

Struktur und Ladungstransport gekoppelter organischer-anorganischer Nanostrukturen

Dissertation

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Eberhard Karls Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

Alexander André

aus Bad Neuenahr-Ahrweiler

Tübingen

2017

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Eberhard Karls Universität Tübingen.

Tag der mündlichen Qualifikation:

09.03.2018

Dekan:

Prof. Dr. Wolfgang Rosenstiel

1. Berichterstatter:

Dr. Marcus Scheele

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. Alfred J. Meixner

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	III
Benutzte Abkürzungen	VI
Publikationsliste und Konferenzbeiträge.....	VIII
Erklärung zum Eigenanteil an gemeinschaftlichen Veröffentlichungen.....	X
Zusammenfassung.....	1
Summary	3
Zielsetzung	5
Theorie.....	7
Quantenmechanische Grundlagen.....	7
Das Modell des Teilchens im Kasten.....	7
Dreidimensionale kristalline Festkörper.....	9
Quantenmechanische Eigenschaften von Nanopartikeln.....	12
Ladungstransport	14
Bandähnlicher Transport.....	16
Hüpftransport.....	17
Tunneltransport	19
Gekoppelte organische-anorganische Nanostrukturen (COINs).....	20
Feldeffekt-Transistoren.....	21
Grundlagen des Feldeffekt-Transistors.....	22
Herleitung der „gradual channel approximation“	25
Grundlagen der Nanopartikelherstellung	27
Material und Methoden.....	31
Partikel-Synthese	31
Größen- und Konzentrationsbestimmung.....	32
Ligandensynthese	33
[TBA] ₂ TTFDA	33
Cu-TAPc.....	34
T3DSH	35
Filmherstellung.....	37
Substrattypen	37
Rotationsbeschichtung.....	38
Grenzflächenmethode	40
Analytische Methoden.....	42
Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie.....	42
Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	42
Röntgenbeugung.....	43
Elektronenmikroskopie.....	48
Feld-Effekt-Transistoren.....	49

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung der Ergebnisse	52
Kapitel A: Toward Conductive Mesocrystalline Assemblies: PbS Nanocrystals Cross-Linked with Tetrathiafulvalene Dicarboxylate	59
Introduction	60
Results	61
Discussion	71
Conclusion	75
Methods	75
Acknowledgment	76
Supporting Information	78
Kapitel B: Site-Specific Ligand Interaction Favor the Tetragonal Distortion of PbS Nanocrystal Superlattices	90
Introduction	91
Results	92
Discussion	100
Conclusion	102
Methods	103
Acknowledgment	104
Supporting Information	105
Kapitel C: Structure, transport and photoconductance of PbS quantum dot monolayers functionalized with a Copper Phthalocyanine derivative.....	108
Introduction	109
Results	109
Discussion	113
Conclusions	114
Acknowledgements	114
Supporting Information	115
Kapitel D: Quantifying Angular Correlations between the Atomic Lattice and Superlattice of Nanocrystals Assembled with Directional Linking.....	125
Introduction	126
Results and Discussion	127
Acknowledgment	134
Supporting Information	135
Kapitel E: Monitoring Self-Assembly and Ligand Exchange of PbS Nanocrystal Superlattices at the Liquid/Air Interface in Real Time.....	143
Introduction	144
Results	144
Summary	150
Experimental Section	151
Acknowledgements	151
Supporting Information	152

Kapitel F: Electron-Conducting PbS Nanocrystal Superlattices with Long-Range Order Enabled by Terthiophene Molecular Linkers	162
Introduction	163
Results and discussion	163
Conclusion.....	171
Acknowledgment	172
Supporting Information.....	173
Danksagung.....	181
Anhang	182
Abbildungsverzeichnis	183
Literaturverzeichnis	186

Benutzte Abkürzungen

Cu-TAPC	Cu-4,4',4'',4'''-Tetraaminophthalocyanin
CV	Cyclovoltammetrie
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DESY	Deutsches Elektronen Synchrotron
DFT	Dichtefunktionaltheorie
ES-VRH	Efros-Shklovskii-VRH
ESRF	European Synchrotron Radiation Facility
FET	Feldeffekttransistor
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie
GCA	Gradual Channel Approximation
GISAXS	Grazing Incidence Small-Angle X-Ray Scattering
GIWAXS	Grazing Incidence Wide-Angle X-Ray Scattering
GIXD	Grazing Incidence X-Ray Diffraction
HAADF-TEM	High-Angle Annular Dark Field Transmission Electron Microscopy
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HR-TEM	High Resolution Transmission Electron Microscopy
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
NC	Nanokristall
NPLC	Anzahl der Netzstropulse
PbS	Blei(II)-Sulfid
PbS-CuTAPc	Hybride Struktur aus Cu-TAPc funktionalisierten PbS-NCs
PbS-T3DSH	Hybride Struktur aus T3DSH funktionalisierten PbS-NCs
PbS-TTFDA	Hybride Struktur aus TTFDA funktionalisierten PbS-NCs
PDS	Photothermische Deflektionsspektroskopie
PL	Photolumineszenz
QD	Quantenpunkt
REM	Rasterelektronenmikroskop
T3DSAc	5,5''-Thioacetyl-[2,2':5,2''-Terthiophen]
VI	

T3DSH	5,5''-Dithiol-[2,2':5,2''-Terthiophen]
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
THF	Tetrahydrofuran
TTFDA	Dicarboxy-Tetrathiafulvalen
VRH	Variable range hopping
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	X-Ray Diffraction
XRR	X-Ray Reflectivity

Publikationsliste und Konferenzbeiträge

Publikationen

1. **A. André**, D. Zherebetsky, D. Hanifi, B. He, M. Samadi Khoshkhoo, M. Jankowski, T. Chassé, L.-W. Wang, F. Schreiber, A. Salleo, Y. Liu, M. Scheele, Toward Conductive Mesocrystalline Assemblies: PbS Nanocrystals Cross-Linked with Tetrathiafulvalene Dicarboxylate, *Chem. Mater.* **2015**, *27* (23), 8105-8115 ¹
2. J. Novak, R. Banerjee, A. Kornowski, M. Jankowski, **A. André**, H. Weller, F. Schreiber, M. Scheele, Site-Specific Ligand Interactions Favor the Tetragonal Distortion of PbS Nanocrystal Superlattices, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 22526-22533 ²
3. **A. André**, C. Theurer, J. Lauth, S. Maiti, M. Hodas, M. Samadi Khoshkhoo, S. Kinge, A. J. Meixner, F. Schreiber, L. Siebbeles, K. Braun, M. Scheele, Structure, transport and photoconductance of PbS quantum dot monolayers functionalized with a copper phthalocyanine derivative, *Chem. Comm.* **2017**, *53*, 1700 ³
4. I. A. Zaluzhnyy, R. P. Kurta, **A. André**, O. Y. Gorobtsov, M. Rose, P. Skopintsev, I. Besedin, A. V. Zozulya, M. Sprung, F. Schreiber, I. A. Vartanyants, M. Scheele, Quantifying Angular Correlation between the Atomic Lattice and the Superlattice of Nanocrystals Assembled with Directional Linking, *Nano Lett.* **2017**, *17*, 3511-3517⁴
5. S. Maiti*, **A. André***, R. Banerjee, J. Hagenlocher, O. Konovalov, F. Schreiber, M. Scheele, Monitoring Self-Assembly and Ligand Exchange of PbS Nanocrystal Superlattices at the Liquid/Air Interface in Real Time, *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*(4), 739-744⁵
*Autoren mit gleichem Anteil am Beitrag
6. **A. André**, M. Weber, K. Wurst, S. Maiti, F. Schreiber, M. Scheele, Electron-Conducting PbS Nanocrystal Superlattices with Long-Range Order Enabled by Terthiophene Molecular Linkers, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*(29), 24708-24714⁶

Konferenzbeiträge

1. *Coupled Organic Inorganic Nanostructures: Size Dependent Carrier Transport in Tetrathiafulvalenedicarboxylate Capped PbS Nanocrystals*, **A. André**, M. Samadi Khoshkhoo, M. Scheele, Vortrag auf der **DPG Frühjahrstagung 2015**
2. *Coupled Organic Inorganic Nanostructures: Size Dependent Carrier Transport in Tetrathiafulvalenedicarboxylate Capped PbS Nanocrystals*, **A. André**, M. Samadi Khoshkhoo, M. Scheele, Poster Präsentation auf der **DPG Summerschool on Physical Properties of Nanoparticles 2015**
3. *Coupled Organic Inorganic Nanostructures: Toward Conductive Mesocrystalline Assemblies*, **A. André**, M. Samadi Khoshkhoo, M. Scheele, Poster Präsentation auf der **GRC on Colloidal Semiconductor Nanocrystals 2016**
4. *Structure, Transport and Photoconductance of PbS Quantum Dot Monolayers Functionalized with a Copper Phthalocyanine Derivative*, **A. André**, C. Theurer, J. Lauth, S. Maiti, A. J. Meixner, K. Braun, M. Scheele, Poster Präsentation auf der **NANAX8 2017**

Erklärung zum Eigenanteil an gemeinschaftlichen Veröffentlichungen

Im Folgenden Abschnitt erkläre ich meinen Forschungsanteil an den in dieser Arbeit wiedergegebenen Veröffentlichungen. Die Namen der Autoren sind im Abschnitt „Publikationsliste und Konferenzbeiträge“ angegeben und werden hier nicht nochmals spezifiziert.

In Publikation 1: „Toward Conductive Mesocrystalline Assemblies: PbS Nanocrystals Cross-Linked with Tetrathiafulvalene Dicarboxylate“ habe ich die untersuchten Partikelfilme hergestellt und funktionalisiert. Die Filme wurden anschließend von mir mit FT-IR auf ihre Funktionalisierung untersucht. Strukturelle Untersuchungen am REM habe ich zusammen mit Frau Elke Nadler (IPTC, Uni Tübingen) durchgeführt. Die GIXD-Messungen fanden im Rahmen einer Strahlzeit am ESRF statt, an der ich teilgenommen habe. Des Weiteren habe ich alle FET-Proben hergestellt, gemessen und ausgewertet. Die Auswertung der GIXD-Messung, die Messungen/Auswertung der CV, PDS, PL und Elektronenbeugung, die Partikelsynthese und die quantenchemischen Berechnungen verteilen sich auf die verbleibenden Autoren.

