen zum Fall ohne Coulomb-WW bei $\nu_0\tau_{\text{Exz}} = 1$ sehen kann. Für höhere $\nu_0\tau_{\text{Exz}}$ -Werte reicht das Hopping der Teilchen aus, um die Wechselwirkungseffekte sichtbar werden zu lassen. Die Tatsache, dass Dichte- und Coulomb-Effekte erst bei ausreichend hohem $\nu_0\tau_{\text{Exz}}$ sichtbar werden, da durch die vermehrte Bewegung die „effektive“ Dichte der Exzitonen steigt, kann mit den Spektren in Abb. 13 gut veranschaulicht werden. Der Ausläufer unterhalb des Hauptmaximums des PL-Spektrums nimmt für steigendes $\nu_0\tau_{\text{Exz}}$ bei $p_{\text{EEA}} = 0$ deutlich an Intensität zu. Das gleiche Verhalten konnte bei Erhöhung der LS-Dichte in Abb. 11a beobachten werden. Obwohl ρ_0 konstant ist, ergibt sich also eine äquivalente Bild zu einer Erhöhung der Exzitonendichte. Gleichzeitig wird für $p_{\text{EEA}} = 1$ schon für kleine Werte von $\nu_0\tau_{\text{Exz}}$ eine rasche Abschwächung des Auslängers erreicht. Die gegenseitige Auslöschung wird im Spektrum zudem durch eine Abnahme der Gesamtintensität für deutlich (siehe Abb. 13b).³

Lokalisierungsstellen-Besetzung X_0/S Der Verlauf der Halbwertsbreite λ und der Stokes-Verschiebung Δ ist in Abb. 14 für zwei Werte von X_0/S und die Extremfälle von p_{EEA} ohne Coulomb-WW dargestellt. Die Ergebnisse sind konsistent mit den vorangegangenen Studien. $\lambda_{p_{\text{EEA}}=0}$ sinkt mit steigender Exzitonendichte unter das Niveau von $\lambda_{p_{\text{EEA}}=1}$, welches konstant bleibt. Für sehr hohe Dichten sättigt sich $\lambda_{p_{\text{EEA}}=0}$ jedoch. Die Stokes-Verschiebungen wird für beide Werte von p_{EEA} schwächer. Der Betrag von $\Delta_{p_{\text{EEA}}=1}$ fällt dabei nur einige Millielektronenvolt unter das Niveau isolierter Teilchen, während sich $\Delta_{p_{\text{EEA}}=0}$ sehr deutlich, ohne nennenswerte Sättigung, verschiebt.

Das gezeigte Verhalten der Halbwertsbreite ist konsistent mit dem Phänomen einer „Auffüllung“ der niederenergetischen Lokalisierungsstellen, wie es bereits bei der Studie der LS-Dichte besprochen wurde: die exponentielle Abstandsabhängigkeit der Hopping-

³Auch für $p_{\text{EEA}} = 0$ in Abb. 13a tritt eine Abnahme der Intensität des Hauptpeaks auf, die Gesamtfläche unter der Kurve ist jedoch konstant.

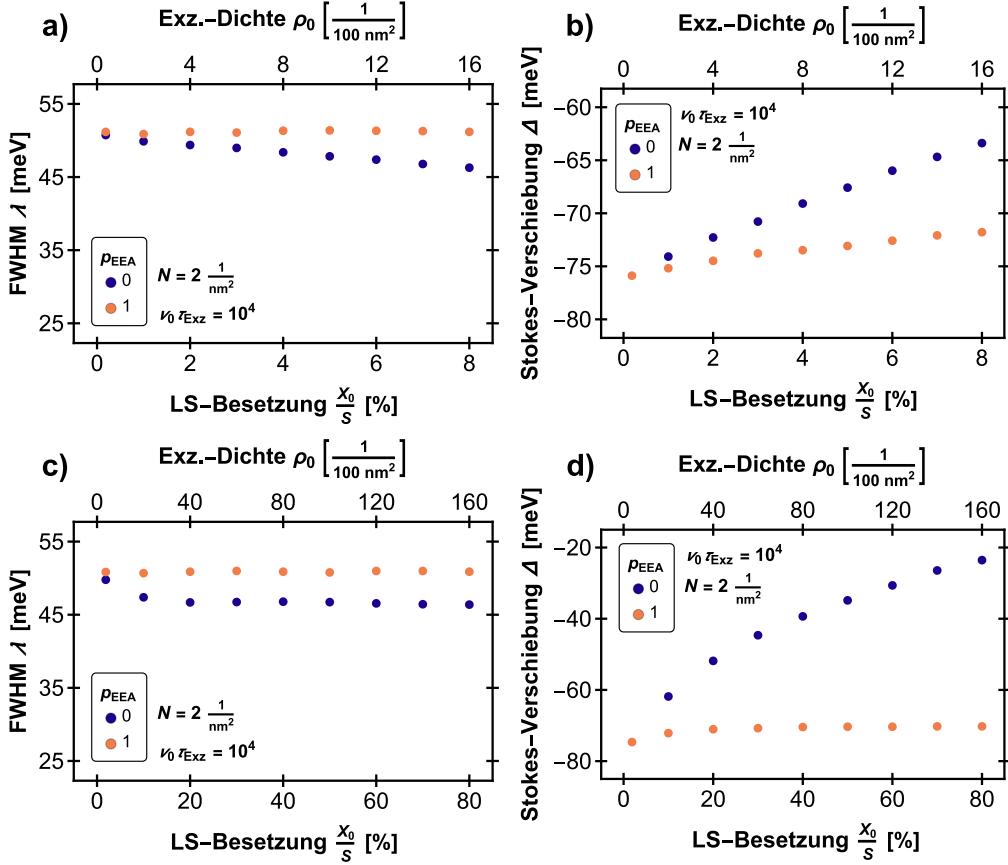


Abb. 14.: Der Einfluss einer Veränderung der Lokalisierungsstellen-Besetzung X_0/S (LS-Besetzung) auf die Halbwertsbreite (FWHM) λ und die Stokes-Verschiebung Δ sind für zwei X_0/S -Bereiche (a,b und c,d), sowie vernachlässigte Coulomb-Wechselwirkung dargestellt. Farblich unterschieden wird zwischen den beiden EEA-Extremfällen. Der Fall isolierter Exzitonen entspricht dem Fall einer minimalen Lokalisierungsstellen-Besetzung, $X_0/S \approx 0$.

Raten in Verbindung mit der räumlichen Verteilung der Lokalisierungsstellen und den energetischen Unterschieden zwischen ihnen ist empfindlich auf eine Variation der „Hüpfroute“. Insbesondere die niedrige Temperatur, welche Sprünge nach oben in der Energie sehr unwahrscheinlich macht, erlaubt keine beliebig großen „Umwege“ bei der energetischen Relaxation der Exzitonen. Da für $p_{\text{EEA}} = 0$ durch die Blockierung besetzter Lokalisierungsstellen effektiv weniger Stellen für Hüpfvorgänge zur Verfügung stehen, sind die Teilchen gezwungen, bei höheren Energien zu zerfallen, als es für isolierte Exzitonen der Fall wäre. Dieser Effekt ist umso ausgeprägter, je niedriger die Energie und je größer die Dichte der Exzitonen ist. Tiefe LS-Energien sind häufiger das Ziel von Hüpfvorgängen als hohe und bei ihnen tritt demnach häufiger eine Blockierung auf. Gleichzeitig ist der Einfluss einer Blockierung bei einer höheren Energie auf das Verhalten der Exzitonen geringer als bei einer niedrigen aufgrund der bei hohen Energien höheren LS-Dichte und

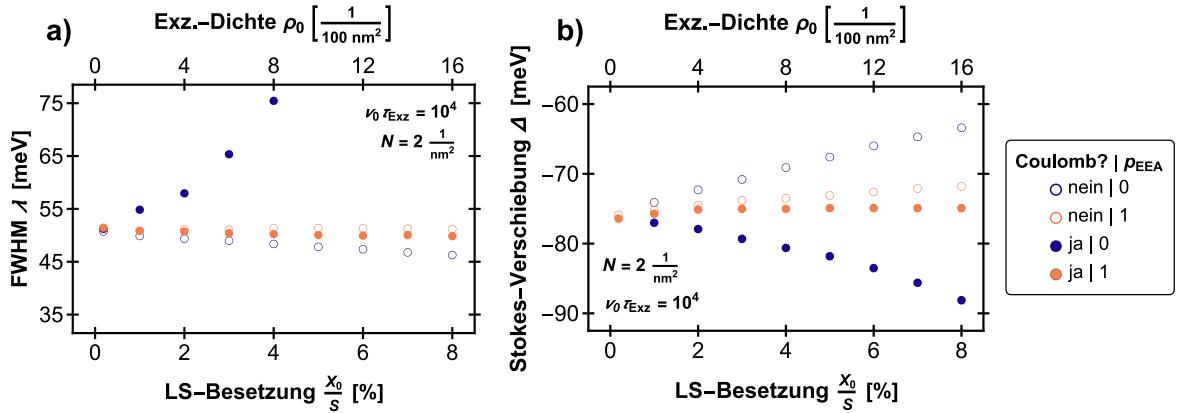


Abb. 15.: Die Auswirkungen berücksichtigter Coulomb-Wechselwirkung auf die Halbwertsbreite (FWHM) λ (a) und die Stokes-Verschiebung Δ (b) simulierter PL-Spektren bei Veränderung der Lokalisierungsstellen-Besetzung X_0/S (LS-Besetzung) sind gezeigt.

der damit weiterhin ausreichenden Anzahl verfügbarer „Nachbarstellen“. Die niedrigerenergetische Flanke der PL-Spektren verschiebt somit stärker zu höheren Energien, als die hochenergetische. Dies führt zu einer Absenkung der Halbwertsbreite λ für große ρ_0 bei $p_{\text{PEEA}} = 0$. Werden die Lokalisierungsstellen hingegen nicht blockiert, d. h. $p_{\text{PEEA}} = 1$, so verbleibt die Halbwertsbreite auch für sehr hohe Exzitonendichten auf dem Niveau isolierter Teilchen.

Das Verhalten der Stokes-Verschiebung ist ebenfalls konsistent mit der oben geführten Argumentation. Die „Verdrängungsnatur“ der Blockierung erzeugt für $p_{\text{PEEA}} = 0$ eine deutliche Abschwächung der Stokes-Verschiebung, auch noch bei sehr hohen Exzitonendichten (siehe Abb. 14). Die Abschwächung für $p_{\text{PEEA}} = 1$ erfolgt hingegen als passiver Prozess, bei dem durch häufige EEA-Ereignisse sowohl bei hohen (Generation) als auch niedrigen (Relaxation) Energien die Wahrscheinlichkeit eines strahlenden Zerfalls mit steigendem ρ_0 bei niedrigen LS-Energien kleiner wird. Die Stokes-Verschiebung für $p_{\text{PEEA}} = 1$ wird hier schnell unabhängig vom verwendeten ρ_0 , da die Auslösung der Teilchen nicht über ein maximales, mit der mittleren Diffusionslänge zusammenhängendes Maß hinaus steigt. Ist eine Exzitonendichte erreicht, bei dem in der Umgebung eines jeden lokalen Energieminimums, in dem sich ein Exziton befindet, alle relevanten Lokalisierungsstellen, also Stellen, die einen „Zugang“ zur Position des Exzitons erlauben, ebenfalls besetzt sind, so führt eine weitere Erhöhung nicht mehr zu einer Verschiebung der mittleren Zerfallsenergie.

Werden die energetischen Wechselwirkungen zwischen den Exzitonen berücksichtigt, so zeigen sowohl die Halbwertsbreite λ als auch die Stokes-Verschiebung Δ ein zu Abschnitt 4.2.1.2 äquivalentes Verhalten. In Abb. 15 sind λ und Δ für steigendes X_0/S mit Coulomb-WW dargestellt. Durch die zusätzlichen Energiebeiträge unterhalb des Hauptpeaks sind die Halbwertsbreiten bei berücksichtigter Coulomb-WW für $p_{\text{PEEA}} = 0$ höher als ohne: das Verhältnis von Hauptpeak zu Ausläufer sinkt und „verschmiert“ somit

das eigentliche PL-Maximum. Gleichzeitig bewirkt die attraktive Natur der Wechselwirkungen eine Absenkung der Eigenenergien der Exzitonen und damit eine Verstärkung der Stokes-Verschiebung. Die dichteabhängigen Ausläufer unterhalb der Hauptkurve in den PL-Spektren mit Coulomb-WW und $p_{\text{EEA}} = 0$ treten ebenfalls auf, sind jedoch nicht dargestellt – EEA verhindert diese Simulationsartefakte wirksam. Ebenso sinkt die Halbwertsbreite für $p_{\text{EEA}} = 1$ durch die Coulomb-WW wiederum leicht, da EEA und die räumliche Nähe der Teilchen verstärkt werden.

Die Untersuchung des Einfluss der Exzitonendichte und der Coulomb-WW auf die zeitintegrierten PL-Spektren bestätigen und vertiefen das aus den Diffusionsstudien gewonnene Wissen. An die Stelle des universellen Skalierungsparameters $N\alpha^2$ treten die teilweise gekoppelten Größen LS-Dichte N , LS-Besetzung X_0/S , ρ_0 und p_{EEA} . Die energetische Coulomb-WW, der zusätzliche Zerfallskanal durch EEA und die Möglichkeit der LS-Blockierung können die Simulationsergebnisse der isolierten Teilchen grundlegend verändern. Es sei an dieser Stelle noch einmal darauf hingewiesen, dass die in diesem Kapitel gezeigten Parameter-Studien in ihren absoluten Werten und dem qualitativen Verhalten von der Wahl des fixierten Parameters abhängen. Dies gilt insbesondere für die Coulomb-Daten. Fest steht jedoch, dass auch die Ergebnisse von Studien bei anderen Parametern auf den hier beschriebenen Dichte- und Coulomb-Effekten basieren.

4.2.2. Zeitabhängige Photolumineszenz

Bisher wurden jegliche zeitabhängige Effekte in der Photolumineszenz der Exzitonen ignoriert. Es folgt daher nun eine Untersuchung des Zeitverhaltens der simulierten Photolumineszenz. In Abb. 16 sind die energieintegrierten PL-Transienten für verschiedene Parameterkombinationen mit und ohne Coulomb-Wechselwirkung (Coulomb-WW) gezeigt. Ebenfalls ist in grau als Referenzfall jeweils die entsprechende Zerfallskurve isolierter Exzitonen aufgetragen. Essentiell für die Auswertung der gezeigten Transienten sind die folgenden drei Aspekte. (1) Es wurde für alle in einem Bild zusammen gezeigten Kurven jeweils die gleiche Anzahl simulierter Exzitonen verwendet.⁴ Sie sind also normiert. (2) Die Fläche unter einer Transienten entspricht der Anzahl strahlend zerfallener Teilchen. (3) Die Transienten selbst setzen sich offenbar nur aus strahlenden Zerfällen zusammen. Nichtstrahlender Zerfall beeinflusst die Kurven indirekt.