In Publikation 2: „Site-Specific Ligand Interactions Favor the Tetragonal Distortion of PbS Nanocrystal Superlattices“ habe ich einen Teil der Proben hergestellt und an der Probenmessung im Rahmen einer Strahlzeit am ESRF teilgenommen. Die Herstellung der restlichen Proben, die Messung der TEM-Bilder, die restlichen Messungen der Strahlzeit und das Auswerten der strukturellen Daten verteilt sich auf die verbleibenden Autoren der Veröffentlichung.

In Publikation 3: „Structure, transport and photoconductance of PbS quantum dot monolayers functionalized with a copper phthalocyanine derivative“ habe ich das Herstellungsverfahren für alle Proben entwickelt und unseren Ansprüchen angepasst. Ich habe alle FET- und FT-IR-Proben hergestellt, gemessen und ausgewertet. Die Proben für die REM/TEM-Aufnahmen, die GISAXS/GIWAXS-, die Terahertz- und einen Teil der LET-Untersuchungen wurden von mir hergestellt. Für die restlichen LET-Proben habe ich den Bacheloranden Christoph Theurer in die Präparation eingewiesen und betreut. Das benutzte Cu-TAPc-Molekül habe ich in Zusammenarbeit mit einem studentischen Mitarbeiter (Paolo Sgró) hergestellt. Die XPS-, GISAXS/GIWAXS-, LET- und Terahertzmessungen wurden von den restlichen Autoren der Veröffentlichung durchgeführt.

Bei Publikation 4: „Quantifying Angular Correlation between the Atomic Lattice and the Superlattice of Nanocrystals Assembled with Directional Linking“ beläuft sich mein Anteil auf die Herstellung der gemessenen Proben und deren Messung bei einer Strahlzeit am DESY. Der Arbeitsaufwand der Probenmessung verteilt sich strahlzeittypisch ebenso auf einen Teil der weiteren Autoren. Auswertung und Analyse der Daten haben die anderen Autoren übernommen.

Erklärung zum Eigenanteil an gemeinschaftlichen Veröffentlichungen

Bei Publikation 5: „Monitoring Self-Assembly and Ligand Exchange of PbS Nanocrystal Superlattices at the Liquid/Air Interface in Real Time“ vorgestellten Forschungsarbeit, habe ich das grundlegende Konzept des Projekts erdacht, die Probenherstellung angepasst, das Messprozedere entwickelt, die Proben/Messkammer konzipiert und durch die Werkstatt des chemischen Instituts herstellen lassen, einen Teil der Partikel hergestellt und die Messungen am ESRF in Zusammenarbeit mit den anderen aufgeführten Autoren durchgeführt. Die Auswertung der Messergebnisse wurde vor allem von Dr. Marcus Scheele und Dr. Santanu Maiti durchgeführt.

Bei Publikation 6: „Electron-Conducting PbS Nanocrystal Superlattices with Long-Range Order Enabled by Terthiophene Molecular Linkers“ habe ich die Nanopartikel und die gemessenen FET-Proben hergestellt und zum Teil gemessen. Die Auswertung der FET-Messungen wurde von mir durchgeführt. Weitere Messungen und die Herstellung von Testproben wurden von einem studentischen Mitarbeiter (Kai Wurst) übernommen. Das Ligandenmolekül wurde in Zusammenarbeit mit Kai Wurst synthetisiert. Ich habe des Weiteren die UV-Vis-Messungen, die FT-IR-Messungen und die quantenchemischen Berechnungen durchgeführt. Die GISAXS Messungen hat Dr. Santanu Maiti übernommen. Die CV, die spektroelektrochemischen Messungen und das elektrochemische Gaten hat Michelle Weber durchgeführt und ausgewertet.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit basiert auf sechs veröffentlichten Manuskripten und in sechs Kapiteln den Kern dieser Dissertation bilden. Um die in der Zielsetzung vorgestellte Idee eines leistungsstarken Materials aus gekoppelten hybriden Nanostrukturen aus anorganischen Halbleiternanopartikeln, so genannter „*coupled organic inorganic nanostructures*“ (COIN), zu verwirklichen, werden drei miteinander verknüpfte Themenkomplexe behandelt.

Zunächst wird die Methode zur Filmherstellung, insbesondere im Hinblick auf die Reproduzierbarkeit und die Qualität der hergestellten Filme, optimiert. Größtes Qualitätsmerkmal ist dabei die Ordnung der Partikel und die räumliche Ausdehnung solch geordneter Domänen. Zu diesem Zweck wird eine Methode zur Herstellung dünner Filme mesokristallin angeordneter Nanopartikel weiterentwickelt und hier vorgestellt. Sie basiert auf der Automatisierung des Filmherstellungsprozesses auf einem flüssigen Substrat durch den Entwurf und Bau eines Systems aus Reaktionskammer und Spritzenpumpen. Die so erreichte Kontrolle der Herstellungsparameter ermöglicht es, gezielt Monolagen oder Multilagen herzustellen. Eine ausführliche Beschreibung der Vorgehensweise ist im Methodenabschnitt zu finden. Während für Kapitel A, B und D auf unterschiedliche, einfachere Herstellungsmethoden zurückgegriffen wird, ist die neue Methode ein zentraler Bestandteil der Kapitel C, E und F. Die strukturelle Qualität der hergestellten Filme wird durch Rasterelektronenmikroskopie und in geringerem Umfang durch Kleinwinkelstreuung untersucht. Um eine gekoppelte Nanostruktur aus kolloidalen Nanopartikeln zu erhalten, muss die Ligandensphäre durch kurzkettige organische Moleküle ausgetauscht werden. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FT-IR) erlauben es, den Erfolg des Austauschs zu überwachen.

Voraussetzung für die Optimierung des Herstellungsprozesses ist ein gutes Verständnis, sowohl des Prozesses der Selbstassemblierung kolloidaler Halbleiternanopartikel als auch der Gründe für deren Anordnung innerhalb eines präparierten Films. Wie bereits erwähnt, kann die Oberflächenmorphologie recht unkompliziert durch REM bestimmt werden. Die kristalline Ordnung hingegen wird bevorzugt anhand diverser Beugungsmethoden untersucht. Dabei greifen wir vornehmlich auf Kleinwinkelstreuungsmethoden wie „*grazing incidence small angle X-ray scattering*“ (GISAXS) oder „*grazing incidence wide angle X-ray scattering*“ (GIWAXS) zurück. Eine weitere Möglichkeit ist die in Kapitel D durchgeführte Aufklärung der kristallinen Ordnung innerhalb mesokristalliner Domänen und deren Ausdehnung durch Röntgenbeugung (XRD) mit einem nanoskaligen Strahl und anschließender Kreuzkorrelationsanalyse. Die Untersuchung des Entstehungsmechanismus dünner funktionalisierter Nanopartikelfilme durch Echtzeitmessung der Kleinwinkelstreuung an der Flüssigkeit-Gas-Grenzfläche wird in Kapitel F behandelt.

Die erfolgreiche Herstellung hochgeordneter COINs ermöglicht es die optoelektronischen und elektrischen Eigenschaften solch eines Materials zu untersuchen. Besonderes Augenmerk wird dabei auf das Erhöhen der Ladungsträgerbeweglichkeit gelegt. Zu diesem Zweck werden erfolgreich Feldeffekttransistoren (FET) aus verschiedenen COINs hergestellt, und basierend auf diesen Messungen wird die Art der Majoritätsladungsträger, sowie deren Mobilität bestimmt. Die für FETs notwendige Funktionalisierung erfolgt mit drei unterschiedlichen organischen Molekülen. Das in Kapitel A vorgestellte Dicarboxy-Tetrathiafulvalen (TTFDA) oder das in Kapitel C vorgestellte Kupfer-4,4',4'',4'''-Tetraaminophthalocyanin (Cu-TAPc) ermöglichen Lochleitung im Bereich von $10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ respektive $10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Die in Kapitel F durchgeführte Funktionalisierung mit 5,5''-Dithiol-[2,2':5,2''-Terthiophen] (T3DSH) erzeugt eine sehr gute Elektronenleitfähigkeit von bis zu $0,2 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ und liegt damit bereits in Schlagdistanz zu gängigen organischen Halbleitern.⁷ Partikelgrößenabhängige Messungen des TTFDA-Systems zeigen eine theoretisch vorhergesagte Zunahme der Ladungsträgerbeweglichkeit mit dem Partikeldurchmesser und liefern einen Hinweis auf den aktiven Beitrag des verbrückenden Moleküls am Ladungstransport. Das Cu-TAPc-System wird in einem optisch schaltbaren Bauteil eingesetzt und zeigt wie vielversprechend COIN-Materialien für optoelektronische Einsatzgebiete sind.

Summary

This thesis is based on a number of 6 published manuscripts. They constitute the last 6 chapters and the core of this work. The idea of a so called “coupled organic inorganic nanostructure” (COIN) as presented in the motivation section is pursued by treating three interlinked topics.

In a first step, the preparation of such COIN materials into thin films is optimized, in view of the reproducibility and overall film quality. The most important quality attribute is the particle ordering within the film and the spatial extend of such ordered domains. To this end a method based on the self-assembly of colloidal nanocrystals at the liquid-air interface is enhanced by improving the control over critical reaction parameters. This is facilitated through the design and construction of a completely sealable reaction chamber and the use of programmable syringe pumps. The achieved parameter control allows for preparation of monolayered as well as multilayered COIN films. An in-depth description of the preparation process is given in the methods section of the thesis. Whilst the preparation used for the work presented in chapters 1, 2 and 4 is based on a much simpler approach like spin coating and drop casting, chapters 3, 5 and 6 are centered either on the improved method itself or on films prepared with it. The structural quality of as prepared films is routinely investigated via scanning electron microscopy and to a smaller extent via small angle scattering techniques. In order to achieve a good electronic coupling within the prepared structure, the long and insulating ligand sphere molecules have to be exchanged with electronically fitting short chain organic molecules. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) allow for a reliable verification of the ligand exchange’s success.