Für isolierte Exzitonen erhält man somit durch die Modellierung des Zerfalls als Zerfallsprozess mit konstanter Rate als Transiente in logarithmischer Darstellung eine Gerade. Ihr Anstieg stimmt mit der in der Simulation verwendeten mittleren Lebensdauer der Exzitonen überein – in den hier gezeigten Fällen stets eine Nanosekunde. In Abb. 16 ist für die isolierten Exzitonen jeweils eine lineare Anpassung in schwarz-gestrichelt gezeigt. Offenbar zeigen die Transienten, unabhängig von p_{EEA} , für erhöhte ρ_0 (in Abb. 16 farbig) nach einer abweichenden Anfangsphase ebenfalls einen monoexponentiellen Zerfall mit der gleichen Zerfallskonstante, da die Anstiege im Langzeitverlauf parallel zur Referenz verlaufen. Durch die im Laufe der Simulation sinkende Exzitonendichte $\rho(t)$ nähert sich

⁴Eventuelle Unterschiede der Gesamtzahl können auch in der Darstellung durch einen entsprechenden Skalierungsfaktor ausgeglichen werden.

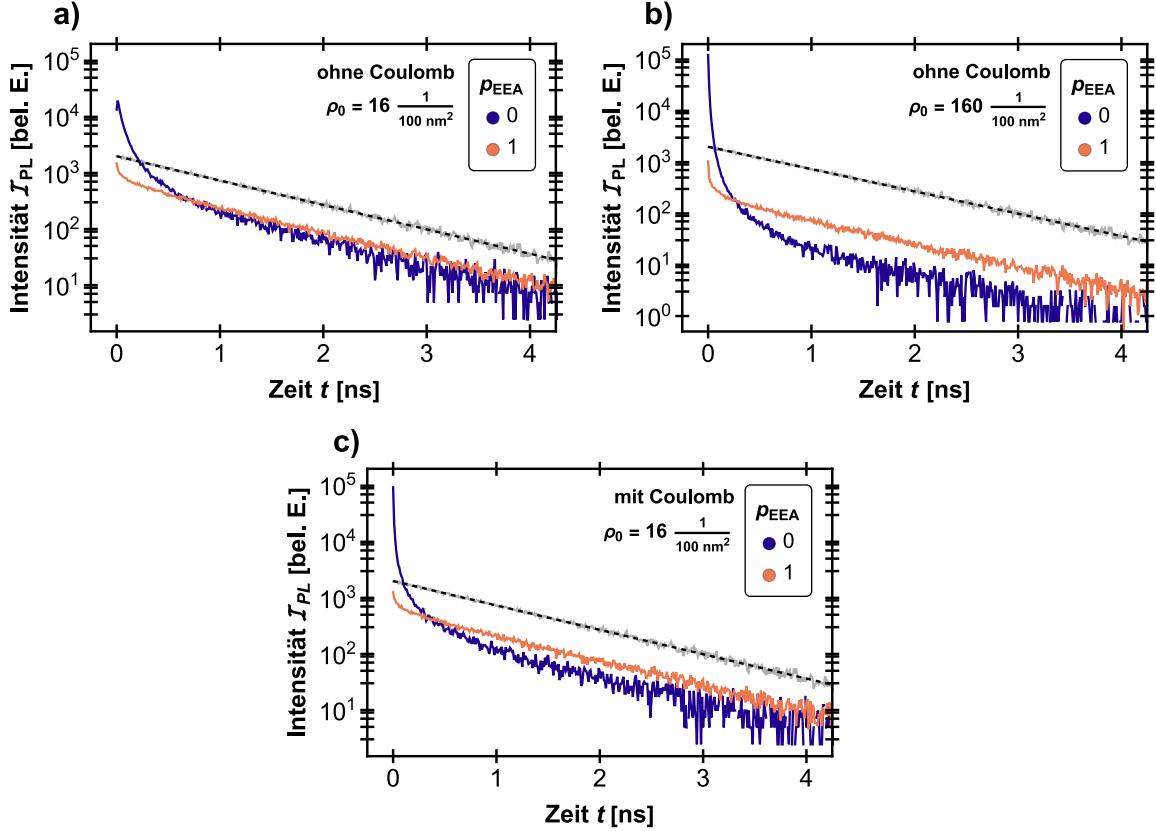


Abb. 16.: Energieintegrierte simulierte PL-Spektren. In a) und b) wird die Coulomb-Wechselwirkung vernachlässigt, in c) wird sie berücksichtigt. In Farbe sind die beiden EEA-Extremfälle gezeigt, während in grau die Zerfallscurve isolierter Exzitonen dargestellt ist. Eine lineare Anpassung (schwarz gestrichelt) an die grauen Daten ergibt einen Anstieg von rund einer Nanosekunde, was genau der verwendeten mittleren Exzitonen-Lebensdauer τ_0 entspricht. $\nu_0 \tau_{\text{Exz}} = 10^4$. $E_0 = 20 \text{ meV}$. $T = 5 \text{ K}$. $N = 2 \text{ nm}^{-2}$.

das Verhalten immer mehr dem isolierter Teilchen. Für kleine Zeiten unterscheidet sich der Verlauf jedoch deutlich vom einfachen, linearen Fall. Diese Unterschiede entstehen durch Blockierungs- und Auslöschungseffekte.

Ignoriert man fürs Erste den kurzzeitigen Anstieg der Kurve für $p_{\text{EEA}} = 0$ (blau) in Abb. 16, dann erkennt man, dass sich das qualitative Verhalten der Kurven für $p_{\text{EEA}} = 0$ bzw. $p_{\text{EEA}} = 1$ zwischen den gezeigten ρ_0 und bei Berücksichtigung von Coulomb-WW nicht unterscheidet. Zu Beginn liegt die Intensität für $p_{\text{EEA}} = 0$ über der Referenz isolierter Exzitonen, später darunter. Für $p_{\text{EEA}} = 1$ liegt die Intensität stets unterhalb des Referenzniveaus.

Für $p_{\text{EEA}} = 1$ (orange in Abb. 16) dominiert bei kleinen Zeiten (und daher hohen $\rho(t)$) der nichtstrahlende Zerfall, die gegenseitige Auslöschung. Da die PL-Transienten jedoch lediglich strahlenden Zerfall anzeigen, liegt bereits der erste Datenpunkt für $p_{\text{EEA}} = 1$

niedriger als die Vergleichskurve für die isolierten Exzitonen. Mit abnehmender Dichte werden die Auslöschungssereignisse seltener, wodurch sich der Anstieg nach und nach dem monoexponentiellen Zerfall der isolierten Teilchen nähert. Für $t > 0.2$ ns verläuft die Transiente parallel zum Referenzfall. Die Fläche unterhalb der orangenen Kurve ist entsprechend der durch nichtstrahlenden Zerfall „verlorenen“ Exzitonen kleiner als die unter der grauen.

Ist $p_{\text{EEA}} = 0$ (blau in Abb. 16), so können keine nichtstrahlenden Zerfälle auftreten. Demnach stimmen die Flächen unter den Transienten mit den Referenzwerten überein. Ebenso konvergiert auch hier der Langzeitverlauf wieder zum erwarteten monoexponentiellen Zerfall. Jedoch ist die Anzahl strahlender Zerfälle für kleine Zeiten höher als für isolierte Exzitonen. Mehr noch, in Abb. 16a steigt die Zahl der Zerfälle zu Beginn der Simulation sogar an. Tatsächlich tritt dieses Phänomen bei allen drei gezeigten Transienten für $p_{\text{EEA}} = 0$ auf, in den Abb. 16b und 16c ist das Zeitinkrement der Darstellung lediglich zu groß. Während das Maximum der Transiente in Abb. 16a bei $t \approx 1 \cdot 10^{-11}$ s auftritt, liegt es in Abb. 16b bei $t \approx 4 \cdot 10^{-13}$ s und in Abb. 16c bei $t \approx 8 \cdot 10^{-13}$ s.

Die Begründung des Kurvenverlaufs für $p_{\text{EEA}} = 0$ liegt in der erhöhten Teilchenzahl im Vergleich zur Referenz isolierter Exzitonen, deren gepulster Generation und der Programmierung der Lokalisierungsstellen-Blockierung (LS-Blockierung). Ist das Verhältnis aus Teilchenzahl und Fläche der Simulationsbox, sprich die Exzitonendichte, so klein, dass effektiv keine Wechselwirkungen zwischen den Exzitonen beachtet werden müssen, so liefern sowohl eine rein gepulste Generation als auch die kontinuierliche Neu-Generation⁵ zerfallener Teilchen im Mittel die gleichen Ergebnisse. Die Simulation einzelner Exzitonen stellt den Grenzfall dar in dem beide Anregungsvarianten identisch sind. Werden Dichte-Effekte bedeutsam, werden sich die Ergebnisse jedoch im Allgemeinen unterscheiden. Durch die gepulste Generation entspricht die tatsächliche Exzitonendichte nur zu Beginn der Simulation dem eingestellten Startwert ρ_0 . Demnach sind die Dichte-Effekte am Anfang jedes Durchlaufs am stärksten und werden mit jedem Zerfall schwächer. Aus diesem Grund nähert sich der Langzeitverlauf der Transienten dem Fall isolierter Exzitonen, wie in Abb. 16 dargestellt.

Während im realen Material die Hüpf- und Zerfallsorgänge aller Teilchen selbstverständlich parallel und ohne diskrete Zeitschritte auftreten, ist dies in einer Simulation nicht möglich. An die Stelle eines parallelen Prozessablaufs tritt die diskretisierte Ausführung einzelner Prozesse nacheinander. Wie in Abschnitt 3.1.1 beschrieben, wird der zu jedem stattfindenden Prozess gehörende Zeitschritt mit Hilfe der Gesamtprozessraten (Summe aller möglichen Prozesse jedes Teilchens) bestimmt. Dies entspricht einer Renormierung der Zeit entsprechend der Teilchenzahl. Auf diese Weise finden die Prozesse zwar nicht parallel, dafür jedoch entsprechend „schneller“ statt, was letztendlich für hohe Anzahlen simulierter Teilchen zu äquivalenten Simulationsergebnissen führt. Die simulierten Teilchen können sich zudem für hohe Dichten im Allgemeinen nicht mehr komplett ungehindert bewegen. Ist $p_{\text{EEA}} = 0$, so wird ein ausgewählter Sprungvorgang, der zu einer besetzten Lokalisierungsstelle führt, nicht ausgeführt, sondern die

⁵Entsprechend der experimentellen Situation einer konstanten optischen Anregung der Exzitonen spricht man von „cw-Anregung“ (continuous wave).

entsprechende Rate auf Null gesetzt und ein neuer Prozess zufällig ausgewählt. Handelt es sich bei diesem ebenfalls um einen Sprung zu einer besetzten Stelle, so wird auch die Rate zurückgesetzt. Dieses Vorgehen wird wiederholt bis ein gültiger Sprung- oder Zerfallsprozess ausgewählt wurde. Nach dessen Ausführung werden alle Raten „reaktiviert“. Die LS-Blockierung ist besonders dominant bei einer großen Exzitonendichte, also früh im Simulationsverlauf. In diesem Fall stehen somit nur wenige (wahrscheinliche) „Sprungoptionen“ zur Verfügung. Das beschriebene Szenario einer Neuauswahl wird daher entsprechend häufig stattfinden. Bei jeder neuen Prozessauswahl kann indessen auch ein strahlender Zerfall gewählt werden. Dieser Umstand, in Verbindung mit den zu Beginn kurzen Prozesszeiten und der gezielten „Deaktivierung“ ungültiger, gewählter Prozesse sorgt für die Überhöhung der Anzahl strahlender Zerfälle in der Simulation bei $p_{EEA} = 0$ und hohen Exzitonendichten ρ_{Exz} . Da die Fläche unter beiden Kurven bei gleicher simulierter Gesamtexzitonenzahl identisch sein muss ist zudem anschaulich, warum die Transiente für $p_{EEA} = 0$ bei fortschreitender Zeit unter das Niveau der isolierten Exzitonen sinkt.

Ist die lokale Dichte jedes Teilchens zu Beginn eines Durchlaufs nicht so hoch, dass alle Exzitonen (spürbar) eingeschränkt sind, so können die anfänglich nicht durch Blockierung behinderten Exzitonen durch Hüpfvorgänge ihre Positionen verändern. Durch die hohen Teilchenzahlen und die Renormierung der Prozesszeit laufen diese anfänglichen Hüpfvorgänge sehr schnell und damit priorisiert ab. Da das Ziel aller Exzitonen die energetische Relaxation und durch die exponentielle Verteilung nur eine geringe Anzahl Lokalisierungsstellen mit niedriger Energie vorhanden ist, erhöhen diese Hüpfvorgänge die Wahrscheinlichkeit, dass schließlich auch die zu Beginn uneingeschränkten Exzitonen in einer Position enden, in der ihnen nur noch eingeschränkte Sprungoptionen zur Verfügung stehen. Durch diese „Anfangsrelaxation“ entsteht die Zunahme des Signals für $p_{EEA} = 0$ bis auf einen Maximalwert und sie geht umso schneller je höher die Teilchendichte ist, was die oben genannten Maxima-Zeiten belegen.

Mit dieser Erklärung der beobachteten Abweichungen der Transienten für $p_{EEA} = 0$ von der Referenz wird auch deutlich, dass dergleichen nicht im realen Material auftreten wird. Die beschriebenen Folgen der LS-Blockierung sind an die technische Implementation der Simulation gebunden. Ist für ein reales Exziton ein bestimmter Übergang zwischen zwei Lokalisierungsstellen nicht möglich, so wird dieser zwar nicht stattfinden, dies hat aber keinen Einfluss auf den strahlenden Zerfall und dessen Statistik. Nichtsdestoweniger visualisiert die Ausprägung der Abweichungen der Transienten vom Referenzfall und die Abnahme der Dauer, bis die maximale PL-Intensität für $p_{EEA} = 0$ erreicht ist, anschaulich die Verstärkung der Dichte-Effekte durch gegenseitige Coulomb-Anziehung. Obwohl ρ_0 in den Abb. 16a und 16c identisch ist, ähnelt die Form der Transienten (und die für $p_{EEA} = 0$ bestimmte Dauer) von Abb. 16c eher dem Fall in Abb. 16b, bei dem die Exzitonendichte um eine Größenordnung höher ist. Die attraktive Wechselwirkung sorgt also für einen Kurvenverlauf wie er ohne Coulomb nur für deutlich höhere Dichten zu erwarten ist.

4.2.2.1. Rate der Exziton-Exziton-Auslöschung

In Abschnitt 2.4.2 wurde eine Differentialgleichung für das Zerfallsverhalten der Exzitonen eingeführt. Sie lautet:

$$\frac{d}{dt}\rho(t) = -\frac{1}{\tau_{\text{Exz}}}\rho(t) - \frac{1}{2}\kappa\rho^2(t). \quad (4.1)$$

Diese Gleichung setzt die zeitliche Änderung der Exzitonendichte $\rho(t)$ mit dem strahlenden Zerfall und dem durch Auslöschung entstehenden nichtstrahlenden Zerfall der Exzitonen in Beziehung. Wird der nichtlineare Term in Gl. 4.1 fallen gelassen, so durchläuft $\rho(t)$ einen monoexponentiellen Zerfall mit Zerfallskonstante τ_{Exz} . In Abb. 16 konnte dieser Spezialfall für isolierte Exzitonen beobachtet werden. Betrachtet man hohe Werte von ρ_0 in Verbindung mit $p_{\text{EEA}} = 1$, so kann der nichtstrahlende Zerfall nicht vernachlässigt werden.⁶ Es wäre möglich, die in der Simulation erzeugten Verläufe von $\rho(t)$ bezüglich der allgemeinen Lösung von Gl. 4.1 zu untersuchen. Jedoch ist es zweckmäßiger für die Bestimmung von κ , den Einfluss des nichtlinearen EEA-Terms separat zu untersuchen. Für kleine Zeiten (und damit hohe Dichten $\rho(t)$ in der Simulation) ist der EEA-Term in Gl. 4.1 dominant. In diesem Fall kann, in guter Näherung, der strahlende

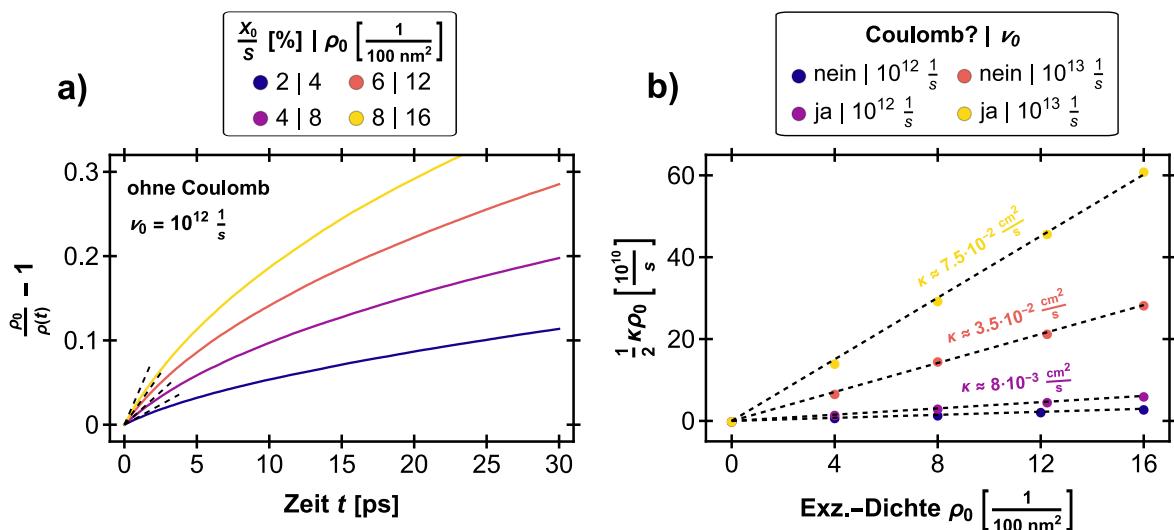


Abb. 17.: a) Beispiel für die nach Gl. 4.3 berechneten relativen Zeitverläufe der Exzitonendichte $\rho(t)$. Als schwarz gestrichelte Linien sind lineare Anpassungen an die Anfangsbereiche der Kurven gezeigt. b) Die gemäß Gl. 4.3 bestimmten Anfangsanstiege, unter anderem der Kurven in a), aufgetragen gegen die Start-Exzitonendichte ρ_0 . Als schwarz gestrichelte Geraden sind die linearen Anpassungen an die Datenpunkte gezeigt. Für die drei größten dargestellten Anstiege ist das resultierende κ eingetragen.

⁶Da die Blockierung in Gl. 4.1 nicht vorkommt und wir uns für die maximal mögliche EEA-Rate interessieren, beschränke ich mich an dieser Stelle auf $p_{\text{EEA}} = 1$.

Zerfall ignoriert werden und man erhält:

$$\frac{d}{dt}\rho(t) \approx -\frac{1}{2}\kappa\rho^2(t) \quad \text{für } t \ll \tau_{\text{Exz}}. \quad (4.2)$$

Durch Trennung der Variablen, Integration und Bestimmung der Integrationskonstanten mit Hilfe der Bedingung $\rho(t = 0) = \rho_0$ wird aus Gl. 4.2:

$$\frac{\rho_0}{\rho(t)} - 1 = \frac{1}{2}\kappa\rho_0 t. \quad (4.3)$$

Trägt man folglich $\frac{\rho_0}{\rho(t)} - 1$ gegen die Zeit t auf, so ist Anstieg der Kurve in der Nähe von $t = 0$ s proportional zu $\frac{1}{2}\kappa\rho_0$. Somit ist das Problem der κ -Bestimmung von einer nichtlinearen Kurvenanpassung mit Gl. 4.1 auf die Bestimmung eines linearen Anstieges reduziert. Im Folgenden werde ich mich zudem auf den Extremfall $p_{\text{EEA}} = 1$ beschränken, da dieser eine obere Schranke für κ in der Simulation liefert.

In Abb. 17a sind die simulierten Verläufe von Gl. 4.3 für mehrere Anfangsdichten ρ_0 exemplarisch dargestellt. Die aus der Bestimmung der Anfangsanstiege in Abb. 17a resultierenden Werte für $\frac{1}{2}\kappa\rho_0$ sind in Abb. 17b gezeigt. Deutlich tritt hier der erwartete lineare Zusammenhang zwischen $\frac{1}{2}\kappa\rho_0$ und ρ_0 zu Tage. Eine lineare Anpassung an die Werte ist schwarz-gestrichelt dargestellt und die sich aus diesen Anpassungen ergebenden Werte von κ stehen jeweils an der entsprechenden Gerade. Es ist deutlich, dass eine Erhöhung der Exzitonendichte ρ_0 keine Veränderung der Auslöschungsrate κ erzeugt, $\kappa \neq \kappa(\rho_0)$. Die Zunahme an nichtstrahlenden Zerfällen bei höherem ρ_0 folgt schlicht aus der höheren Anzahl an Teilchen, für die eine Auslöschung auftreten kann.

Wird Coulomb-Wechselwirkung berücksichtigt, so ergibt sich in den gezeigten Beispielen ein deutlich höheres κ . Folglich verstärkt die attraktive Coulomb-Kraft die auftretende Auslöschung über das Maß eines reinen „random-walks“ der Exzitonen hinaus. Es wird zudem deutlich, dass die Wahl der Hüpf frequenz ν_0 einen wesentlichen Einfluss auf die Größe von κ hat. Die Zerfallszeit τ_{Exz} ist hingegen nicht entscheidend, da die Auslöschung deutlich eher stattfindet als der strahlende Zerfall. Erst Werte von τ_{Exz} in einer Größenordnung wie die Exziton-Exziton-Wechselwirkung (ps) würden das Ergebnis signifikant beeinflussen.

5. Zusammenfassung und Diskussion

Ich habe in dieser Arbeit das Niedrigtemperatur-Hopping von Exzitonen in einer ungeordneten Energie- und Ortslandschaft unter dem Einfluss gegenseitiger Wechselwirkung untersucht. Vielteilcheneffekte, die dabei beachtet werden müssen, sind neben Coulomb-Wechselwirkung die Exziton-Exziton-Auslöschung (EEA) und Blockierung von Hüpfvorgängen durch besetzte Lokalisierungsstellen. In dieser Arbeit wird deren Einfluss auf die Photoluminesenzspektren (PL-Spektren) und die Exzitondiffusion studiert. Da das bisher verwendete Hopping-Programm nur auf die Simulation einzelner Exzitonen ausgerichtet war, wurde die Monte-Carlo Simulation zu diesem Zweck von Grund auf neu implementiert (C++, ca. 4000 Zeilen Code).

Da quasi-zweidimensionale Übergangsmetalldichalkogenide neben vielversprechenden Anwendungsmöglichkeiten auch das experimentelle Studium der Physik von Exzitonen erlauben, habe ich mich für die Materialparameter am Beispiel Molybdän-diselenid (MoSe_2) orientiert. Die wissenschaftliche Betrachtung der Photolumineszenz lokalisierter Anregungen in diesem Material erfolgte in jüngster Vergangenheit beispielsweise experimentell durch Venanzi et al. [117] und theoretisch durch unsere Arbeitsgruppe [28]. Da in diesen Untersuchungen die Unordnung auf adsorbierte Gasmoleküle zurückgeführt werden konnte, offenbarte sich ein großer Vorteil des Materials: die Möglichkeit der gezielten Manipulation des Unordnungsgrades durch Laserstrahlung. Ein solches Experiment lässt dementsprechend Parameterstudien zu, die in Materialsystemen mit statischer Unordnung (kristalline Systeme) deutlich schwieriger zu bewerkstelligen sind.

Der überwiegende Anteil der entsprechenden Fachliteratur verwendet für die Simulation von Exzitonen-Hopping isolierte Teilchen. Es werden daher meist keine Wechselwirkungen untereinander berücksichtigt. Diese Annahme stellt jedoch eine starke Vereinfachung dar, die nicht immer gerechtfertigt ist, z. B. bei hoher Anregungsleistung. Die Einfachheit dieses Modells zeigt sich unter anderem in der Existenz von universellen Skalierungsparametern, die die aus strahlendem Zerfall der Exzitonen entstehenden PL-Spektren und die Diffusion charakterisieren. Es handelt sich dabei um $N\alpha^2$, $\nu_0\tau_{\text{Exz}}$ und $k_B T/E_0$ (für die Erläuterung dieser Größen sei auf Abschnitt 3.3 verwiesen). Die Generation einer hohen Anzahl von Teilchen (Größenordnung: mehrere Teilchen pro 100 nm^2) zur gleichen Zeit in der Simulation führt im Allgemeinen zu zusätzlichen Effekten. Ich habe in dieser Arbeit den ersten Schritt getan, diese zu charakterisieren und zu erklären. In diesem Zusammenhang stellte sich zum einen heraus, dass im Allgemeinen das Skalierungsverhalten gebrochen wird, da sich der Einfluss der auftretenden Vielteilcheneffekte nicht eindeutig durch die genannten Parameter beschreiben lässt. Zum anderen treten neue Parameter und Parameterwechselwirkungen in den Mittelpunkt. Die Exzitonendichte ρ_0 , definiert als Produkt der Lokalisierungsstellen-Dichte N und -Besetzung X_0/S , sowie der EEA-Parameter p_{EEA} haben großen Einfluss auf die qualitative und quantita-

tive Natur der Ergebnisse. Sowohl die Diffusion als auch die Photolumineszenz zeigen für hohe Exzitonendichten teils deutliche Abweichung vom Referenzfall der isolierten Exzitonen, sowohl mit als auch ohne Berücksichtigung von Coulomb-Wechselwirkung. Neben Veränderungen der Stokes-Verschiebung, der Halbwertsbreite und der Linienform der zeitintegrierten Photoluminesenzspektren konnten zudem, je nach Parameterkonfiguration, grundlegende Unterschiede der zeitabhängigen Photolumineszenz beobachtet werden. Auf der einen Seite ist dabei die Exzitonendichte ein zentraler Parameter für die Abschätzung der Stärke der zu erwartenden Vielteilcheneffekte. Auf der anderen Seite gilt jedoch im Allgemeinen, dass auch bei konstanter Exzitonendichte die Variation der Lokalisierungsstellen-Dichte und -Besetzung die Simulationsergebnisse verändern kann. Dies gilt unabhängig von gegenseitiger Coulomb-Wechselwirkung der Exzitonen, welche einen zusätzlichen Einfluss auf die Dynamik und Photolumineszenz der Exzitonen hat. Die für ausgeprägte Vielteilcheneffekte benötigten Exzitonendichten liegen keineswegs fernab der experimentellen Reichweite, wobei eine praktische Herausforderung an dieser Stelle die Erzeugung immer höherer Teilchendichten ohne irreparable Zerstörung der dünnen Materialschicht darstellt. Ein interessanter Aspekt in diesem Zusammenhang ist das „exciton funneling“, bei dem durch gezieltes Bauteildesign und äußere Beeinflussung, z. B. durch die Erzeugung von mechanischen Spannungen in der Schicht, die Exzitonendichten lokal über das Niveau der rein optischen Anregung hinaus erhöht werden können [118, 119].

Die Berücksichtigung der Coulomb-Wechselwirkung der Exzitonen in der Hopping-Simulation stellte die zentrale Aufgabe dieser Arbeit dar. Die Annahme einer instantanen vollständigen Ausrichtung aller Teilchen zueinander bedeutet zwar eine große Vereinfachung, kann jedoch als Extremfall der gegenseitigen Interaktion betrachtet werden. In der Folge ist es eher der qualitative als der quantitative Einfluss der Coulomb-Wechselwirkung, der in dieser Arbeit untersucht worden ist. Entsprechend den Erwartungen verstärken die attraktiven Energiebeiträge die durch EEA und Blockierung auftretenden Effekte. Ein anschauliches Beispiel ist die Erhöhung der EEA-Rate durch Coulomb-Wechselwirkung (siehe Abschnitt 4.2.2.1). Darüber hinaus kann die Absenkung der Eigenenergien der Exzitonen die Form und Position der PL-Spektren zusätzlich abwandeln. Im Extremfall, ohne jegliche nichtstrahlende Rekombination durch EEA, kommt es zu Cluster-Bildung der Exzitonen, was in einem „Ausläufer“, bestehend aus sehr tiefen Zerfällen unterhalb des Hauptpeaks in den Spektren, mündet. Gerade diese Cluster-Bildung beweist die Wichtigkeit nichtstrahlender Zerfallskanäle in Hopping-Simulationen mit hohen Teilchendichten. Je nach Parameterkombination wird der Einfluss der attraktiven Coulomb-Wirkung ab einer Exzitonendichte von $0.02 - 0.03 \text{ nm}^{-2}$ in den Simulationsergebnissen sichtbar.

Abschließend sei erwähnt, dass die vorliegende Hopping-Simulation selbst in keiner Weise als abgeschlossen betrachtet werden sollte. Durch die eigenhändige (Weiter-) Entwicklung der Simulation ist Anpassungsfähigkeit eines ihrer Hauptargumente. Wo proprietäre und allzu spezialisierte Software an ihre Grenzen stößt, offenbart die einfache Struktur der „MPHS“ eine hohe Flexibilität im Zusammenhang mit der Umsetzung neuer Aspekte des Hoppings. Neben offensichtlichen, in der Arbeit besprochenen Vereinfachungen existiert noch eine Vielzahl an Optionen für ihre Verfeinerung und Anpassung.

Neben dem Übergang zu angepassteren Modellen der dielektrischen Abschirmung zählen dazu unter anderem die Einführung von biexzitonischen Zuständen, wie sie zweifelsfrei in realen Materialien auftreten, und die Möglichkeit der Modellierung äußerer Einflüsse, wie z. B. elektrischer Felder. Ein wichtiger Aspekt ist ebenfalls die Klärung des Einflusses von struktureller Anisotropie, z. B. durch adsorbierte Gasmoleküle, auf die Exzitonenstruktur im Allgemeinen und das exzitonische Dipolmoment im Speziellen.