For one to be able to optimize such a preparation technique a good understanding of the mechanism behind the film formation as well as an accurate structural model of the system is of paramount importance. As explained before, the surface morphology of such films is easily accessible via scanning electron microscopy. In order to get reliable information of the material’s crystalline structure however, we have to rely on a number of different scattering and diffraction techniques. The methods of choice are grazing incidence small angle X-ray scattering (GISAXS) for interparticle ordering and grazing incidence wide angle X-ray scattering (GIWAXS) for atomic lattice ordering. A further possibility is introduced in chapter D, where the crystalline structure and domain size of a COIN material is resolved via X-ray diffraction (XRD) with a nanoscale X-ray beam and subsequent cross correlation analysis. Chapter E investigates the formation mechanism of thin functionalized nanoparticle films at the liquid-air interface by measuring the time dependent change of the small angle scattering pattern of the forming film on the liquid surface.

The successful preparation of highly ordered COINs allows to investigate the optoelectronic and electrical properties of such a material. The majority charge carrier type and its mobility are of special interest, as it allows to draw conclusion on potential

application of the material. A rather quick possibility to get these information is to measure the characteristics of a field effect transistor (FET) built out of the COIN under investigation. FETs of three different molecule-PbS nanocrystal pairings are successfully prepared and measured. Functionalization with tetrathiafulvalene-dicarboxylic acid (TTFDA), as described in chapter A, or copper-4,4',4'',4'''-tetraaminophthalocyanine (Cu-TAPc), as described in chapter C, yield average mobilities of about $10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ and $10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ respectively. The functionalization with 5,5''-dithiole-[2,2':5,2''-terthiophene] (T3DSH) done in chapter F improves immensely on these values and yields an excellent electron mobility of up to $0,2 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. This value already is in the vicinity of the charge carrier mobility reached by modern organic semiconductor materials.⁷ Particle size dependent measurements on the TTFDA system show an increase of charge carrier mobility with particle diameter. This result is in line with the expected behavior from preliminary density functional calculations of the system and points toward an active part of the interlinking molecule in the charge transport process within COIN materials. The Cu-TAPc functionalized COIN system is used as the active part in a light switchable electrical component. This successful preparation and proof of principle demonstration shows how promising COIN materials are for optoelectronic application.

Zielsetzung

Elektronische Geräte sind in der heutigen Welt ubiquitär und nicht mehr aus unserem Alltag wegzudenken. Jeder von uns wird sicher schon am heutigen Tag ein solches Gerät, sei es ein Telefon, ein Computer oder auch nur eine Digitaluhr, bedient oder zumindest gesehen haben. Ein gemeinsames Bauteil in allen drei Beispielgeräten ist unter anderem der Transistor. Dieses kleine Bauteil hat seit seiner ersten Demonstration im Jahre 1947 die Welt geprägt.⁸ Aufgrund der gesellschaftlichen und wirtschaftlichen Bedeutung solcher Bauteile ist die Suche nach neuen und besseren Materialien für elektronische Anwendungen in vollem Gange.

Neben den klassischen anorganischen Materialien haben sich zwei weitere Materialgruppen für die Anwendung im (opto-)elektronischen Bereich etabliert: organische Moleküle und Nanopartikel. Die elektronischen Eigenschaften organischer Moleküle sind zwar schon lange Gegenstand von Untersuchungen, jedoch wurde die benötigte Reinheit und Stabilität erst in den 70er Jahren des vergangenen Jahrhunderts für erste Verbindungen erreicht.⁹ In den letzten Jahren, ermöglichten weitere Fortschritte es bereits organische Elektronik im industriellen Maßstab anzuwenden. Zu finden sind diese Materialien als organische Leuchtdioden in der Displaytechnologie.¹⁰ Vorteil der organischen Elektronik ist der vergleichsweise geringe Energieverbrauch bei der Herstellung, die Fülle an zugänglichen Molekülen und die damit einhergehende Vielfalt der potentiell zur Verfügung stehenden elektronischen Eigenschaften, sowie die zumeist gute Lösungsmittellöslichkeit.^{7,11}

Nanopartikel stehen aufgrund ihrer vielen außergewöhnlichen Eigenschaften im Fokus der Forschung. Ihre äußerst kleine Dimension verleiht ihnen Eigenschaften, die an Atome erinnern, worauf die häufig benutzte Bezeichnung *Quantenpunkt* anspielt.¹² Dieser sichtbare quantenmechanische Einfluss führt zu interessanten optischen und elektronischen Merkmalen, die einen möglichen Einsatz zum Beispiel als Sensormaterial, in photonischen Kristallen, in Solarzellen oder auch in Transistoren denkbar macht.¹³⁻²¹ Nanopartikel bieten eine Reihe von Vorteilen, wie die optische Stabilität, die Herstellung bei moderaten Temperaturen, die einfache Einstellbarkeit der optoelektronischen Eigenschaften aufgrund deren Abhängigkeit von der Partikelgröße und nicht zuletzt die Dispersionsfähigkeit in Lösungsmitteln.¹² Auch Nanopartikel finden seit kurzer Zeit industrielle Anwendung, es existieren bereits erste Quantenpunkt-Displays auf dem Markt.¹⁰

Eine Untergruppe der Nanopartikel sind die in dieser Arbeit benutzten kolloidalen Halbleiternanopartikel. Es handelt sich bei ihnen um nanoskalige Halbleiterkristalle, die mit einer organischen Ligandensphäre umschlossen sind. Die bisherige Forschung auf diesem Feld hat zumeist die Ligandensphäre als notwendige, jedoch im Bereich der elektronischen Anwendung eher lästige Eigenschaft betrachtet. So gibt es viele Arbeiten, die sich damit auseinandersetzen entweder möglichst kurze Moleküle zwischen den Partikeln zu belassen, oder sie ganz zu entfernen.²²⁻²⁴ Langfristiges Ziel unserer Forschung ist es hingegen, das Beste aus beiden Welten in

einem hybriden Material miteinander zu kombinieren und die Eigenschaften der im Material vorhandenen organischen Moleküle bewusst zur Materialoptimierung zu nutzen. Eine solche gekoppelte organische-anorganische Nanostruktur (COIN) besteht demnach aus Nanopartikeln, die mit organischen Molekülen in mesokristallinen Strukturen verbrückt sind.²⁵ Die Brückenfunktion der Moleküle beschränkt sich dabei nicht nur auf die Quervernetzung und strukturelle Stabilisierung der assemblierten Partikel, sondern soll auch zum Ladungstransport zwischen den einzelnen Partikeln beitragen.²⁶ Durch Maßschneidern des Partikeldurchmessers soll die Resonanz zwischen den Partikelenergieniveaus und den Molekülorbitalen optimiert werden.¹ In solch einem System ist es denkbar, dass Ladungsträgerzustände über ausgedehnte Abschnitte des Materials delokalisiert sind. Ein Transport über derartige Minibänder würde eine entscheidende Verbesserung der Transporteigenschaften mit sich bringen. Der von uns verfolgte Ansatz erlaubt es langkettige Moleküle einzusetzen und eröffnet neuartige Anwendungsmöglichkeiten, die auf dem Zusammenspiel zwischen Molekül und Partikel basieren. Denkbar sind unter anderem Anwendungen in Thermoelektrika, Sensoren oder optisch schaltbaren Materialien.²⁷

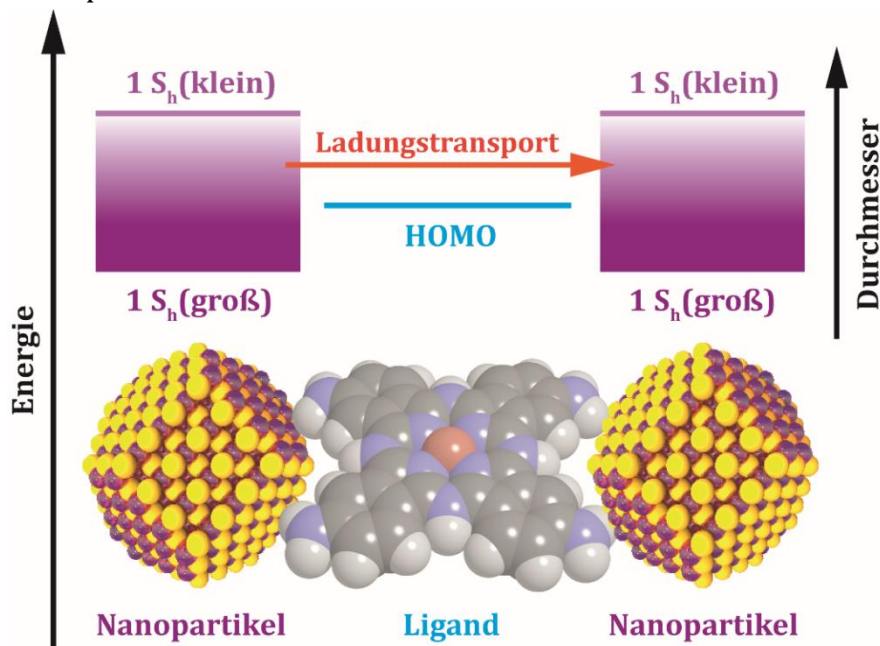


Abbildung 1 Schematische Darstellung der relevanten Energieniveaus eines COINs aus PbS-NCs und dem Cu-TAPc-Molekül. Durch Anpassen des Partikeldurchmessers kann die Lage der Energieniveaus angeglichen werden. Die Abbildung ist an die TOC-Abbildung von Ref. ²⁶ angelehnt.

In der vorliegenden Arbeit wird konkret die grundlegende Problematik des Ladungstransports in COIN-Materialien untersucht und durch Auswahl passender Moleküle optimiert. Für die nötigen Messungen müssen jedoch auch qualitativ hochwertige COINs hergestellt und neue Methoden zur Materialherstellung erforscht werden. Hierfür ist ein gutes Verständnis der strukturellen Eigenschaften, sowie des Herstellungsmechanismus notwendig. Deshalb ist sowohl die Erforschung dieser drei miteinander verknüpften Themenkomplexe, als auch die Herstellung erster funktionierender Beispielsysteme das Ziel der hier vorgestellten Forschungsarbeit.

Theorie

Quantenmechanische Grundlagen

Von besonderem Interesse für die Arbeit an gekoppelten Nanosystemen sind die Elektronenzustände im untersuchten Material. Die äußerst interessanten physikalischen Eigenschaften von Nanopartikeln allgemein, leiten sich aufgrund der sehr geringen Partikelgröße direkt aus der Quantenmechanik ab. So haben typische, in dieser Arbeit genutzte Nanopartikel einen Durchmesser zwischen 3 nm und 13 nm. Elektronische Eigenschaften solch kleiner Gebilde lassen sich nicht mehr durch klassische Methoden beschreiben, sondern weisen klare Quantisierungseffekte auf. Um dem Leser den Einstieg in die Materie zu erleichtern wird im Folgenden ein kurzer Überblick über die wichtigsten quantenmechanischen Grundlagen und Fragestellungen gegeben. Da es sich hierbei nur um eine sehr oberflächliche Betrachtung handelt, wird der an den Hintergründen interessierte Leser auf die sehr ausführliche Fachliteratur, auf der dieser Abschnitt basiert, verwiesen:²⁸⁻³⁰

- W. Göpel, C. Ziegler, *Einführung in die Materialwissenschaften. Physikalisch-chemische Grundlagen und Anwendungen*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **1996**
- H. Haken, H. C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie. Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen: mit 43 Tabellen und 133 Aufgaben*, 5. Aufl., Springer, Berlin [u.a.], **2006**
- J. M. Ziman, P. Rennert, *Prinzipien der Festkörpertheorie*, 2. Aufl., Deutsch, Thun [u.a.], **1999**

Das Modell des Teilchens im Kasten

Die auftretenden Effekte können anhand des, in **Abbildung 2** dargestellten Konzepts des *Teilchens im Kasten* veranschaulicht werden. Nehmen wir ein Partikel mit Durchmesser L als eindimensionalen Potentialkasten mit Nullpotential und die Partikelgrenzfläche als Potentialbarriere mit unendlichem Potential an. Teilchen die sich in diesem Kasten befinden, können ihn aufgrund der unendlich hohen Potentialwände nicht verlassen. Diese Teilchen besitzen aufgrund des Wellen-Teilchen-Dualismus ebenso die Eigenschaften einer Welle. Solch eine Welle kann jedoch nur bestimmte Formen innerhalb des Kastens annehmen, und zwar als stehende Welle mit je einer Knotenebene an jeder Potentialgrenze. Daraus folgt, dass im Potentialkasten nur Energie-Eigenfunktionen zulässig sind, für die L ein ganzzahliges Vielfaches der halben Wellenlänge ist. Es existieren demnach im Potentialkasten nur bestimmte, mit n durchnummerierte Eigenzustände. Quantisierung existiert zwar auch in makroskopischen Strukturen, jedoch tritt sie erst im Nanometer Maßstab messbar zutage. Die Eigenschaften solch eines Teilchens werden durch die Schrödinger-Gleichung beschrieben.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(x, t) = H\Psi(x, t) \quad (1)$$

mit $\Psi(x, t)$, der zeit- und ortsabhängigen Wellenfunktion des Teilchens und H , dem Hamiltonoperator. Für das vorgestellte, eindimensionale Problem ist die Ortsdarstellung des Hamiltonoperators:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x), \quad V(x) = \begin{cases} 0 & \forall (0 < x < L) \\ \infty & \forall (x < 0, x > L) \end{cases} \quad (2)$$

Stellt man nun um auf die zeitunabhängige Schrödingergleichung:

$$H\psi(x) = E\psi(x) \quad (3)$$

mit $\psi(x)$ der stationären Wellenfunktion, so lässt sich die Energie des Teilchens in Abhängigkeit der Randbedingungen des Systems bestimmen. Für unser Beispielsystem ist die Energie:

$$E_n = \frac{h^2}{8mL^2} n^2 \quad (4)$$

mit dem Planck'schen Wirkungsquantum $h = \hbar \pi/2$, der Quantenzahl $n = 1, 2, 3, \dots$, der Länge des Kastens L und seiner Masse m . Auf vergleichbare Weise lassen sich weitere Eigenschaften des Teilchens, wie zum Beispiel der Impuls und die Aufenthaltswahrscheinlichkeit, bestimmen.

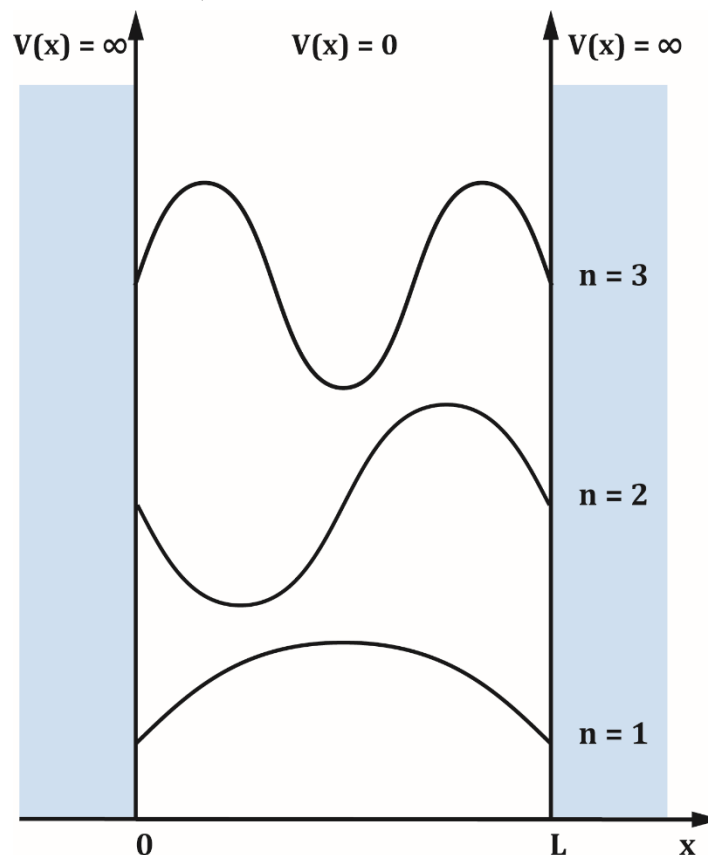


Abbildung 2 Schematische Darstellung des Teilchens im Kasten für die ersten drei Quantenzahlen n . Die Potentialbarrieren $V(x)$ für $x < 0$ und $x > L$ werden als unendlich hoch angenommen.

Theorie

Wird dem Teilchen nun zum Beispiel durch Bestrahlung Energie zugeführt, dann wird es in einen energetisch höher liegenden Zustand angeregt. Dies geschieht bei der Absorption von Licht. Ein so angeregtes Teilchen kann auch unter Energieabgabe in ein niedrigeres Energieniveau wechseln. Meist geschieht dies durch Abgabe eines Photons und wird Fluoreszenz genannt. Bei Anregungs- und Relaxationsprozessen muss beachtet werden, dass Fermionen (also Teilchen mit einem halbzahligen Spin) sich nicht alle Quantenzahlen mit einem anderen Fermion teilen dürfen. Dieses physikalische Gesetz wird *Pauli-Prinzip* genannt. Die in unserem Kasten vorhandenen Teilchen füllen also die Energieniveaus vom energetisch am niedrigsten gelegenen nach und nach auf. Die Energie des Teilchens mit der höchsten Energie wird Fermi-Energie (E_F) genannt. Für chemische Fragestellungen, handelt es sich bei den Teilchen zumeist um Elektronen, die sich in einem Atom oder Molekül befinden.

Dreidimensionale kristalline Festkörper

Betrachten wir ausgedehnte Systeme, wie Halbleiterkristalle, so muss das Modell angepasst und erweitert werden. In einem kristallinen System kann der räumliche Potentialverlauf aufgrund der Kristallsymmetrie als periodisches Potential $V(\vec{r})$ modelliert werden:

$$V(\vec{r}) = V(\vec{r} + \vec{l}) \quad (5)$$

Die Periode \vec{l} entspricht hierbei dem Translationsvektor des Kristallgitters. Eine allgemeine Form für die Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung eines Elektrons in solch einem periodischen Potential ist die Bloch-Wellenfunktion:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} \cdot u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (6)$$

mit \vec{k} einem beliebigen, Wellenvektor genannten Vektor und $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ einer von \vec{k} abhängigen periodischen Funktion mit Periode \vec{l} . Sehr vereinfacht gesagt, lassen sich aus der Kombination der möglichen Wellenfunktionen die resultierenden Zustände in Abhängigkeit der Energie und des Wellenvektors bestimmen. Stellt man dies in einem Diagramm dar, so erhält man die in **Abbildung 3** dargestellten, kontinuierlichen Kurven. Aufgrund ihrer Form, werden die kombinierten Energiezustände Bänder genannt, aus deren Verlauf sich viel über die Eigenschaften des Materials lernen lässt.

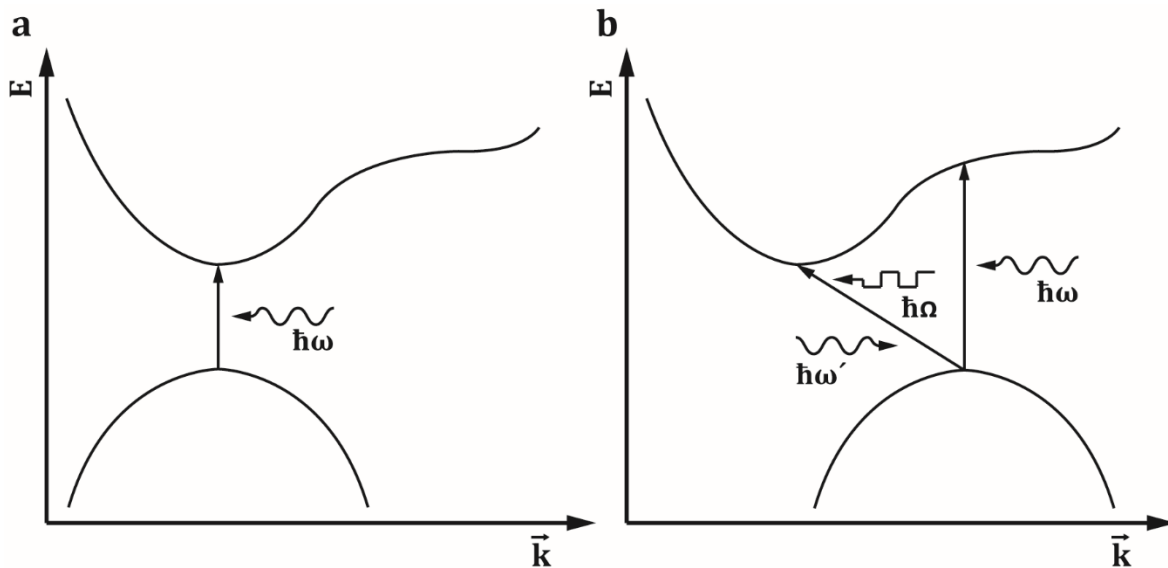


Abbildung 3 Schematische Darstellung eines **a)** direkten Halbleiters, sowie eines **b)** indirekten Halbleiters. $\hbar\omega$ ist die Energie eines absorbierten Photons und $\hbar\Omega$ ist die Energie eines Phonons.