A. Konvergenz- und Spiegelteilcheneffekte

A.1. Superzelle und Spiegelteilchen

Neben theoretischen Fragen fachlicher Natur muss bei Simulationen stets auch der praktische Aspekt einer effizienten Umsetzung bedacht werden. Die Exzitonenzahl (Startwert X_0) ist in Zusammenhang mit der Rechenzeit dichteabhängiger Simulationen ein wesentlicher Flaschenhals. In Abschnitt 3.3.1 wurde dazu bereits das Skalierungsverhalten der Rechenzeit mit steigender Teilchenzahl gezeigt. Gemäß der Definition der Exzitonendichte

$$\rho_0 = X_0 / L_{\text{Box}}^2 \quad (\text{A.1})$$

gilt: je größer die Simulationsbox (nach wie vor o. B. d. A. quadratisch, d. h. zweidimensional, mit Kantenlänge L_{Box}), desto größer die absolute Teilchenzahl zu Beginn der Simulation bei konstantem ρ_0 . Diese „direkte“ Zunahme ist jedoch nur ein zu beachtender Aspekt. Werden periodische Randbedingungen verwendet, um Randeffekte auszuschließen, und elektrostatische Wechselwirkungen (z. B. Exzitonen als Punktdipole) modelliert, so müssen im Allgemeinen Spiegelteilchen beachtet werden. Theoretisch entsteht eine unendlich große „Superzelle“, bestehend aus flächendeckend angeordneten, exakten Kopien der originalen Simulationsbox. Die Gesamtteilchenzahl (Originalbox + Spiegelboxen) divergiert somit. Gleichzeitig nimmt der energetische Einfluss der Teilchen ab, je weiter „außen“, das heißt entfernt von der Originalbox, sie sich befinden.¹ Werden die Exzitonen als Punktdipole modelliert, so nimmt die Stärke der energetischen Wechselwirkung untereinander bezüglich des Abstandes der Teilchen $\|\vec{r}\| = r$ proportional zu $1/r^3$ ab.² Diese Abstandsabhängigkeit ist wesentlich stärker als der klassische $1/r$ Coulomb-Fall, jedoch immer noch langreichweitig.³ Die unendlich große Gesamtteilchenzahl in Verbindung mit der langreichweiten Wechselwirkung erfordert theoretisch eine elaborierte Behandlung auf Basis der Ewald⁴-Summation. Eine direkte Summation über alle Beiträge wäre nur bedingt konvergent, hinge also von Summationsreihenfolge ab.

¹Wird eine theoretische, unendlich ausgedehnte Superzelle betrachtet, so kann nicht mehr zwischen Original- und Spiegelbox unterschieden werden. Die Zentrierung ist damit willkürlich, erlaubt jedoch eine einfache Beschreibung der Abstandsverhältnisse.

²Es sei noch einmal auf den Anfang von Abschnitt 2.5 bezüglich der theoretisch zu beachtenden Abstandsabhängigkeit von ε_{2D} verwiesen.

³Meist wird die Grenze zwischen Lang- und Kurzreichweite bei einer exponentiellen Abstandsabhängigkeit gezogen.

⁴Paul Peter Ewald (1888-1985), deutscher Physiker

Ewald-Summation Die gesamte Wechselwirkungsenergie E in einem System von N punktförmigen Ladungsträgern mit den Ladungen q_i , die sich an den Orten \vec{r}_i befinden, ist im Allgemeinen gegeben durch

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\vec{n}} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N' \frac{q_i q_j}{|\vec{r}_{ij} + \vec{n}L_{\text{Box}}|}, \quad (\text{A.2})$$

wobei $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_j - \vec{r}_i$, und \vec{n} ein zweidimensionaler Gittervektor der Form $\vec{n} = a \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + b \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ mit beliebigen ganzen Zahlen a und b ist. Der Strich an der innersten Summe bedeutet, dass der Term $i = j$ für $\vec{n} = \vec{0}$ ausgeschlossen wird. Teilchen können somit nicht mit sich selbst, wohl jedoch mit ihren eigenen Spiegelbildern wechselwirken. In Verbindung mit der Voraussetzung $\sum_{i=1}^N q_i = 0$ konvergiert die Summation in A.2 bedingt, das Ergebnis hängt also von der Summationsreihenfolge ab. Das Problem liegt in der Langreichweiteitigkeit (und Singularität bei $\vec{r} = \vec{0}$) des Coulomb-Potentials. Um eine absolut konvergente Summe zu erzwingen, kann A.2 in zwei Anteile gespalten werden. Einen kurzreichweiten, singulären Teil über den eine Summation im Realraum schnell konvergiert und einen langreichweiten, nicht singulären Teil, der wiederum im reziproken Raum kurzreichweiteitig wird und somit schnell konvergiert [120]. Für die genaue Form der sich so ergebenden Energiedefinition sei auf [121] verwiesen. In dieser Quelle, wie auch in der dort genannten Literatur, findet sich eine mathematische Herleitung und physikalische Begründung der Ewald-Summation. An dieser Stelle soll nur noch auf zwei Gedanken in diesem Zusammenhang hingewiesen werden. Zum Ersten muss bei einer Implementation der Ewald-Summation auf die Dimensionalität der untersuchten Simulation geachtet werden. Obwohl verwandt, ergeben sich, z. B. bei zweidimensionaler Rechnung, Unterschiede zum „Standard“ 3D-Fall. Zweitens muss zwischen klassischer Coulomb-Wechselwirkung zwischen Ladungsträgern ($\propto 1/r$), für die die Ewald-Summation entwickelt worden ist, und der im Abstand schwächeren, aber immer noch langreichweiten, Dipol-Dipol Wechselwirkung ($\propto 1/r^3$) unterschieden werden.

Aufgrund dieser konzeptionellen Hürden und Unterschiede zum klassischen Ladungsträger-Problem, wurden die Wechselwirkungsenergien in der vorliegenden Arbeit genähert. Als qualitative Begründung kann die Unterscheidung zwischen der theoretischen Berechnung der Gesamtwechselwirkungsenergie einer Teilchenmenge in einer Superzelle und der Monte-Carlo Simulation hüpfender Exzitonen dienen. Ersteres ist eine theoretische Rechnung und erfordert die Berücksichtigung aller Wechselwirkungsterme, letzteres ist hingegen ein statistischer Prozess, dessen Ergebnisse effektiv durch Mittelwertbildung über viele Realisierungen bestimmt werden. Zum Beispiel sind die im Hauptteil dieser Arbeit hauptsächlich untersuchten Photolumineszenz-Spektren (PL-Spektren) lediglich, aus vielen zehntausend Einzelzerräumen erstellte, Histogramme. Minimale Energiebeiträge (d. h. Bruchteile von Millielektronenvolt) von Spiegelteilchen aus weit entfernten Boxen haben in derartigen Simulation keinen Einfluss auf das finale Spektrum. Diese Feststellung wird durch den häufigen Einsatz von „cut-off Radien“ in der einschlägigen Fachliteratur untermauert [105, 122–124]. Bei Verwendung eines cut-off Radius r_{cut} werden lediglich Wechselwirkungen mit anderen Teilchen innerhalb einer Kugel (oder Kreisfläche)

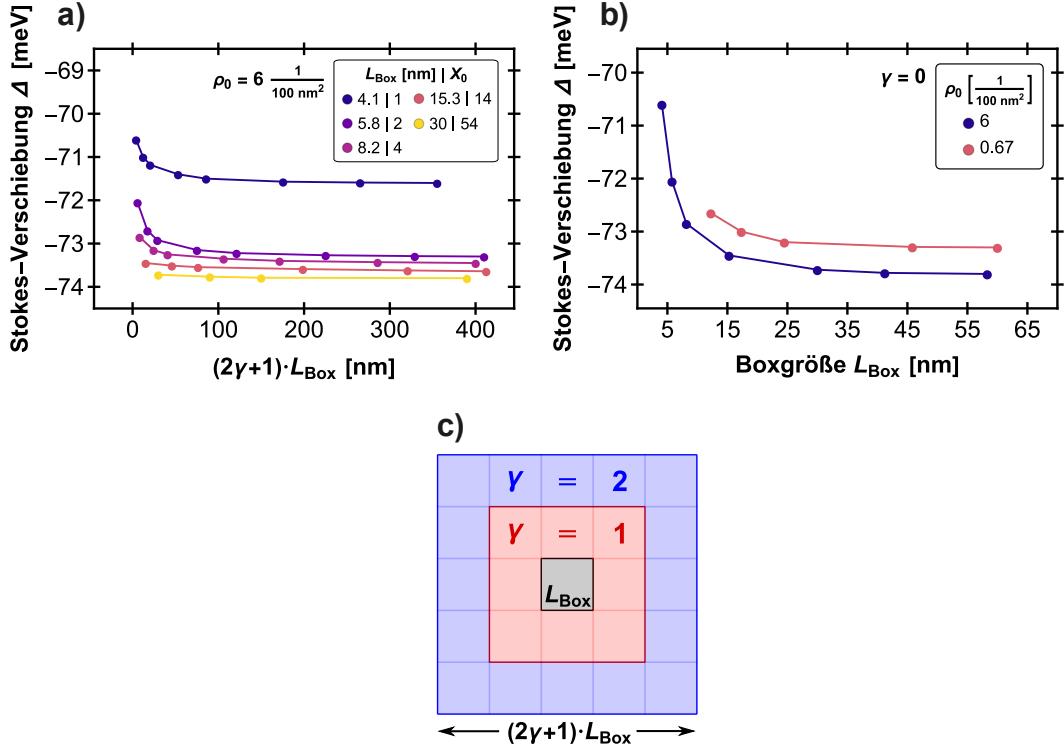


Abb. 1.: a) Die Stokes-Verschiebung Δ als Funktion der Kantenlänge der Gesamtbox $L_{\text{tot}} = (2\gamma + 1) \cdot L_{\text{box}}$. Für kleine Boxgrößen ist eine deutliche Abnahme der Verschiebung sichtbar. b) Der Verlauf der Stokes-Verschiebung mit $\gamma = 0$ für steigende Boxgrößen und zwei Exzitonendichten ρ_0 . Die Δ -Werte für die hohe Dichte (blau) bei kleinen Boxgrößen sind aufgrund der anfänglich fehlenden „Lokalisierungsstellen-Konvergenz“ sehr gering (siehe Text). c) Eine Visualisierung der Gesamtbox. Die Originalbox (grau) mit Kantenlänge L_{Box} und die ersten beiden Spiegelsets $\gamma = 1$ (rot) und $\gamma = 2$ (rot+blau).
 $N = 3 \text{ nm}^{-2}$, $X_0/S = 2\%$, $p_{\text{PEA}} = 1$.

mit Radius r_{cut} berücksichtigt. Der Radius ist meist in der Größenordnung mehrerer zehn Nanometer [105, 122–124]. Eine andere Variante der Berücksichtigung von elektrischen Wechselwirkungen, die zum einen näher am ursprünglichen Gedanken einer Superzelle, zum anderen jedoch auch deutlich rechen-intensiver ist, ist die direkte Summation über die Teilchen der unmittelbar an die Originalbox angrenzenden Spiegelboxen. Diese „reduzierte“ Superzelle ist schematisch in Abb. 1c dargestellt. Der Spiegelparameter γ beschreibt den Genauigkeitsgrad der Näherung, d. h. die Anzahl berücksichtigter Spiegelsets. Die ersten, ringförmig um das Original angeordneten, Spiegelboxen (das erste Spiegelset) bezeichne ich mit $\gamma = 1$ (rot in Abb. 1c). Werden nicht nur die ersten Spiegelboxen, sondern die ersten zwei Sets ($\gamma = 2$) berücksichtigt (rot+blau in Abb. 1c), erhöht sich die Genauigkeit, jedoch auch die Laufzeit der Simulation. Da bei jeder „Stufe“ von γ stets auch alle Spiegelboxen im Inneren des jeweiligen Ringes berücksichtigt werden

ist die Gesamtzahl der Simulationsboxen (Original+Spiegelbilder) gleich $(2\gamma + 1)^2$. Die Kantenlänge L_{tot} der (quadratischen) Gesamtbox ist damit gleich $(2\gamma + 1) \cdot L_{\text{Box}}$. In dieser Gesamtbox beträgt die Gesamtteilchenzahl $(2\gamma + 1)^2 \cdot X_0$. Die gesamte Wechselwirkungsenergie E_{tot} aller Teilchen $\left[\text{Positionen } \vec{r}_i = \begin{pmatrix} r_{i;x} \\ r_{i;y} \end{pmatrix} \right]$ zur Zeit t ist

$$E_{\text{tot}}(t) = \sum_{i,j=1}^{X(t)} \sum_{k,l=-\gamma}^{\gamma} E\left(\left\|\vec{\Omega}(i,j) + \vec{n}(k,l) \cdot L_{\text{box}}\right\|\right)$$

$$\text{with } \Omega_{x,y}(i,j) = \begin{cases} \delta r_{x,y} & , \gamma > 0 \\ \delta r_{x,y} \pm \begin{cases} 0 & , -\frac{L_{\text{Box}}}{2} \leq \delta r_{x,y} \leq \frac{L_{\text{Box}}}{2} \\ L_{\text{Box}} & , \delta r_{x,y} \leq \mp \frac{L_{\text{Box}}}{2} \end{cases} & , \gamma = 0 \end{cases}$$
(A.3)

wobei $X(t)$ die zum Zeitpunkt t noch vorhandene Anzahl an Teilchen ist ($X(0) \equiv X_0$). $E(d)$ ist die Wechselwirkungsenergie des Teilchenpaares mit Abstand d (z. B. Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen Exzitonen); $\vec{n}(k,l) = k\binom{1}{0} + l\binom{0}{1}$ ist ein Gittervektor; $\vec{\Omega}(i,j) = \begin{pmatrix} \Omega_x(i,j) \\ \Omega_y(i,j) \end{pmatrix}$; $\delta r_{i;x,y} = r_{j;x,y} - r_{i;x,y}$ sind die Komponenten des direkten Verbindungsvektors zwischen zwei Teilchen i und j in der Originalbox. Die gestrichene Summe steht wiederum für das Auslassen des Terms $k = l = 0$, wenn $\vec{r}_i = \vec{r}_j$. Der Fall $\gamma = 0$ ist insofern besonders, dass explizit kein Spiegelset verwendet wird, aber dennoch periodische Randbedingungen zum Einsatz kommen. Um eine Unstetigkeit der Energie an den Rändern der Box zu vermeiden, interagiert jedes Exziton für $\gamma = 0$ nur mit der räumlich nächsten „Version“ (entweder in der Original- oder einer Spiegelbox) jedes anderen Teilchens. In einer quadratischen Simulationsbox ist der maximale Abstand für $\gamma = 0$ zwischen zwei Teilchen je Koordinate somit gleich $L_{\text{Box}}/2$. Dieser Sonderfall ist in Gl. A.3 durch die zusätzliche Fallunterscheidung in der Abstandsdefinition berücksichtigt. Die so definierte Näherung erlaubt, ohne komplexe Berechnungen im reziproken Raum, eine ausreichend genaue Berücksichtigung der energetischen Wechselwirkungen hüpfender Exzitonen.

Da die Spiegelboxen eine exakte Kopie der Originalbox im Zentrum darstellen, bilden die Spiegelteilchen keine selbstständigen Exzitonen, sondern hüpfen korreliert entsprechend ihrem Original-Pendant. Es entspricht folglich auch ihre Ausrichtung derjenigen der Original-Exzitonen. Daher muss an dieser Stelle die Winkelabhängigkeit der Dipol-Dipol-Wechselwirkung berücksichtigt werden. Unter der Annahme einer gegenseitigen Ausrichtung zweier Exzitonen an den Orten \vec{r}_i und \vec{r}_j im Abstand $r = \|\vec{r}\| = \|\vec{r}_j - \vec{r}_i\|$ in der Originalbox ergibt sich folgende Wechselwirkungsenergie für die Spiegelteilchen relativ dazu:

$$E_{\text{Dip-Dip}} = \frac{p^2 \cdot (1 - 3 \cos^2(\phi))}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{2D}(r + \alpha)^3},$$
(A.4)

wobei $p = \|\vec{p}\|$ der Betrag des Dipolmoments, $\phi = \sphericalangle(\vec{p}, \vec{r})$ der Winkel zwischen Dipolmoment und Verbindungsvektor, ϵ_0 die Permittivität des Vakuums, ϵ_{2D} die effektive Dielektrizitätszahl der Schicht und α die Lokalisierungslänge der Exziton-Wellenfunktion ist. In

Gl. A.4 wurde die in Abschnitt 2.4.1.1 besprochene Modifikation des Teilchenabstandes verwendet. Für die Wechselwirkung eines Dipols mit einer Ladung q gilt äquivalent:

$$E_{\text{Dip-Lad}} = \frac{pq \cos(\phi)}{4\pi\epsilon_0\epsilon_{2D}(r + \alpha)^2}. \quad (\text{A.5})$$

Ich will im Folgenden den Einfluss der Spiegelteilchen-Korrelation auf die Simulationsergebnisse untersuchen.