Betrachten wir einen Kristall mit Halbleitercharakter, so ist das unter E_F liegende Valenzband im Grundzustand vollständig mit Elektronen gefüllt. Das energetisch über E_F liegende Leitungsband ist hingegen komplett leer. Leitungsband und Valenzband sind durch die sogenannte *Bandlücke* getrennt, die maßgeblich für die optischen Eigenschaften des Halbleiters verantwortlich ist. E_F liegt also für $T = 0$ K bei einem Halbleiter in der Lücke zwischen Valenz- und Leitungsband. Durch optische oder thermische Anregung können Elektronen aus dem Valenzband in das Leitungsband überführt werden (Leitungselektronen). Bei diesem Prozess werden im Valenzband Defektelektronen, auch *Löcher* genannt, erzeugt. Zusammen bilden beide Ladungsträger ein *Exziton* genanntes Quasiteilchen.

Es gibt zwei Arten von Halbleitern, direkte und indirekte Halbleiter. Bei einem direkten Halbleiter liegt der energetisch höchste Zustand des Valenzbands beim gleichen Wellenvektor wie der energetisch niedrigste Zustand des Leitungsbandes. Wie in **Abbildung 3 a)** dargestellt, reicht die Absorption eines Photons $\hbar\omega$ aus um einen Übergang vom Valenz- in das Leitungsband hervorzurufen. Bei einem indirekten Halbleiter sind die Bänder gegen \vec{k} zueinander verschoben. Für einen Übergang wird also zusätzliche Energie benötigt. Dies kann entweder durch die Absorption eines Photons höherer Energie oder durch die Energie der Gitterschwingung (Phononen) $\hbar\Omega$ erreicht werden. Löcher und Leitungselektronen können aber auch unabhängig voneinander durch Dotierung erzeugt werden. Sehr hoch dotierte Halbleiter verlieren dabei nach und nach ihren Halbleitercharakter und werden immer metallischer.

Ein Elektron mit Wellenvektor \vec{k}_1 ist nicht zu unterscheiden von einem Elektron mit Wellenvektor $\vec{k}_2 = \vec{k}_1 + \vec{l}$. Bei der Periode \vec{l} des Kristallgitters handelt es sich um nichts anderes als um den reziproken Wert des Abstands zum nächsten Nachbarn. Zum Beschreiben eines dreidimensionalen Kristallgitters, muss die Wellenfunktion also nur

in der ersten *Brillouin-Zone* des Kristallgitters beschrieben werden. Die Brillouin-Zone ist die Darstellung der *Wigner-Seitz-Zelle*, also der kleinsten primitiven Zelle eines Kristallgitters, im reziproken Raum. **Abbildung 4** zeigt die Brillouin-Zone des für diese Arbeit wichtigen PbS-fcc-Gitters. Die in der Literatur übliche Darstellung der Bandstruktur folgt den charakteristischen Symmetriepunkten der ersten Brillouin-Zone des Materials. **Abbildung 5** zeigt die berechnete Bandstruktur von PbS und die daraus abgeleitete Zustandsdichte (DOS).³¹ Bei PbS handelt es sich also um einen direkten Halbleiter.

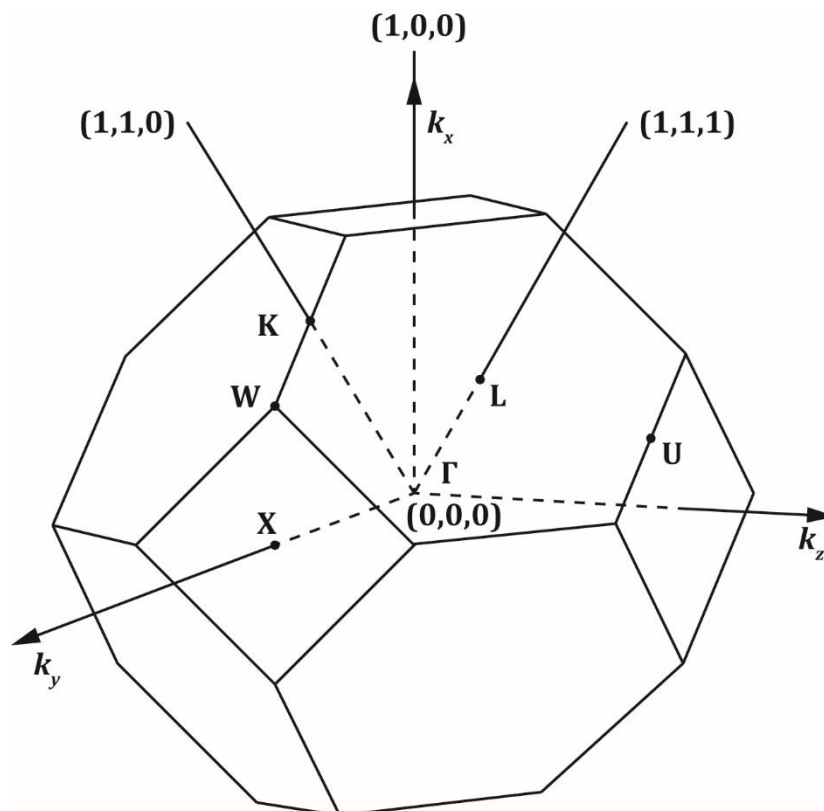


Abbildung 4 Brillouin-Zone des PbS fcc-Gitters, mit den wichtigsten kristallographischen Achsen und Symmetriepunkten.

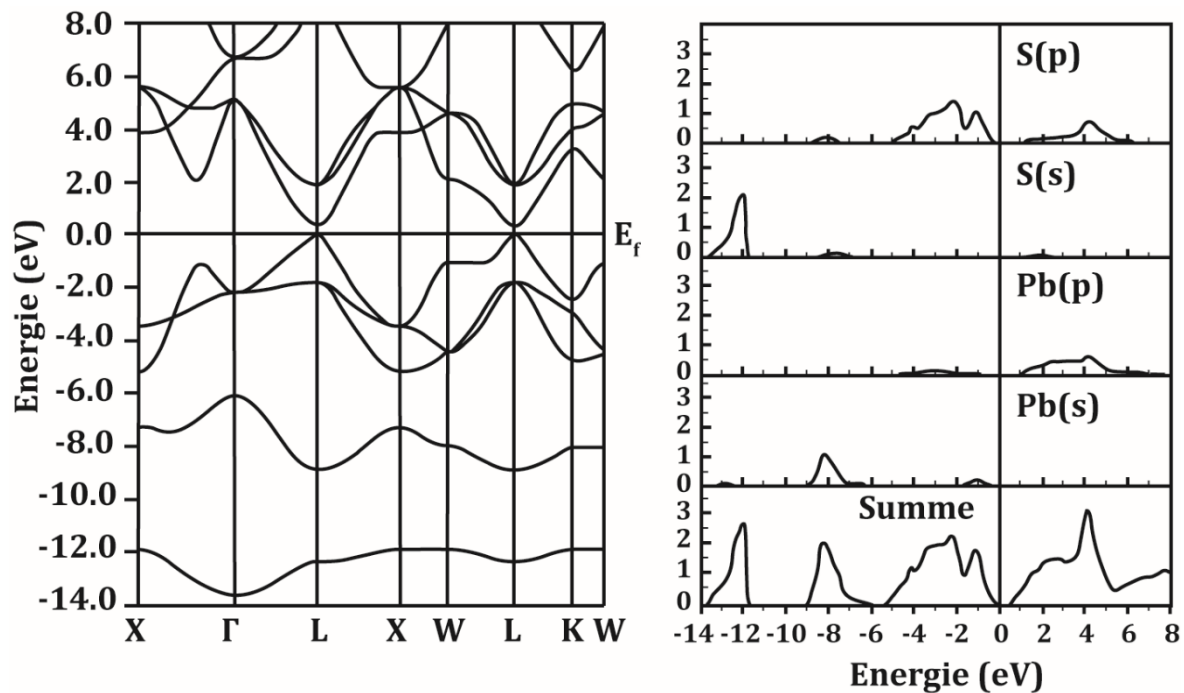


Abbildung 5 a) Berechnete Bandstruktur von PbS entlang der Symmetriepunkte des PbS fcc-Gitters. und **b)** dazugehörige berechnete Zustandsdichte. Die Abbildung ist aus der Arbeit von Heda et al. übernommen und angepasst worden.³¹

Quantenmechanische Eigenschaften von Nanopartikeln

Bislang haben wir nur makroskopische Halbleiterkristalle, sogenannte *Bulkhalbleiter*, bestehend aus vielen Milliarden Atomen betrachtet. Nanopartikel bestehen nur aus einigen hundert bis tausend Atomen und haben eine Ausdehnung im niedrigen Nanometerbereich (ca. 2-20 nm).³² Dieser Größenunterschied beeinflusst die Eigenschaften solcher Nanopartikel. So wird das Oberflächen/Volumen-Verhältnis immer größer, je kleiner der betrachtete Festkörper ist und führt zu einer deutlich erhöhten Oberflächenenergie und Reaktivität. Je nach Material kann diese sogar so groß werden, dass sich Nanopartikel bei Kontakt mit Luftsauerstoff spontan entzünden. Diese räumliche Begrenzung ist der Grund für sogenanntes „*quantum confinement*“, zu Deutsch *Quantenbeschränkung*. Dieses Verhalten tritt auf, wenn der Partikeldurchmesser kleiner als der Bohr'sche Radius der Exzitonen im Nanokristall ist. Dabei verhält sich der Nanokristall ähnlich dem zuvor beschriebenen Modell des Teilchens im Kasten. Die elektronische Wellenfunktion des Partikels ist also im Vergleich zum Bulkmaterial räumlich stark eingeschränkt. Eine solche Einschränkung lässt die kontinuierlichen Energiebänder des Bulkmaterials in diskrete atomähnliche Energiezustände aufspalten. Es entsteht ein Zustand, der sich zwischen dem räumlich ausgedehnten Kristall mit seiner Bandstruktur und dem Molekül mit seinen Molekülorbitalen befindet. Aufgrund dieser Eigenschaften werden Nanopartikel auch Quantenpunkte genannt.