A.2. Konvergenz der simulierten Spektren

In Abb. 1a sind die Stokes-Verschiebungen Δ einer Reihe simulierter PL-Spektren mit wechselnder Boxgröße L_{Box} (und damit Exzitonenzahl X_0) gegen die „Gesamtboxgröße“ $L_{\text{tot}} = (2\gamma + 1) \cdot L_{\text{Box}}$ aufgetragen. Durch die unterschiedlichen Boxgrößen, die jeder Kurve zugrunde liegen, ergibt sich jeweils auch ein anderer γ -Wert, um eine bestimmte Gesamtboxgröße zu erreichen. Je Kurve wurde L_{Box} so gewählt, dass der sich mit der Exzitonendichte $\rho_0 = 0.06 \text{ nm}^{-2}$ gemäß Gl. A.1 ergebende Wert von X_0 eine ganze Zahl ist. Die kleinste Boxgröße L_{Min} bei konstantem ρ_0 ist dabei die, in der sich genau ein Exziton befindet, d. h. $L_{\text{Min}} = 1/\sqrt{\rho_0}$. Die Notwendigkeit eines ganzzahligen X_0 bewirkt somit eine Quantisierung der Boxgröße, welche für sehr hohe X_0 mehr und mehr in einen stetigen Verlauf übergeht.

Für kleine γ und L_{Box} zeigen die Stokes-Verschiebungen bei Erhöhung dieser Parameter einen interessanten Effekt: ihr Betrag nimmt zu. Für konstante L_{Box} und steigende γ ergeben sich die in Abb. 1a dargestellten Verläufe. Die relative Stärke der Δ -Veränderung ist hoch bei kleinen Boxgrößen und nimmt für steigende L_{Box} ab. Die absoluten Differenzen sind parameterabhängig und prinzipiell größer für höhere Dichten und stärkere energetische Wechselwirkungen. Für $\gamma = 0$ und steigende Boxgrößen ist die Stokes-Verschiebung in Abb. 1b für zwei Dichten ρ_0 gezeigt. Die Werte der blauen Kurve (bis $L_{\text{Box}} = 30 \text{ nm}$) entsprechen dabei den entsprechenden Werten aus Abb. 1a für $\gamma = 0$.

Wie zu erwarten konvergieren⁵ die untersuchten Spektren für hohe γ . Indes ist deutlich erkennbar, dass sie nicht zur selben „Position“ konvergieren: jede Boxgröße erreicht ein individuelles Niveau für $\gamma \rightarrow \infty$. Mit steigendem L_{Box} konvergieren die für $\gamma \rightarrow \infty$ erreichten Verschiebungen, wie die Verschiebungen für $\gamma = 0$, zum korrekten Wert. Eine γ -Erhöhung ist somit nicht zielführend um korrekt konvergierte Spektren zu erreichen. Viel mehr zeigt sich durch die mit L_{Box} zunehmende Abflachung der Kurven, dass sowohl $\gamma \rightarrow \infty$ als auch $\gamma = 0$ in Zusammenhang mit hohen L_{Box} hinreichend für physikalisch richtige Ergebnisse sind. Es ist damit gezeigt, dass die Korrelation, welche durch die Zusammensetzung der Gesamtbox aus identischen Spiegelboxen entsteht, die PL-Ergebnisse signifikant verändern kann. Des Weiteren kann in Hinsicht auf Abb. 1b festgehalten werden, dass die Konvergenz der PL-Spektren nicht von der absoluten Teilchenzahl abhängt, sondern von lediglich von der Boxgröße L_{Box} und der verwendeten Exzitonendichte. Die geringe Dichte ρ_0 (rot) zeigt deutlich geringere Veränderungen der

⁵Ich beschränke mich an dieser Stelle auf die Stokes-Verschiebung, da die Halbwertsbreite, wie in Kapitel 4.2 gezeigt, für $p_{\text{EEA}} = 1$ auch bei hohen ρ_0 konstant ist.

Stokes-Verschiebung, selbst für kleine Boxgrößen. Bereits für einstellige X_0 ist demnach ein Grad der Konvergenz gegeben, wie er für die höhere Dichte (blau) erst im zweistelligen X_0 -Bereich auftritt.

Der in Abb. 1 gezeigte Verlauf der Stokes-Verschiebung setzt sich im Wesentlichen aus drei Aspekten zusammen. (1) Eine interne energetische⁶ Konvergenz der Spektren unabhängig von direkten Spiegelteilcheneffekten, d. h. bei $\gamma = 0$; (2) Der externe energetische Einfluss der Spiegelteilchen für $\gamma > 0$ und dessen Abschwächung für steigende L_{Box} ; (3) Eine interne, energieunabhängige Konvergenz bezüglich der bei einer bestimmten Boxgröße vorhandenen Anzahl an Lokalisierungsstellen (LS). Dieser dritte Aspekt ist entscheidend für den absoluten Wert und den Verlauf von Δ , d. h. die Konvergenz der Spektren, bei kleinen Boxgrößen. Durch die Notwendigkeit einer (möglichst) kleinen LS-Dichte in der Simulation aufgrund der Verwendung der MA-Rate, ist die LS-Anzahl für kleine Simulationsboxen oftmals stark eingeschränkt. Stehen nicht genügend Lokalisierungsstellen zur Verfügung, um bei einer gegebenen Wahl der Hopping-Parameter eine ausreichende Statistik, d. h. Abwechselung, der LS-Energien zu ermöglichen, so wird das resultierende Spektrum dem Betrag nach eine zu geringe Stokes-Verschiebung aufweisen. Coulomb-Wechselwirkung mit Spiegelteilchen kann diesen Effekt, je nach Parameterwahl, zusätzlich verstärken oder abschwächen. Steigt die Boxgröße, so erhöht sich die Anzahl an Lokalisierungsstellen quadratisch und erreicht in der Regel schnell ein ausreichendes Niveau. Sind genügend Lokalisierungsstellen vorhanden, so stimmen die Spektren bei jeweils minimaler Boxgröße ($X_0 = 1$) für $\gamma = 0$ exakt überein (insofern alle übrigen Parameter übereinstimmen), da es sich um den Grenzfall isolierter Exzitonen handelt. Mit anderen Worten: die simulierte Photolumineszenz isolierter Exzitonen wird unabhängig von der verwendeten Boxgröße (Exzitonendichte), wenn eine ausreichende Anzahl von Lokalisierungsstellen für das Hopping zur Verfügung steht. Zu Beginn ist die LS-Anzahl jedoch sehr gering und derart niedrige Boxgrößen (z. B. $L_{\text{Box}} = 4.1 \text{ nm}$ bei $\rho_0 = 0.06 \text{ nm}^{-2}$) damit auf mehrfache Weise ungeeignet, um physikalisch sinnvolle Ergebnisse zu erhalten.

Es sollen nun die beiden energieabhängigen Aspekte näher beleuchtet werden. Dazu sind die Wechselwirkungsenergien $E_{\text{tot}}(t = 0)$, berechnet gemäß Gl. A.3 mit dem $1/r^3$ -Potential ausgerichteter Dipole nach Gl. A.4, hilfreich. Von Vorteil ist dabei, dass die Berechnung der mittleren Energien unabhängig von der Anzahl an Lokalisierungsstellen und der diesbezüglichen Konvergenz ist. In Abb. 2a sind die Beträge der mittleren Energie E_{tot} je Teilchen in der Originalbox X_0 gegen den Spiegelparameter γ aufgetragen. In Abb. 2b finden sich die, durch Extrapolation für $\gamma \rightarrow \infty$ ermittelten, konvergierten Energien aus Abb. 2a als Funktion der Boxgröße. Die Mittelung erfolgte über eine hohe Anzahl an Realisierungen von X_0 in einer quadratischen Simulationsbox mit Kan-

⁶Neben einer energetischen Konvergenz mit steigender Teilchenzahl zeigen die Spektren auch ohne Coulomb-Wechselwirkung für hohe Exzitonendichten mit steigender Boxgröße ein Konvergenzverhalten. Dieses hängt mit dem Auftreten von EEA- bzw. Blockierungseffekten zusammen. Ist die Teilchenzahl zu Beginn der Simulation so gering, dass trotz hoher Exzitonendichte derartige Effekte nicht, oder nicht im antizipierten Ausmaße, auftreten können, so wird sich dies auf die Konvergenz der PL-Spektren auswirken. Dieser vom allgemeinen Hopping-Verhalten abhängige Aspekt soll im Folgenden nicht näher untersucht werden.

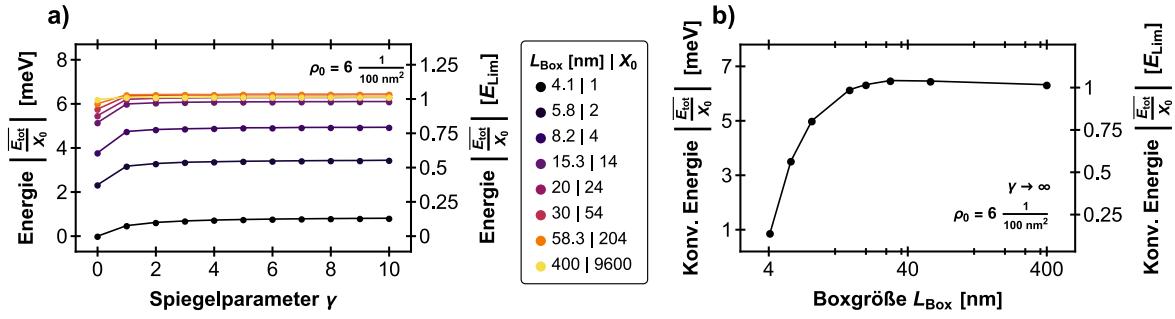


Abb. 2.: a) Der Betrag der mittleren Wechselwirkungsenergie E_{tot} je Teilchen als Funktion des Spiegelparameters γ für verschiedene L_{Box} bei $\rho_0 = 0.06 \text{ nm}^{-2}$. Der Verlauf der Energien stimmt qualitativ mit dem Verlauf der Stokes-Verschiebungen in Abb. 1a überein. b) Die für $\gamma \rightarrow \infty$ extrapolierten Energien aus a) bezüglich der verwendeten Boxgröße L_{Box} . Die jeweils rechten Achsen sind in Einheiten der Grenzwertenergie E_{Lim} für $L_{\text{Box}} \rightarrow \infty$ skaliert. Der Wert von E_{Lim} wird in Abb. 4 bestimmt.

tenlänge L_{Box} zufällig (gleichverteilt) angeordneten Punktteilchen mit mittlerer Dichte $\rho_0 = 0.06 \text{ nm}^{-2}$. Da die tatsächliche Hüpfsimulation ein zeitabhängiger Prozess ist und von vielen Parametern, z. B. Temperatur, LS-Energien etc., abhängt, sind die so gewonnenen Energien als eine Momentaufnahme der Wechselwirkung zu Beginn der Simulation zu verstehen. Dementsprechend sind ihre Absolutwerte nur wenig aussagekräftig. Der relative Verlauf der Kurven bei γ - bzw. L_{Box} -Erhöhung zeigt indessen eindrucksvolle Parallelen zu den in Abb. 1a gezeigten Simulationsergebnissen.

Wird γ bei konstanter Boxgröße erhöht, so steigt auch die mittlere Energie je Teilchen. Die Differenz zwischen den Werten für $\gamma = 0$ und $\gamma \rightarrow \infty$ wird für steigendes L_{Box} erst leicht größer und dann kleiner. Man sieht damit qualitativ das gleiche Verhalten wie für den Betrag der Stokes-Verschiebung in Abb. 1a. Des Weiteren nähert sich die Energie, sowohl für $\gamma = 0$ als auch für $\gamma \neq 0$, einem Grenzwert E_{Lim} .⁷ Auch in diesen Konvergenz-Aspekten stellt man somit eine Überstimmung zur simulierten Stokes-Verschiebung aus Abb 1a fest. An dieser Stelle muss auch erwähnt werden, dass der energetische Einfluss der Spiegelteilchen keinesfalls lediglich „direkter“ Natur ist. Zwar erfährt jedes Exziton eine energetische Absenkung durch die Gegenwart der anderen Teilchen, zusätzlich wird

⁷Die Tatsache, dass die mittlere „interne“ Energie (die direkte Wechselwirkung zwischen den Teilchen in der Originalbox) je Teilchen für steigende Boxgrößen konvergiert, kann mit einer einfachen Proportionalitätsabschätzung begründet werden. Die Division der Gesamtenergie durch die Teilchenzahl bewirkt anschaulich eine Zentrierung der Perspektive auf ein (beliebiges) Teilchen, weshalb man o. B. d. A. ein zentrales Exziton in der Simulationsbox als Referenz betrachten kann. Wird die Boxgröße erhöht, so werden entsprechend der konstanten Exzitonendichte neue Teilchen am Rand der Box erzeugt. Der Abstand zu den neuen Teilchen ist also $\propto L_{\text{Box}}$. Deren Energiebeiträge sinken in ihrer Stärke demnach $\propto 1/L_{\text{Box}}^3$. Gleichzeitig steigt die Anzahl der Teilchen in der Simulationsbox gemäß Gl. A.1 $\propto L_{\text{Box}}^2$. Es ergibt sich folglich eine Abnahme der zusätzlichen Energiebeiträge bei steigender Boxgröße $\propto 1/L_{\text{Box}}$, d. h. die mittlere Wechselwirkungsenergie je Teilchen konvergiert. Eine äquivalente Argumentation erklärt die Konvergenz für $\gamma \neq 0$.