Die Energie der Bandlücke $E_{g,NC}$ eines Nanokristalls kann als die Summe aus der Bulk-Bandlückenenergie $E_{g,bulk}$ und der Energie der Quantenbeschränkung E_B

Theorie

berechnet werden. Zusätzlich müssen noch die Coulombeffekte aus der Wechselwirkung zwischen Elektronen und Löchern im Partikel berücksichtigt werden.^{33,34}

$$E_{g,NC} = E_{g,bulk} + \frac{\hbar^2\pi}{2m_{eh}r^2} - \frac{1,765e^2}{\epsilon_{\infty}r} \quad (7)$$

mit m_{eh} der reduzierten Elektron-Loch-Masse, e der Elementarladung, ϵ_{∞} der Dielektrizitätskonstante bei hohen Frequenzen und r dem Partikelradius. E_B steigt also bei abnehmender Partikelgröße mit $1/r^2$. Wir erwarten daher die Bandlücke von PbS-Nanopartikeln bei einer größeren Energie als den 0,41 eV des Bulkmaterials. Tatsächlich haben PbS-Nanopartikel je nach Größe einen ersten exzitonischen Übergang im nahen Infrarotbereich zwischen 0,7 eV und 2,1 eV.³⁴ Die berechnete Zustandsdichte eines Nanopartikels ist in **Abbildung 6** wiedergegeben. Der Verlauf ähnelt dem des makroskopischen Kristalls, jedoch ist die Bandlücke erwartungsgemäß etwas breiter.

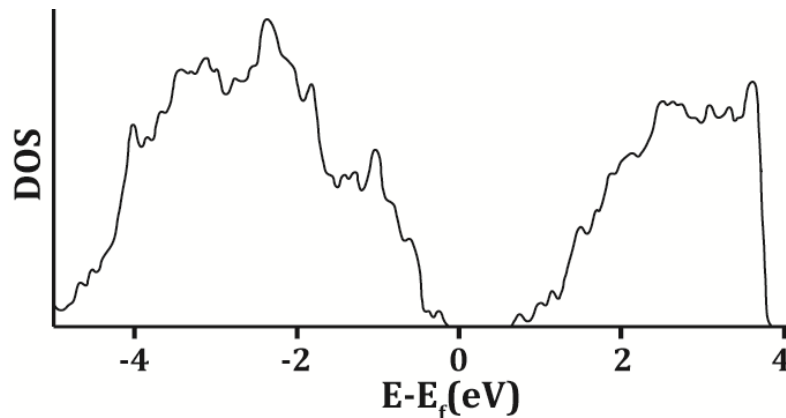


Abbildung 6 Berechnete energieabhängige Zustandsdichte für einen PbS Nanokristall. Die Abbildung ist aus der Arbeit von Zhrebetskyy et al. übernommen.³⁵

Zwar verhält sich ein Nanopartikel ähnlich dem Teilchen im Kasten, jedoch ist die Potentialbarriere naturgemäß nicht unendlich hoch, sondern nimmt einen finiten Wert an, der nicht zuletzt von der chemischen Umgebung des Partikels abhängt. Nun zwingen solche endlichen Potentialwände die Wellenfunktion nicht vollständig in das Potentialminimum. Vielmehr ragt die Wellenfunktion je nach Barrierenhöhe über die Potentialgrenze hinaus. Für unsere Nanopartikel bedeutet das, dass die elektronische Wellenfunktion von räumlich nahen Partikeln miteinander koppeln können, nicht unähnlich den Atomen in einem Festkörper. Diese Wechselwirkung sollte Ladungstransport zwischen Partikeln ermöglichen und steht daher im Fokus der Forschung.

Ladungstransport

Im folgenden Abschnitt soll ein Überblick über den Ladungstransport in gekoppelten Nanosystemen gegeben werden. Zunächst werden wir den Ladungstransport ganz allgemein betrachten und einen Blick auf die Auswirkung von Fallenzuständen werfen. Im Anschluss werden mit dem Bandtransport und dem Hüpftransport zwei grundlegende Mechanismen vorgestellt.

In einem hochgeordneten kristallinen Material sind die Ladungsträger wie zuvor beschrieben sehr stark delokalisiert und liegen als freie Ladungsträger vor. Der Transport freier Ladungsträger kann über die kinetische Formel der Leitfähigkeit beschrieben werden:

$$\sigma = n |e| \mu \quad (8)$$

Mit n der Ladungsträgerdichte und μ der Beweglichkeit der Ladungsträger und e der Elementarladung. Allgemeiner ausgedrückt tragen Elektronen und Löcher getrennt zum Strom bei. Daraus folgt:

$$\sigma = n_e |e| \mu_e + n_h |e| \mu_h \quad (9)$$

Ladungsträgertransport kann als ein Ungleichgewicht der natürlichen thermischen Bewegung der Ladungsträger im Material durch Anlegen eines elektrischen Feldes modelliert werden. So bewegen sich die Ladungsträger im unbeeinflussten System statistisch in alle Richtungen gleichermaßen, sodass im Schnitt kein Ladungstransport stattfindet. Legt man nun eine Spannung an, so verschiebt sich dieses Gleichgewicht zugunsten einer definierten Richtung und es entsteht ein kontinuierlicher Ladungsträgerfluss. Betrachtet man die Ohm'sche Regel näher, so bemerkt man, dass sie das zweite Newton'sche Gesetz bricht. Ein Ladungsträger müsste durch das angelegte Feld kontinuierlich beschleunigt werden und der Strom bei gleichbleibender Ladungsträgerdichte daher kontinuierlich steigen. Das dies nicht der Fall ist, liegt an der nur kurzen freien Weglänge der Ladungsträger, die in kurzen Intervallen immer wieder an Störstellen gestreut werden. Diese Störstellenzahl nimmt bei steigender Temperatur durch die stärkere Gittervibration zu. Mit steigender Temperatur sinkt daher bei gleichbleibender Ladungsträgeranzahl die Leitfähigkeit.

Störstellen können (besonders in Nanopartikeln) vielfältige Ursachen haben. In Bulkmaterialien werden Störstellen vorwiegend durch Domänengrenzen im Kristall oder durch Verunreinigungen hervorgerufen. Bei Nanopartikeln kommen noch Oberflächenzustände hinzu, die ja wie zuvor bereits erwähnt, aufgrund des kleinen Oberfläche-Volumen-Verhältnisses einen großen Einfluss auf die Partikeleigenschaften haben.³⁶ Störstellen müssen dabei nicht nur als Streustellen wirken, sondern können ebenfalls zusätzliche Ladungsträger bereitstellen. Dieses sogenannte Dotieren wird in der Halbleitertechnik benutzt, um die Anzahl freier Ladungsträger in einem Halbleitermaterial künstlich zu erhöhen. Bei Nanopartikeln geht eine Dotierung meist aus dem Erzeugen oder Passivieren von Oberflächenzuständen durch vorhandene oder fehlende Ligandenmoleküle und/oder

Verunreinigungen hervor.³⁷ Natürlich sind zusätzlich ebenso Defekte im Kristallgefüge selbst denkbar.³⁸ Solche Abweichungen vom idealen Bild eines kristallinen Festkörpers erzeugen Interbandzustände, die auch als Fallenzustände bezeichnet werden (siehe **Abbildung 7**).

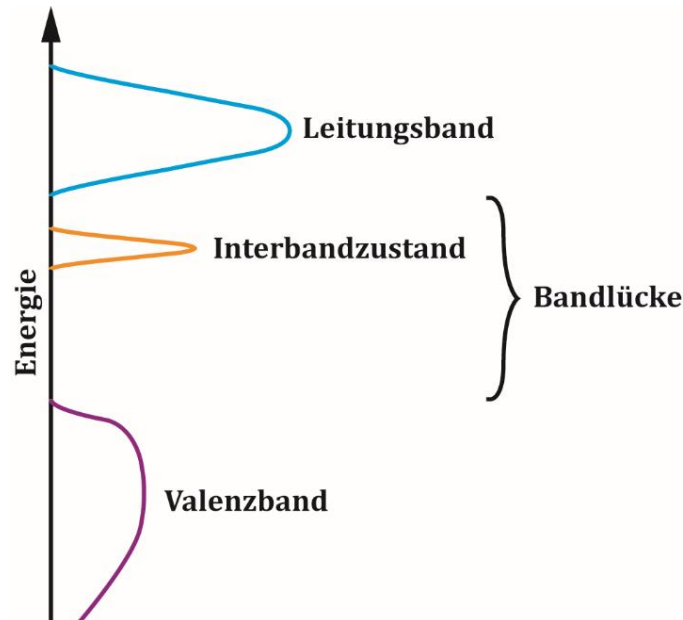


Abbildung 7 Schematische Darstellung der energieabhängigen Zustandsdichte eines Halbleiters mit Interbandzuständen. Für dieses Beispiel werden die Interbandzustände nahe des Leitungsbands angenommen. Grundsätzlich können Interbandzustände jedoch überall in der Bandlücke auftreten.