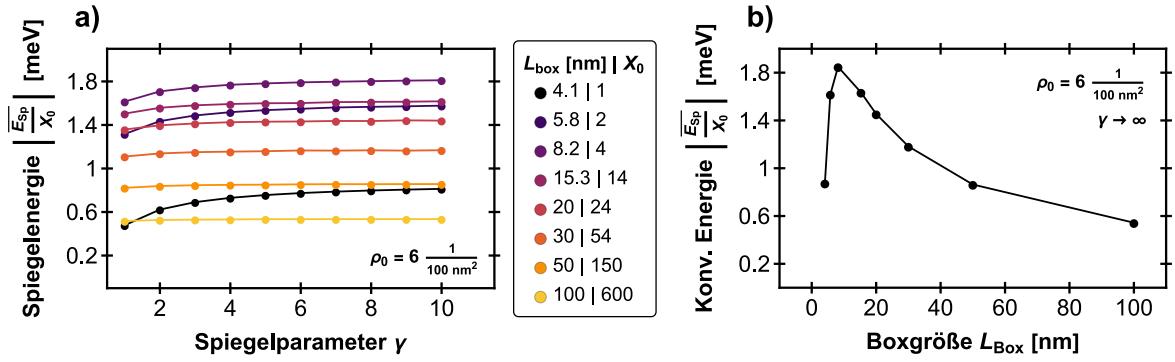


Abb. 3.: a) Der Betrag der mittleren Spiegelenergie E_{Sp} je Teilchen als Funktion des Spiegelparameters γ für verschiedene L_{Box} bei $\rho_0 = 0.06 \text{ nm}^{-2}$. b) Die für $\gamma \rightarrow \infty$ extrapolierten Energien aus a) bezüglich der verwendeten Boxgröße L_{Box} . Es zeigt sich erst eine Zunahme der Energie durch die Teilchenzunahme. Für größere Boxen nimmt die Spiegelenergie je Teilchen jedoch ab, da die Abstandsverluste überwiegen.

jedoch auch das Hüpfverhalten und damit die energetische Relaxation beeinflusst. Dies zeigt sich am Fall eines einzelnen Exzitons, also der geringsten Boxgröße. Hier sind die einzigen Energiebeiträge die der eigenen Spiegelteilchen. Während jedoch die Differenz der Wechselwirkungsenergien zwischen $\gamma = 0$ und $\gamma \rightarrow \infty$ rund 0.88 meV beträgt (siehe Abb. 2), liegt die Differenz der Stokes-Verschiebungen in der Simulation für diesen Fall bei rund 1 meV. Der attraktive Einfluss der Spiegelteilchen verbessert demnach leicht die energetische Relaxation des hüpfenden Teilchens durch die abstandsabhängige Senkung aller LS-Energien. Die Tatsache, dass die mittleren Energien je Teilchen für hohe γ - und gleichzeitig hohe L_{Box} -Werte leicht über dem Grenzwert E_{Lim} liegen, findet in der Hopping-Simulation kein Pendant, da in ihr die aktuelle Teilchenzahl und damit die Energiebeiträge durch strahlenden und nichtstrahlenden Zerfall stetig verringert werden.

Es kann nun auch die Unterscheidung zwischen der internen Konvergenz der Spektren bzw. Energien und dem Einfluss der Spiegelteilchen getroffen werden. Verwendet man für die Berechnung der Gesamtenergie alle Beiträge, sowohl zwischen den Teilchen in der Originalbox, als auch durch alle Spiegelteilchen, so ergeben sich die bekannten Energien in Abb. 2a. Werden jedoch alle Terme $j = k = 0$ in Gl. A.3 vernachlässigt, so erhält man den reinen Energiebeitrag der Spiegelteilchen. Dieser ist, wiederum als Betrag des Mittelwertes je Teilchen in der Originalbox, in Abb. 3a gezeigt. Die Spiegelenergien zeigen qualitativ den gleichen Verlauf wie die Gesamtenergien in Abb. 2a. Dies ist nicht verwunderlich, da in beiden Fällen γ , der Spiegelparameter, variiert wird. Das mittlere Energieniveau steigt für kleine Boxgrößen erst an bevor es abfällt, wie es für die Differenz zwischen $\gamma = 0$ und $\gamma \rightarrow \infty$ der mittleren Gesamtenergie und der Stokes-Verschiebung beobachtet wurde, und der Verlauf wird zunehmend flacher. Durch das Fehlen des „internen“ Anteils (die direkte Wechselwirkung zwischen den Teilchen der Originalbox)

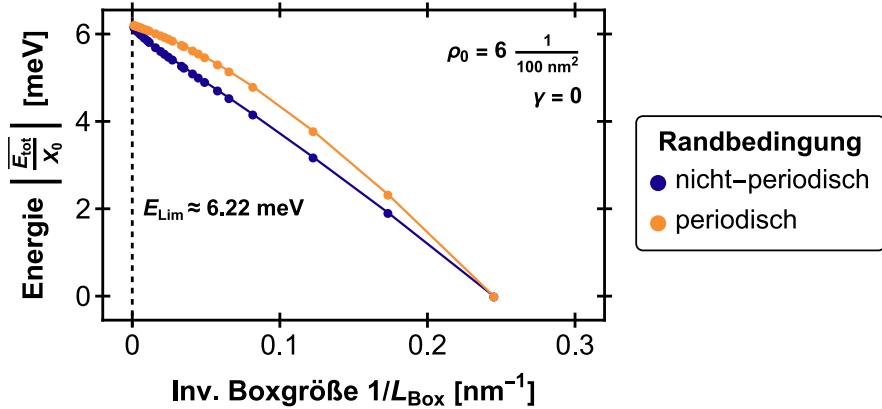


Abb. 4.: Der Betrag der mittleren Wechselwirkungsenergie je Teilchen für $\gamma = 0$ und steigende L_{Box} ist dargestellt. Es wird unterschieden zwischen den bisher betrachteten periodischen Randbedingungen (orange) für $\gamma = 0$ (maximaler Teilchenabstand $L_{\text{Box}}/2$) und nichtperiodischen, festen Rändern (blau).

fällt die erreichte Spiegelenergie je Teilchen jedoch nun mit steigendem L_{Box} auf immer kleinere Werte. Das dies der Fall sein muss, obwohl die Zahl der Spiegelboxen und damit der Spiegelteilchen mit γ zunimmt ist logisch. Wie bereits erwähnt, steigt die Anzahl an Spiegelteilchen quadratisch mit γ . Da die zusätzlichen Spiegelteilchen jedoch mit zunehmendem Abstand zur Originalbox generiert werden und die Dipol-Dipol Wechselwirkung die bekannte $1/r^3$ Abstandsabhängigkeit aufweist, fällt die Spiegelenergie im Grenzwert $L_{\text{Box}} \rightarrow \infty$ auf Null. Dies ist zudem anschaulich, da eine unendlich große Simulationsbox keinen Raum mehr für Spiegelteilchen lässt. Interessant ist in diesem Zusammenhang, dass das Spiegelenergieniveau für sehr kleine L_{Box} erst ansteigt. Dies ist deutlich an den $\gamma \rightarrow \infty$ Werten in Abb. 3b erkennbar. Die Energiezunahme durch das Plus an Spiegelteilchen überwiegt also zu Beginn den Abstandsverlust. Durch die Abnahme der Spiegelenergie je Teilchen ist auch deutlich, dass der Grenzwert E_{Lim} der Energie in Abb. 2a nicht nur für $\gamma = 0$ und $L_{\text{Box}} \rightarrow \infty$ erreicht wird, sondern auch für $\gamma > 0$ und $L_{\text{Box}} \rightarrow \infty$. Bei E_{Lim} handelt es sich demnach um die konvergierte „interne“ Energie je Teilchen.

Der direkte Weg der Berechnung der internen Energie ist die Wahl von $\gamma = 0$. Dies ist in Abb. 4 dargestellt. An dieser Stelle wurde als Vergleich zwischen dem bisherigen Fall periodischer Randbedingungen (orange in Abb. 4a) und nichtperiodischen, festen Rändern (blau) unterschieden. Die Energiewerte beider Varianten unterscheiden sich in ihrem Verlauf, erreichen jedoch den selben Grenzwert E_{Lim} . Die gewählte Darstellung als Funktion der inversen Boxgröße zeigt deutlich die Konvergenz für $L_{\text{Box}} \rightarrow \infty$. Für die untersuchte Dichte von $\rho_0 = 0.06 \text{ nm}^{-2}$ ergibt sich $E_{\text{Lim}} \approx 6.22 \text{ meV}$. Der Unterschied zwischen den beiden Varianten entsteht durch die verringerten Energiebeiträge von Teilchen in der Nähe der Ränder der Box bei nichtperiodischen Randbedingungen. Diese Teilchen nehmen durch die endliche Größe der Simulationsbox eine lokal verringerte Dichte war. Periodische Randbedingungen sind somit ein Spezialfall der Berücksichti-

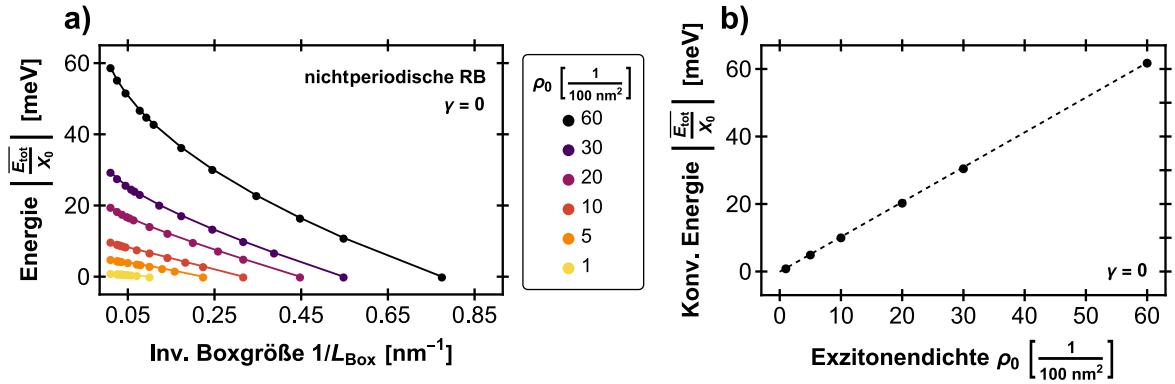


Abb. 5.: a) Der Betrag der mittleren Gesamtenergie je Teilchen für $\gamma = 0$ und nichtperiodische Randbedingungen (RB) als Funktion der inversen Boxgröße für verschiedene Exzitonendichten ρ_0 . b) Die für $L_{\text{Box}} \rightarrow \infty$ konvergierten Energien aus a) als Funktion von ρ_0 . Die gestrichelte Linie ist eine lineare Anpassung an die Datenpunkte.

gung von Spiegelteilchen bei dem keine energetische Korrelation auftritt. Da die sich so ergebenden Energieunterschiede auch Einfluss auf die simulierten PL-Spektren hätten, haben wir uns bis zu diesem Punkt nur mit der periodischen $\gamma = 0$ Lösung befasst. Zwar sind auch reale Materialproben endlich in ihrer Ausdehnung, jedoch sind die relevanten Bereiche stets um mehrere Größenordnungen größer als die hier untersuchter Simulationsboxen. Ein Einfluss der „festen“ Ränder auf die Simulationsergebnisse entspricht also einem numerischen Artefakt.

Da der Verlauf der Daten für nichtperiodische Randbedingungen in Abb. 4 bei oberflächlicher Betrachtung einen globalen linearen Zusammenhang zwischen Energie und inverser Boxgröße vermuten lässt, will ich abschließend die Abhängigkeit der mittleren internen Energie je Teilchen von der Boxgröße für verschiedene Exzitonendichten beleuchten. Die in Abb. 5a aufgetragenen Energien zeigen, dass der scheinbar lineare Verlauf in Abb. 4a nur der Wahl von $\rho_0 = 0.06 \text{ nm}^{-2}$ geschuldet ist. Für höhere Dichte ist die Kurve nach oben gekrümmmt, für kleinere nach unten. Die für $L_{\text{Box}} \rightarrow \infty$ konvergierten Werte bilden einen linearen Zusammenhang mit der Exzitonendichte (siehe Abb. 5b).

B. Visualisierung von Exzitonen-Clustern

Wird gegenseitige Auslöschung verhindert ($p_{\text{EEA}} = 0$) und Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Exzitonen berücksichtigt, treten in den zeitintegrierten PL-Spektren unterhalb des Hauptmaximums zusätzliche Zerfälle auf. Ihre Häufigkeit steigt mit zunehmender Dichte ρ_0 bzw. mit $\nu_0\tau_{\text{Exz}}$. Jedoch gibt es weder experimentelle Hinweise auf solche Signale, noch können derartige Zerfälle physikalisch gerechtfertigt werden. Ihr Auftreten in der Simulation bei $p_{\text{EEA}} = 0$ unterstreicht daher, das exzitonische Auslöschung immer stattfindet.

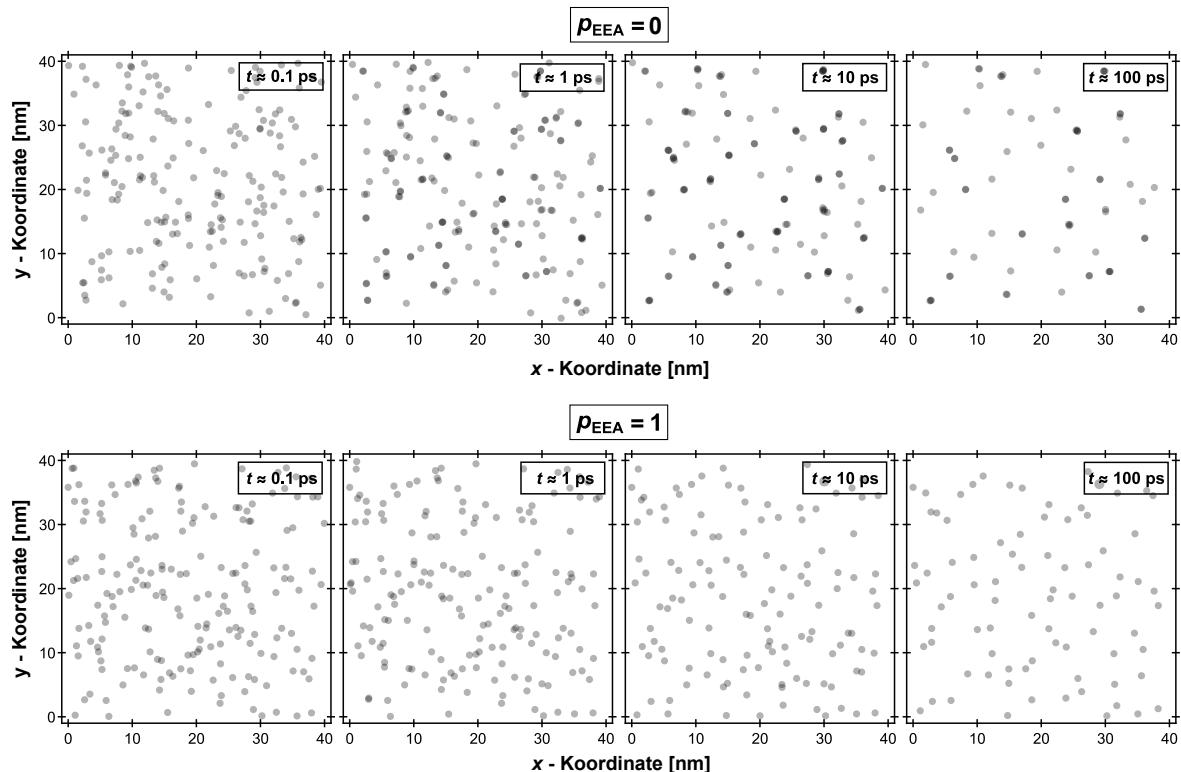


Abb. 1.: Visualisierung der Entstehung/Auslösung von Exziton-Clustern in Simulationen mit Coulomb-Wechselwirkung. Exzitonen sind als graue Kreisflächen dargestellt. Schnittflächen erscheinen dunkler, je mehr Teilchen beteiligt sind. Die Lokalisierungsstellen sind nicht dargestellt.