Fallenzustände beeinflussen den Ladungstransport in Halbleitermaterialien, indem sie sogenannte „trapping“-Prozesse (im Folgenden als Trappingprozess geschrieben) hervorrufen. Bei einem Trappingprozess wird der Ladungsträger durch einen Fallenzustand abgefangen und kann erst durch Energieaufnahme diesen wieder verlassen. Je nach Tiefe, also Entfernung zum leitenden Energieniveau, spricht man von tiefen oder flachen Fallenzuständen. Bei einem tiefen Fallenzustand muss demnach mehr Energie aufgewendet werden, um den Ladungsträger zu befreien. Eine Übersicht über mögliche Trappingprozesse und Fallenzustände liefert **Abbildung 8**.

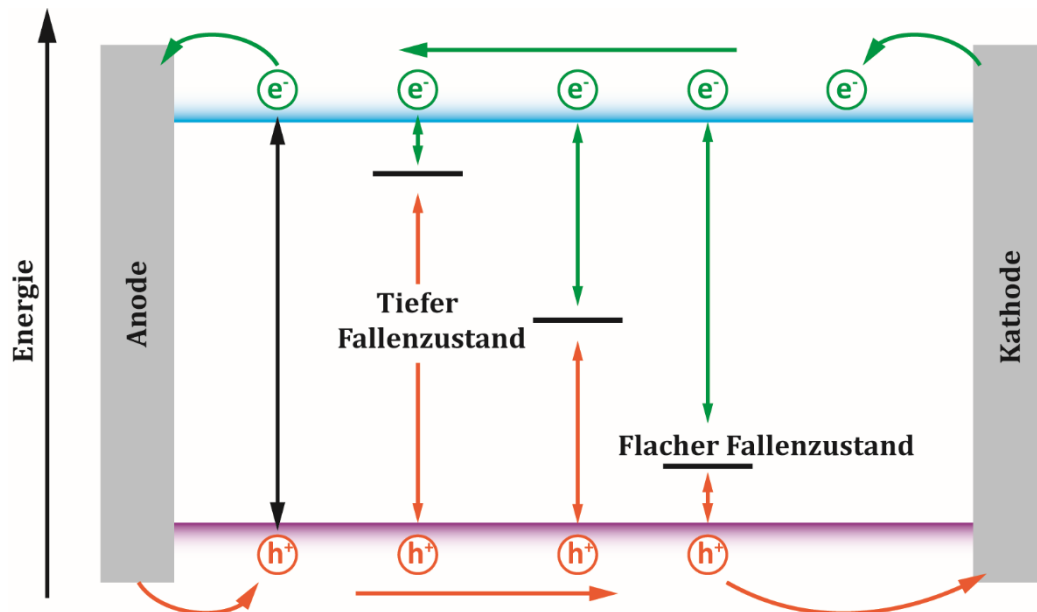


Abbildung 8 Schematische Darstellung möglicher Trappingprozesse in einem Halbleiter. Löcher (h^+) und Elektronen (e^-) werden aus der Anode, beziehungsweise der Kathode, in das Material injiziert. Elektronen wandern im blau dargestellten Leitungsband, während Löcher im rot dargestellten Valenzband verbleiben.

Für die in dieser Arbeit untersuchten Nanopartikelfilme existiert aufgrund ihrer Komplexität noch keine allgemeingültige Theorie zum Ladungstransport. Beim Ladungstransport durch Nanopartikelfilme müssen vielerlei Parameter beachtet werden. So beeinflussen unter anderem die Länge und chemische Natur der Liganden, der Partikelabstand und die Ordnung der Partikel im Film den Ladungstransport. Im Folgenden gebe ich einen kurzen Überblick über unterschiedliche mögliche Transportmechanismen.

Bandähnlicher Transport

Der „heilige Gral“ der Transportmechanismen ist sicherlich der *bandähnliche Transport* über delokalisierte Zustände, verspricht er doch eine hohe Ladungsträgerbeweglichkeit, die für optoelektronische Anwendungen hochinteressant ist.^{39,40} Solch ein Transport kann stattfinden, sofern die Kopplung der Energiezustände einzelner Nanopartikel untereinander hoch ist. Die Grundidee ähnelt dem zuvor erwähnten Modell über Bloch-Wellenfunktionen delocalisierter Elektronenwellenfunktionen. In diesem Modell nehmen die Nanopartikel den Platz der Atome im Kristallgitter ein. Da die Wellenfunktion der Ladungsträger nicht nur auf die einzelnen Nanopartikel beschränkt ist, sondern auch über deren räumliche Grenze hinausragt, können sie mit der elektronischen Wellenfunktion eines benachbarten Partikels überlappen. Je näher die Partikel zueinander sind, desto höher wird das Austauschintegral zwischen den elektronischen Wellenfunktionen und das Material geht nach und nach von einem schwach gekoppelten in ein stark gekoppeltes Regime über. Dies geschieht freilich nur sofern die Zustandsenergie sehr ähnlich oder besser noch identisch ist. Aufgrund des Partikelgrößeneffekts auf die Lage der

Energieniveaus, ist eine möglichst kleine Größenverteilung vorausgesetzt. Je höher die resultierende Kopplung ist, desto stärker sind die Elektronen delokalisiert.

Doch nicht nur die räumliche Nähe spielt eine wichtige Rolle. Etwaige Störstellen, wie Domänengrenzen im mesokristallinen Gefüge oder die vielfach an Partikeloberflächen vorhandenen Fallenzustände brechen die benötigte räumliche und energetische Ordnung, und wirken als Streuzentren für die sich bewegenden Elektronen. Eine Delokalisierung ist dann nur noch innerhalb der Domäne in der Form von sogenannten Minibändern denkbar. Des Weiteren hat die energetische Barrierenhöhe zwischen den Partikeln einen großen Einfluss auf die Delokalisierung. Je kleiner die Barriere, desto größer ist der Überlapp. Es ist also denkbar, einen größeren Interpartikelabstand durch das Herabsetzen der Interpartikelbarriere auszugleichen.

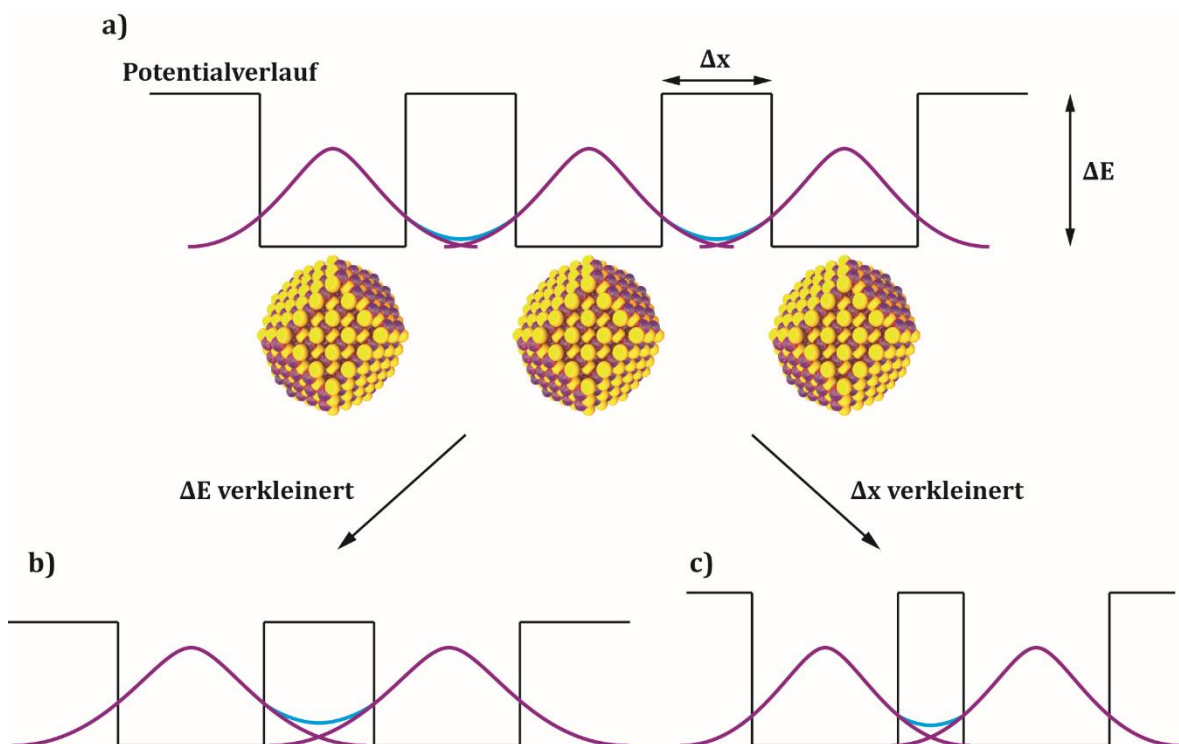


Abbildung 9 a) Delokalisierung der elektronischen Wellenfunktion in einer Regelmäßigen Anordnung perfekt einförmiger Nanopartikel. Die Wellenfunktion der einzelnen Partikel ist in lila dargestellt. Das Ergebnis der Kopplung zweier überlappender Wellenfunktionen ist in türkis dargestellt. Der Potentialverlauf wird durch den Partikelabstand Δx und die Höhe der Potentialbarriere ΔE beeinflusst. Die Kopplung kann durch verkleinern von **b)** ΔE und **c)** Δx vergrößert werden.

Hüpftransport

Wie schon erwähnt sind Nanopartikelmaterialien anfällig für strukturelle und energetische Unordnung und entsprechen im Allgemeinen nicht dem idealisierten Bild, eines perfekten Bandtransportes. Eine Reihe an Theorien beschäftigt sich daher mit dem Transport in solch stärker elektronisch lokalisierten Strukturen.²¹ Gemein haben diese Modelle den Ansatz des Ladungstransports als *Tunnel-* oder *Hüpfereignis*.