Auch die Implementation von Biexzitonen kann diesen Artefakten entgegenwirken. Die Entstehung derartiger Zerfälle wird in Abb. 1 für $p_{\text{EEA}} = 0$ (oben) und einen ansonsten willkürlichen Satz von Beispielparametern dargestellt. Ebenfalls ist der Fall $p_{\text{EEA}} = 1$ gezeigt (unten). Da in jedem Simulationsdurchlauf alle Lokalisierungsstellen- und Exzitonpositionen neu ausgewürfelt werden und sich PL-Spektren stets aus den Ergebnissen vieler Durchläufe zusammensetzen, wurde auf identische Startpositionen der Exzitonen zwischen beiden p_{EEA} -Fällen verzichtet. Exzitonen sind als teil-transparente Kreisflächen dargestellt. Überlagerungen erscheinen dunkler, je mehr Teilchen daran beteiligt sind. Die zugrundeliegenden Lokalisierungsstellen sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Mit Coulomb und $p_{\text{EEA}} = 0$ entstehen schnell deutliche Exzitonen-Cluster (dunkle Punkte in Abb. 1). Diese bleiben bis zum Auftreten strahlenden Zerfalls bestehen und werden im Zeitverlauf durch Anziehung weiterer naher Exzitonen noch deutlicher. Ein strahlender Zerfall in oder in der Nähe einer solchen Exzitonen-Gruppe trägt mit einer sehr niedrigen Energie zum PL-Spektrum bei, was die bekannten „Ausläufer“ in den zeitintegrierten PL-Spektren erzeugt. Falls EEA berücksichtigt wird, nimmt die Teilchenzahl zügig ab und Cluster rekombinieren strahlungsfrei. Ohne Coulomb-Wechselwirkung (nicht gezeigt) treten ebenfalls spontan Anhäufungen von Exzitonen auf. Diese sind rein zufällig, da sie metastabil sind. Dass Exzitonen auch ohne Coulomb-Anziehung gelegentlich zusammenfinden und -bleiben, kann bei einer Temperatur von 5 K nicht verwundern.

Literatur

- [1] J. BLECK-NEUHAUS. *Elementare Teilchen*. Springer Berlin Heidelberg, 2013.
DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-642-32579-3>.
- [2] M. KNOLL und E. RUSKA. „Das Elektronenmikroskop“. *Zeitschrift für Physik* 78 (1932), 318–339.
URL: <https://web.archive.org/web/20120118080159/http://ernstruska.digilibrary.de/bibliographie/q006/q006.html>.
- [3] P. W. ANDERSON. „Absence of Diffusion in Certain Random Lattices“. *Physical Review* 109 (1958), 1492–1505.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.109.1492>.
- [4] S. BARANOVSKII und O. RUBEL. „Charge Transport in Disordered Materials“. *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*. 2017.
DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-319-48933-9_9.
- [5] S. HUNKLINGER. *Festkörperphysik*. De Gruyter Oldenbourg, 2017.
DOI: <https://doi.org/10.1515/9783110567755>.
- [6] S. AYARI u. a. „Radiative lifetime of localized excitons in transition-metal dichalcogenides“. *Physical Review B* 98 (2018), 205430.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.205430>.
- [7] C. M. SOUKOULIS und E. N. ECONOMOU. „Electronic localization in disordered systems“. *Waves in Random Media* 9 (1999), 255–269.
DOI: <https://doi.org/10.1088/0959-7174/9/2/310>.
- [8] F. URBACH. „The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids“. *Physical Review* 92 (1953), 1324–1324.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.92.1324>.
- [9] N. F. MOTT. „Electrons in disordered structures“. *Advances in Physics* 16 (1967), 49–144.
DOI: <https://doi.org/10.1080/00018736700101265>.
- [10] N. F. MOTT. „The mobility edge since 1967“. *Journal of Physics C: Solid State Physics* 20 (1987), 3075–3102.
DOI: <https://doi.org/10.1088/0022-3719/20/21/008>.
- [11] N. F. MOTT. „Metal-insulator transitions“. *Physics Today* 31 (1978), 42–47.
DOI: <https://doi.org/10.1063/1.2994815>.

- [12] M. C. HEIBER und A. DHINOJWALA. „Estimating the Magnitude of Exciton Delocalization in Regioregular P₃HT“. *The Journal of Physical Chemistry C* 117 (2013), 21627.
DOI: <https://doi.org/10.1021/jp403396v>.
- [13] N. VUKMIROVIĆ und L.-W. WANG. „Carrier hopping in disordered semiconducting polymers: How accurate is the Miller-Abrahams model?“ *Applied Physics Letters* 97 (2010), 043305.
DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3474618>.
- [14] D. J. THOUESS. „Lower dimensionality and localization“. *Physica B+C* 109-110 (1982), 1523–1530.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0378-4363\(82\)90174-7](https://doi.org/10.1016/0378-4363(82)90174-7).
- [15] J. S. DUGDALE. *The Electrical Properties of Disordered Metals*. Cambridge University Press, 2005.
URL: https://www.ebook.de/de/product/4360362/j_s_dugdale_the_electrical_properties_of_disordered_metals.html.
- [16] YU. N. GARTSTEIN und E. M. CONWELL. „High-field hopping mobility in molecular systems with spatially correlated energetic disorder“. *Chemical Physics Letters* 245 (1995), 351.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(95\)01031-4](https://doi.org/10.1016/0009-2614(95)01031-4).
- [17] F. TORRICELLI u. a. „Impact of energetic disorder and localization on the conductivity and mobility of organic semiconductors“. *2011 International Conference on Simulation of Semiconductor Processes and Devices*. 2011, 195.
DOI: <https://doi.org/10.1109/SISPAD.2011.6035084>.
- [18] B. CLEVE u. a. „High-field hopping transport in band tails of disordered semiconductors“. *Physical Review B* 51 (1995), 16705.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.16705>.
- [19] S. D. BARANOVSKII. „Theoretical description of charge transport in disordered organic semiconductors“. *physica status solidi (b)* 251 (2014), 487.
DOI: <https://doi.org/10.1002/pssb.201350339>.
- [20] G. C. PSARRAS. „Hopping conductivity in polymer matrix–metal particles composites“. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 37 (2005), 1545.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.11.004>.
- [21] S. D. BARANOVSKII und P. THOMAS. „Non-linear hopping transport in band tails“. *Journal of Non-Crystalline Solids* 198–200 (1996), 140.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(95\)00665-6](https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00665-6).
- [22] R. NORIEGA u. a. „A general relationship between disorder, aggregation and charge transport in conjugated polymers“. *Nature Materials* 12 (2013), 1038.
DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat3722>.

- [23] B. HARTENSTEIN u. a. „Comparison between multiple trapping and multiple hopping transport in a random medium“. *Physical Review B* 54 (1996), 8574.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.8574>.
- [24] D. MONROE. „Hopping in Exponential Band Tails“. *Physical Review Letters* 54 (1985), 146.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.54.146>.
- [25] V. R. NIKITENKO und A. YU SAUNINA. „Multiple-trapping formalism for the description of charge transport in disordered organic semiconductors with correlated energy disorder“. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 498 (2019), 012045.
DOI: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/498/1/012045>.
- [26] W. B. JACKSON. „Connection between the Meyer-Neldel relation and multiple-trapping transport“. *Physical Review B* 38 (1988), 3595.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.38.3595>.
- [27] J. NOOLANDI. „Equivalence of multiple-trapping model and time-dependent random walk“. *Physical Review B* 16 (1977), 4474.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.16.4474>.
- [28] CHRISTIAN WAGNER u. a. „Kinetic Monte-Carlo simulation of exciton hopping: Urbach-tails in gas-molecule decorated MoSe₂“. *physica status solidi (b)* (2021).
DOI: [10.1002/pssb.202100186](https://doi.org/10.1002/pssb.202100186).
- [29] H. GRÜNING u. a. „Hopping relaxation of excitons in GaInNAs/GaNAs quantum wells“. *physica status solidi (c)* 1 (2003), 109.
DOI: <https://doi.org/10.1002/pssc.200303604>.
- [30] X. WANG u. a. „Chemical Vapor Deposition Growth of Crystalline Monolayer MoSe₂“. *ACS Nano* 8 (2014). PMID: 24680389, 5125.
DOI: <https://doi.org/10.1021/nn501175k>.
- [31] X. ZHAO u. a. „Effective n-type F-doped MoSe₂ monolayers“. *RSC Advances* 7 (2017), 26673.
DOI: <https://doi.org/10.1039/C7RA02466E>.
- [32] S. TONGAY u. a. „Thermally Driven Crossover from Indirect toward Direct Band-gap in 2D Semiconductors: MoSe₂ versus MoS₂“. *Nano Letters* 12 (2012), 5576.
DOI: <https://doi.org/10.1021/nl302584w>.
- [33] Y. ZHANG u. a. „Direct observation of the transition from indirect to direct band-gap in atomically thin epitaxial MoSe₂“. *Nature Nanotechnology* 9 (2013), 111.
DOI: <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.277>.
- [34] K. F. MAK u. a. „Atomically Thin MoS₂: A New Direct-Gap Semiconductor“. *Physical Review Letters* 105 (2010), 136805.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.136805>.

- [35] W. WU u. a. „High mobility and high on/off ratio field-effect transistors based on chemical vapor deposited single-crystal MoS₂ grains“. *Applied Physics Letters* 102 (2013), 142106.
DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4801861>.
- [36] B. RADISAVLJEVIC u. a. „Single-layer MoS₂ transistors“. *Nature Nanotechnology* 6 (2011), 147.
DOI: <https://doi.org/10.1038/nnano.2010.279>.
- [37] O. LOPEZ-SANCHEZ u. a. „Ultrasensitive photodetectors based on monolayer MoS₂“. *Nature Nanotechnology* 8 (2013), 497–501.
DOI: <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.100>.
- [38] R. S. SUNDARAM u. a. „Electroluminescence in Single Layer MoS₂“. *Nano Letters* 13 (2013), 1416.
DOI: <https://doi.org/10.1021/nl400516a>.
- [39] A. SPLENDIANI u. a. „Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS₂“. *Nano Letters* 10 (2010), 1271.
DOI: <https://doi.org/10.1021/nl903868w>.
- [40] F. K. PERKINS u. a. „Chemical Vapor Sensing with Monolayer MoS₂“. *Nano Letters* 13 (2013), 668.
DOI: <https://doi.org/10.1021/nl3043079>.
- [41] H. QIAN u. a. „Adsorption and Gas Sensing Properties of the Pt₃-MoSe₂ Monolayer to SOF₂ and SO₂F₂“. *ACS Omega* 5 (2020), 7722.
DOI: <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c00922>.
- [42] N. KUMAR u. a. „Valley and spin dynamics in MoSe₂ two-dimensional crystals“. *Nanoscale* 6 (2014), 12690.
DOI: <https://doi.org/10.1039/C4NR03607G>.
- [43] Y. C. CHENG u. a. „Spin-orbit-induced spin splittings in polar transition metal dichalcogenide monolayers“. *EPL Europhysics Letters* 102 (2013), 57001.
DOI: <https://doi.org/10.1209/0295-5075/102/57001>.
- [44] Y. LI u. a. „Valley Splitting and Polarization by the Zeeman Effect in Monolayer MoSe₂“. *Physical Review Letters* 113 (2014), 266804.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.266804>.
- [45] F. MAHMOOD u. a. „Observation of Exciton–Exciton Interaction Mediated Valley Depolarization in Monolayer MoSe₂“. *Nano Letters* 18 (2018), 223.
DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b03953>.
- [46] T. CAO u. a. „Valley-selective circular dichroism of monolayer molybdenum disulphide“. *Nature Communications* 3 (2012), 887.
DOI: <https://doi.org/10.1038/ncomms1882>.

- [47] K. F. MAK u. a. „Control of valley polarization in monolayer MoS₂ by optical helicity“. *Nature Nanotechnology* 7 (2012), 494.
DOI: <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.96>.
- [48] H. ZENG u. a. „Valley polarization in MoS₂ monolayers by optical pumping“. *Nature Nanotechnology* 7 (2012), 490.
DOI: <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.95>.
- [49] K. S. NOVOSELOV u. a. „Two-dimensional atomic crystals“. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 102 (2005), 10451.
DOI: <https://doi.org/10.1073/pnas.0502848102>.
- [50] Y.-H. CHANG u. a. „Monolayer MoSe₂ Grown by Chemical Vapor Deposition for Fast Photodetection“. *ACS Nano* 8 (2014), 8582.
DOI: <https://doi.org/10.1021/nn503287m>.
- [51] J. C. SHAW u. a. „Chemical vapor deposition growth of monolayer MoSe₂ nanosheets“. *Nano Research* 7 (2015), 511.
DOI: <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0417-z>.
- [52] A. ARORA u. a. „Exciton band structure in layered MoSe₂: from a monolayer to the bulk limit“. *Nanoscale* 7 (2015), 20769.
DOI: <https://doi.org/10.1039/C5NR06782K>.
- [53] S. SHREE u. a. „Observation of exciton-phonon coupling in MoSe₂ monolayers“. *Physical Review B* 98 (2018), 035302.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.035302>.
- [54] R. SOKLASKI, Y. LIANG und L. YANG. „Temperature effect on optical spectra of monolayer molybdenum disulfide“. *Applied Physics Letters* 104 (2014), 193110.
DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4878098>.
- [55] X.-X. ZHANG u. a. „Experimental Evidence for Dark Excitons in Monolayer WSe₂“. *Physical Review Letters* 115 (2015), 257403.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.115.257403>.
- [56] A. CHERNIKOV u. a. „Exciton Binding Energy and Nonhydrogenic Rydberg Series in Monolayer WSe₂“. *Physical Review Letters* 113 (2014), 076802.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.076802>.
- [57] G. WANG u. a. „Exciton states in monolayer MoSe₂: impact on interband transitions“. *2D Materials* 2 (2015), 045005.
DOI: <https://doi.org/10.1088/2053-1583/2/4/045005>.
- [58] C. ZHANG u. a. „Absorption of light by excitons and trions in monolayers of metal dichalcogenide MoS₂: Experiments and theory“. *Physical Review B* 89 (2014), 205436.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.205436>.

- [59] F. GAO u. a. „Valley trion dynamics in monolayer MoSe₂“. *Physical Review B* 94 (2016), 245413.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.245413>.
- [60] D. MACNEILL u. a. „Breaking of Valley Degeneracy by Magnetic Field in Monolayer MoSe₂“. *Physical Review Letters* 114 (2015), 037401.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.114.037401>.
- [61] R. Y. KEZERASHVILI und S. M. TSIKLAURI. „Trion and Biexciton in Monolayer Transition Metal Dichalcogenides“. *Few-Body Systems* 58 (2016), 18.
DOI: <https://doi.org/10.1007/s00601-016-1186-x>.
- [62] J. PEI u. a. „Excited State Biexcitons in Atomically Thin MoSe₂“. *ACS Nano* 11 (2017), 7468.
DOI: <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b03909>.
- [63] E. MOSTAANI u. a. „Diffusion quantum Monte Carlo study of excitonic complexes in two-dimensional transition-metal dichalcogenides“. *Physical Review B* 96 (2017), 075431.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.96.075431>.
- [64] R. A. MARCUS. „On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer. I“. *The Journal of Chemical Physics* 24 (1956), 966.
DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1742723>.
- [65] A. MILLER und E. ABRAHAMS. „Impurity Conduction at Low Concentrations“. *Physical Review* 120 (1960), 745.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.120.745>.
- [66] T. FÖRSTER. „Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz“. *Annalen der Physik* 437 (1948), 55.
DOI: <https://doi.org/10.1002/andp.19484370105>.
- [67] D. L. DEXTER. „A Theory of Sensitized Luminescence in Solids“. *The Journal of Chemical Physics* 21 (1953), 836.
DOI: <https://doi.org/10.1063/1.1699044>.
- [68] X. de VRIES. „Charge and exciton transport in organic semiconductors: the role of molecular vibrations“. Diss. Department of Applied Physics, 2019. ISBN: 978-90-386-4851-4.
URL: <https://research.tue.nl/en/publications/charge-and-exciton-transport-in-organic-semiconductors-the-role-o>.
- [69] J.-L. BRÉDAS u. a. „Charge-Transfer and Energy-Transfer Processes in π -Conjugated Oligomers and Polymers: A Molecular Picture“. *Chemical Reviews* 104 (2004), 4971–5004.
DOI: <https://doi.org/10.1021/cr040084k>.

- [70] J. R. MILLER, L. T. CALCATERA und G. L. CLOSS. „Intramolecular long-distance electron transfer in radical anions. The effects of free energy and solvent on the reaction rates“. *Journal of the American Chemical Society* 106 (1984), 3047–3049.
DOI: <https://doi.org/10.1021/ja00322a058>.
- [71] N. LU u. a. „Charge carrier hopping transport based on Marcus theory and variable-range hopping theory in organic semiconductors“. *Journal of Applied Physics* 118 (2015), 045701.
DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4927334>.
- [72] I. I. FISHCHUK u. a. „Analytic model of hopping transport in organic semiconductors including both energetic disorder and polaronic contributions“. *AIP Conference Proceedings* 1610 (2015), 47.
DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4893509>.
- [73] T. VEHOFF u. a. „Charge Transport in Self-Assembled Semiconducting Organic Layers: Role of Dynamic and Static Disorder“. *The Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010), 10592.
DOI: <https://doi.org/10.1021/jp101738g>.
- [74] I. I. FISHCHUK u. a. „Low-field charge-carrier hopping transport in energetically and positionally disordered organic materials“. *Physical Review B* 70 (2004), 245212.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.245212>.
- [75] J. STEPHAN, S. SCHRADER und L. BREHMER. „Monte Carlo simulations of charge transport in molecular solids: a modified Miller Abrahams type jump rate approach“. *Synthetic Metals* 111-112 (2000), 353.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(99\)00323-9](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(99)00323-9).
- [76] V. A. KRYLOVA und M. E. THOMPSON. *OLED Fundamentals*. Hrsg. von D. J. GASPAR und E. POLIKARPOV. 2015.
DOI: <https://doi.org/10.1201/b18485>.
- [77] F. SYMALLA u. a. „Multiscale Simulation of Photoluminescence Quenching in Phosphorescent OLED Materials“. *Advanced Theory and Simulations* 3 (2020), 1900222.
DOI: <https://doi.org/10.1002/adts.201900222>.
- [78] X. de VRIES u. a. „Triplet exciton diffusion in metalorganic phosphorescent host-guest systems from first principles“. *Physical Review B* 99 (2019), 205201.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.205201>.
- [79] X. LIU, Y. ZHANG und S. R. FORREST. „Temperature dependence of the exciton dynamics in DCM₂:Alq₃“. *Physical Review B* 90 (2014), 085201.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.085201>.

- [80] S. T. HOFFMANN u. a. „How do Triplets and Charges Move in Disordered Organic Semiconductors? A Monte Carlo Study Comprising the Equilibrium and Nonequilibrium Regime“. *The Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012), 16371. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp305062p>.
- [81] H. van EERSEL u. a. „Monte Carlo study of efficiency roll-off of phosphorescent organic light-emitting diodes: Evidence for dominant role of triplet-polaron quenching“. *Applied Physics Letters* 105 (2014), 143303. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4897534>.
- [82] M. MESTA u. a. „Molecular-scale simulation of electroluminescence in a multi-layer white organic light-emitting diode“. *Nature Materials* 12 (2013), 652. DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat3622>.
- [83] S. ATHANASOPOULOS u. a. „To Hop or Not to Hop? Understanding the Temperature Dependence of Spectral Diffusion in Organic Semiconductors“. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 4 (2013), 1694. DOI: <https://doi.org/10.1021/jz400480a>.
- [84] S. T. HOFFMANN u. a. „Spectral diffusion in poly(para-phenylene)-type polymers with different energetic disorder“. *Physical Review B* 81 (2012), 115103. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.115103>.
- [85] X. L. YANG u. a. „Analytic solution of a two-dimensional hydrogen atom. I. Nonrelativistic theory“. *Physical Review A* 43 (1991), 1186. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.43.1186>.
- [86] J. M. WILLS. „Kugelpackungen - Altes und Neues“. *Mitteilungen der Deutschen Mathematiker-Vereinigung* 3 (1995), 21–25. DOI: <https://doi.org/10.1515/dmvm-1995-0407>.
- [87] S. MOURI u. a. „Nonlinear photoluminescence in atomically thin layered WSe₂ arising from diffusion-assisted exciton-exciton annihilation“. *Physical Review B* 90 (2014), 155449. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.155449>.
- [88] YILING YU u. a. „Fundamental limits of exciton-exciton annihilation for light emission in transition metal dichalcogenide monolayers“. *Physical Review B* 93 (2016), 201111. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.201111>.
- [89] D. SUN u. a. „Observation of Rapid Exciton–Exciton Annihilation in Monolayer Molybdenum Disulfide“. *Nano Letters* 14 (2014), 5625–5629. DOI: <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/nl5021975>.
- [90] N. KUMAR u. a. „Exciton-exciton annihilation in MoSe₂ monolayers“. *Physical Review B* 89 (2014), 125427. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.125427>.

- [91] C. ROBERT u. a. „Exciton radiative lifetime in transition metal dichalcogenide monolayers“. *Physical Review B* 93 (2016), 205423.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.205423>.
- [92] L. YUAN und L. HUANG. „Exciton dynamics and annihilation in WS₂ 2D semiconductors“. *Nanoscale* 7 (2015), 7402–7408.
DOI: <https://doi.org/10.1039/c5nr00383k>.
- [93] Y. MURAKAMI und J. KONO. „Existence of an upper limit on the density of excitons in carbon nanotubes by diffusion-limited exciton-exciton annihilation: Experiment and theory“. *Physical Review B* 80 (2009), 035432.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.035432>.
- [94] M. ZHANG u. a. „Comment on - Linear Scaling of the Exciton Binding Energy versus the Band Gap of Two-Dimensional Materials“. *Physical Review Letters* 118 (2017), 209701.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.118.209701>.
- [95] STEPHEN L. ADLER. „Quantum Theory of the Dielectric Constant in Real Solids“. *Physical Review* 126 (1962), 413–420.
DOI: [10.1103/PhysRev.126.413](https://doi.org/10.1103/PhysRev.126.413).
- [96] NATHAN WISER. „Dielectric Constant with Local Field Effects Included“. *Physical Review* 129 (1963), 62–69.
DOI: [10.1103/PhysRev.129.62](https://doi.org/10.1103/PhysRev.129.62).
- [97] N. S. RYTOVA. „Screened potential of a point charge in a thin film“. *Moscow University Physics Bulletin* 3 (1967).
URL: <https://arxiv.org/abs/1806.00976>.
- [98] L. V. KELDYSH. „Coulomb interaction in thin semiconductor and semimetal films“. *JETP Letters* 29 (1979), 658.
- [99] F. GARCÍA FLÓREZ, LAURENS D. A. SIEBBELES und H. T. C. STOOF. „Effects of material thickness and surrounding dielectric medium on Coulomb interactions and two-dimensional excitons“. *Physical Review B* 102 (2020), 125303.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.125303>.
- [100] P. CUDAZZO, I. V. TOKATLY und A. RUBIO. „Dielectric screening in two-dimensional insulators: Implications for excitonic and impurity states in graphane“. *Physical Review B* 84 (2011), 085406.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.085406>.
- [101] A. KORMÁNYOS u. a. „kp theory for two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors“. *2D Materials* 2 (2015), 022001.
DOI: <https://doi.org/10.1088/2053-1583/2/2/022001>.
- [102] R. COEHOORN und P. A. BOBBERT. „Effects of Gaussian disorder on charge carrier transport and recombination in organic semiconductors“. *physica status solidi (a)* 209 (2012), 2354.
DOI: <https://doi.org/10.1002/pssa.201228387>.

- [103] J. J. M. van der HOLST u. a. „Monte Carlo study of charge transport in organic sandwich-type single-carrier devices: Effects of Coulomb interactions“. *Physical Review B* 83 (2011), 085206.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.085206>.
- [104] P. K. WATKINS, A. B. WALKER und G. L. B. VERSCHOOR. „Dynamical Monte Carlo Modelling of Organic Solar Cells: The Dependence of Internal Quantum Efficiency on Morphology“. *Nano Letters* 5 (2005), 1814.
DOI: <https://doi.org/10.1021/nl051098o>.
- [105] M. C. HEIBER, T.-Q. NGUYEN und C. DEIBEL. „Charge carrier concentration dependence of encounter-limited bimolecular recombination in phase-separated organic semiconductor blends“. *Physical Review B* 93 (2016), 205204.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.205204>.
- [106] L. E. de SOUSA u. a. „Role of Exciton Density in Organic Materials: Diffusion Length, Lifetime, and Quantum Efficiency“. *Chemistry of Materials* 31 (2019), 6818.
DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b01281>.
- [107] D. HOSSEINI, H. SOOFI und A. ASGARI. „Impact of position disorder on charge carrier transport in disorder organic materials“. *2017 Iranian Conference on Electrical Engineering (ICEE)*. 2017, 376.
URL: <https://ieeexplore.ieee.org/document/7985475>.
- [108] B. MOVAGHAR u. a. „Diffusion and relaxation of energy in disordered organic and inorganic materials“. *Physical Review B* 33 (1986), 5545.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.33.5545>.
- [109] A. B. BORTZ, M. H. KALOS und J. L. LEBOWITZ. „A new algorithm for Monte Carlo simulation of Ising spin systems“. *Journal of Computational Physics* 17 (1975), 10–18.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0021-9991\(75\)90060-1](https://doi.org/10.1016/0021-9991(75)90060-1).
- [110] S. D. BARANOVSKII, R. EICHMANN und P. THOMAS. „Temperature-dependent exciton luminescence in quantum wells by computer simulation“. *Physical Review B* 58 (1998), 13081.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.13081>.
- [111] G. WANG u. a. „Colloquium: Excitons in atomically thin transition metal dichalcogenides“. *Reviews of Modern Physics* 90 (2018), 021001.
DOI: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.90.021001>.
- [112] V. M. BURLAKOV u. a. „Discrete hopping model of exciton transport in disordered media“. *Physical Review B* 72 (2005), 075206.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.075206>.
- [113] D. S. CITRIN. „Radiative lifetimes of excitons in quantum wells: Localization and phase-coherence effects“. *Physical Review B* 47 (1993), 3832–3841.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.3832>.

- [114] C. I. HARRIS u. a. „Exciton lifetimes in GaN and GaInN“. *Applied Physics Letters* 67 (1995), 840–842.
DOI: <https://doi.org/10.1063/1.115522>.
- [115] K. JANDIERI u. a. „Hopping relaxation of photo-excited excitons in Ga(NAsP) bulk structure“. *physica status solidi (c)* 8 (2010), 163–168.
DOI: <https://doi.org/10.1002/pssc.201000637>.
- [116] C. WAGNER. „Hopping von Exzitonen in ungeordneten Halbleiterstrukturen und Halbleiternanokristallen“. Diplomarbeit. Technische Universität Chemnitz, 2011.
- [117] T. VENANZI u. a. „Exciton localization in MoSe₂ monolayers induced by adsorbed gas molecules“. *Applied Physics Letters* 114 (2019), 172106.
DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5094118>.
- [118] H. MOON u. a. „Dynamic Exciton Funneling by Local Strain Control in a Monolayer Semiconductor“. *Nano Letters* 20 (2020), 6791–6797.
DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c02757>.
- [119] J. LEE u. a. „Switchable, Tunable, and Directable Exciton Funneling in Periodically Wrinkled WS₂“. *Nano Letters* 21 (2020), 43–50.
DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c02619>.
- [120] P. P. EWALD. „Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale“. *Annalen der Physik* 369 (1921), 253–287.
DOI: <https://doi.org/10.1002%2Fandp.19213690304>.
- [121] H. LEE und W. CAI. *Ewald Summation for Coulomb Interactions in a Periodic Supercell*. Techn. Ber. Stanford University, 2009.
URL: http://micro.stanford.edu/mediawiki/images/4/46/Ewald_notes.pdf.
- [122] M. C. HEIBER u. a. „Encounter-Limited Charge-Carrier Recombination in Phase-Separated Organic Semiconductor Blends“. *Physical Review Letters* 114 (2015), 136602.
DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.114.136602>.
- [123] A. PERSHIN, S. DONETS und S. A. BAEURLE. „A new multiscale modeling method for simulating the loss processes in polymer solar cell nanodevices“. *The Journal of Chemical Physics* 136 (2012), 194102.
DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4712622>.
- [124] L. MENG u. a. „An improved dynamic Monte Carlo model coupled with Poisson equation to simulate the performance of organic photovoltaic devices“. *The Journal of Chemical Physics* 134 (2011), 124102.
DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3569130>.

5. Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer Herrn Dr. Christian Wagner für seinen fachlichen Input, die regen Diskussionen und Erörterungen bei allen Fragen rund um die Arbeit und die von ihm in die Revision dieser Arbeit investierte Zeit.

Ich danke auch Frau Prof. Dr. Angela Thränhardt für ihr Feedback und ihre fruchtbaren Anregungen. Zudem möchte ich Herrn Prof. Dr. Carsten Deibel für seine sofortige Bereitschaft der Zweitkorrektur danken.

Des Weiteren möchte ich den Dresdner Wissenschaftlern des HZDR, speziell Herrn Dr. Tommaso Venanzi, für die PL-Messungen an MoSe₂-Monolagen und den problemlosen Datenaustausch danken, der gewissermaßen den Grundstein dieser Arbeit gelegt hat. Auch sei dem ZIH für die Rechenzeit auf ihrem Rechencluster gedankt.



Name: Schwuchow	Bitte beachten:
Vorname: Maik	1. Bitte binden Sie dieses Blatt am Ende Ihrer Arbeit ein.
geb. am: 01.02.1997	
Matr.-Nr.: 413237	

Selbstständigkeitserklärung*

Ich erkläre gegenüber der Technischen Universität Chemnitz, dass ich die vorliegende **Masterarbeit** selbstständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe.

Die vorliegende Arbeit ist frei von Plagiaten. Alle Ausführungen, die wörtlich oder inhaltlich aus anderen Schriften entnommen sind, habe ich als solche kenntlich gemacht.

Diese Arbeit wurde in gleicher oder ähnlicher Form noch nicht als Prüfungsleistung eingereicht und ist auch noch nicht veröffentlicht.

Datum:

Unterschrift:

* Statement of Authorship

I hereby certify to the Technische Universität Chemnitz that this thesis is all my own work and uses no external material other than that acknowledged in the text.

This work contains no plagiarism and all sentences or passages directly quoted from other people's work or including content derived from such work have been specifically credited to the authors and sources.

This paper has neither been submitted in the same or a similar form to any other examiner nor for the award of any other degree, nor has it previously been published.