Eine Grundlage zum Erklären von Diffusionsprozessen in ungeordneten Systemen hat 1958 Philip Warren Anderson gelegt.⁴¹ Bei der Anderson-Lokalisierung hüpfen die Ladungsträger von einem Gitterplatz zum nächsten. Beim absoluten Temperaturnullpunkt wird der Übergang zu einem Isolator erwartet. Auf dieser Idee aufbauend kann der Transport als thermisch angeregter Hüpftransport modelliert werden. Der Hüpfprozess wird dabei durch Energieübertragung von Phononen auf den Ladungsträger ermöglicht. Daraus folgt, dass die Hüpfwahrscheinlichkeit und damit ebenfalls die Leitfähigkeit mit der Temperatur steigen muss. Der spezifische Widerstand ρ folgt dem Arrhenius-Gesetz:

$$\ln \rho \propto \frac{\varepsilon_c}{k_B T} \quad (10)$$

mit ε_c der Coulomb-Energie der durch den Hüpfprozess geladenen Partikel, k_B der Boltzmann-Konstante und T der Temperatur. In reellen Partikelfilmen sind noch weitere Temperaturabhängigkeiten möglich. Das Modell des „*Mott variable range hopping*“ (Mott-VRH) beschreibt den Ladungstransport in Systemen mit sehr stark lokalisierten Zuständen.^{42,43} Der Ladungstransport ist auch hier thermisch angeregt und hängt vom Energieversatz ΔE der beteiligten Zustände und von deren räumlicher Entfernung r ab. Je kleiner ΔE und r sind, desto größer ist die Hüpfwahrscheinlichkeit. Sofern der Hüpftransport maßgeblich zwischen benachbarten Zentren stattfindet, nimmt die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit folgende Form an:²¹

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right) \quad (11)$$

mit $T_0 = e^2/\varepsilon_m a$, wobei a die Lokalisierungslänge und ε_m die Dielektrizitätskonstante des Materials ist. Steigt die Anzahl der Hüpfereignisse zwischen weiter entfernten Zentren, muss die Formel angepasst werden:²¹

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}}\right] \quad (12)$$

Beim „*Efros-Shklovskii variable range hopping*“ (ES-VRH) wird angenommen, dass die Lokalisierungslänge deutlich kleiner als die Hüpfzentrendistanz ist und der Überlapp der Wellenfunktionen vernachlässigt werden kann.⁴⁴ Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit für ES-VRH entspricht:

$$\sigma(T) \propto \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{2}}\right] \quad (13)$$

Für die Anwendung in nanokristallinen Materialien kann auch der Transport über „*small polaron hopping*“ im *Holstein-Modell* sein.^{45,46} Dieses Modell wird bereits erfolgreich zum Beschreiben organischer Elektronik eingesetzt.⁴⁷ Hier muss die Elektron-Phonon-Wechselwirkung im Material größer als die elektronische Kopplung der Nanopartikel untereinander sein. In solch einem System entstehen kleine

Polaronen. Ein kleines Polaron ist ein Quasiteilchen, das aus der starken Wechselwirkung zwischen einem Elektron und Phononen entsteht und dessen Radius gegenüber der Gitterkonstante des Materials klein ist. Die Kopplung zwischen den benachbarten Nanopartikeln wirkt als Störung, die ein Hüpfen der kleinen Polaronen zwischen den Partikeln ermöglicht. Interessanterweise ist hier die Temperaturabhängigkeit genau umgekehrt zu dem, was wir aus dem thermisch unterstützten Hüpfprozess kennen. Die Ladungsträgerbeweglichkeit nimmt mit steigender Temperatur ab.^{25,48}

Durch einen der beschriebenen Hüpfprozesse, ändert sich nun zwangsläufig die Ladungsenergie der beteiligten Partikel. Das Ausmaß dieser Ladungsenergie E_c beeinflusst die Hüpfwahrscheinlichkeit.^{21,49}

$$E_c = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m r} \quad (14)$$

Mit e der Elementarladung, ϵ_0 der Dielektrizitätskonstante im Vakuum, ϵ_m der Dielektrizitätskonstante des Materials und r dem Partikeldurchmesser. Bei schlechter Kopplung zwischen den Partikeln erzeugt diese Aufladung eine Coulomb-Energielücke $E \approx 2E_c$, die den Ladungstransport bei niedrigen Spannungen in einem *Coulomb-Blockade* genannten Prozess unterdrückt.^{49,50} Wird eine genügend hohe Spannung angelegt, kann die Blockade überwunden werden.

Tunneltransport

Im Gegensatz zum temperaturabhängigen Hüpftransport ist der Ladungstransport über *Tunnelprozesse* temperaturunabhängig.²¹ Für gekoppelte Nanopartikel kann ein Transferintegral $\beta = \hbar \Gamma$ definiert werden. Gilt $\beta < E_c$, so ist die Übergangsrates nur sehr klein und der Transport geschieht über sequentielles Tunneln. Für $\beta > E_c$ hingegen, ist die Übergangswahrscheinlichkeit hoch.⁴⁹ \hbar ist das Planck'sche Wirkungsquantum und Γ die Tunnelrate zwischen zwei Partikeln:^{50,51}

$$\Gamma \approx \exp\left(-2 \sqrt{\frac{2m^* \Delta E}{\hbar^2}} \Delta x\right) \quad (15)$$

mit m^* der effektiven Ladungsträgermasse, ΔE der Tunnelbarrierenhöhe und Δx der Tunnelbarrierenweite, also dem Partikelabstand. Aus Formel (15) ist ersichtlich, dass die Wahrscheinlichkeit eines Tunnelprozesses exponentiell mit abnehmendem Partikelabstand ansteigt. Einen wichtigen, wenn auch etwas kleineren Einfluss hat der in ΔE implizierte Versatz der beteiligten Partikelenergieniveaus. Solch ein Versatz kann durch die Größenabweichung der Nanopartikel hervorgerufen werden. ΔE beinhaltet ebenfalls den Einfluss des interpartikulären Mediums. Der Ladungsträgerprozess kann also nicht nur durch Verkürzen des Partikelabstands, sondern auch mit konjugierenden Molekülen verbessert werden.^{37,52} Genau diesen Ansatz möchten wir in dieser Arbeit mit gekoppelten organischen-anorganischen Nanostrukturen (COINs) verfolgen.

Gekoppelte organische-anorganische Nanostrukturen (COINs)

Verbindet man Nanopartikel einer bestimmten Größe untereinander mit Molekülen, deren HOMO (LUMO) die gleiche absolute Energie hat wie des Partikels $1S_h(1S_e)$ -Zustand, so könnten besagte Zustände theoretisch miteinander in Resonanz treten.²⁵ Dies könnte im besten Fall zu energiespezifischen Minibändern und einer Delokalisierung der Ladungsträger über mehrere Partikel führen.⁵³ Die Folge wäre eine hohe Beweglichkeit der freien Löcher (Elektronen). Bei diesem Konzept spielen die verbrückenden Moleküle also nicht nur eine relativ untergeordnete strukturelle Rolle als Platzhalter, sondern nehmen aktiv am Ladungstransport teil. Sie wirken tatsächlich als Ladungsträgerbrücken. Hierfür muss selbstverständlich die Größenverteilung der Partikel minimiert und die mesokristalline Ordnung maximiert werden um die Anzahl der Streuzentren zu reduzieren. Besonders praktisch für COINs ist die Einstellbarkeit der Partikelzustände über die Partikelgröße, die einerseits die Anzahl der infrage kommenden Moleküle erhöht und es andererseits ermöglicht, die Resonanz innerhalb eines spezifischen Systems noch genauer zu optimieren.

Passende Moleküle können zum Beispiel über quantenchemische Berechnungen oder aufgrund ihrer gemessenen physikalischen Eigenschaften gefunden werden. Organische Halbleitermoleküle und ihre Derivate bilden aufgrund ihrer Größe, ihrer einfachen Handhabung und der bereits guten Erfahrungen im Einsatz für die rein organische Elektronik einen besonders guten Pool möglicher Kandidaten. In dieser Arbeit wurden Derivate des Tetrathiafulvalen-Moleküls, des Metall-Phthalocyanins und des Terthiophens benutzt. Bereits diese kleine Testreihe liefert Materialien unterschiedlichster Eigenschaften und veranschaulicht die Versatilität der COINs.

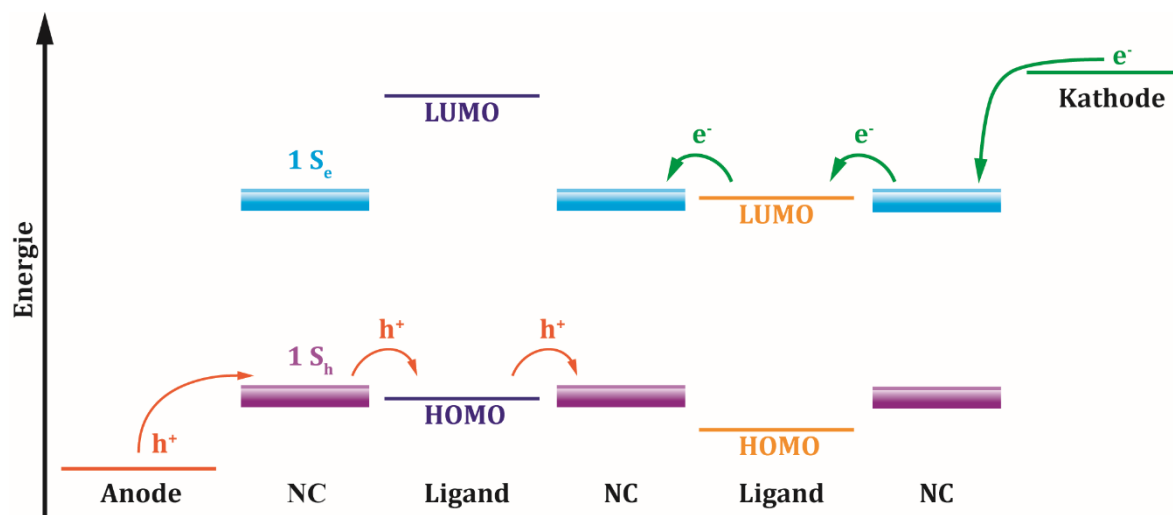


Abbildung 10 Schematische Darstellung eines möglichen Mechanismus für Loch- und Elektronentransport in einem Nanopartikelmaterial mit zwei unterschiedlichen Ligandenmolekülen. Die Abbildung ist angelehnt an Abbildung 12 aus Ref. ²⁵.

COINs liefern also vielseitige Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften. Zum Beispiel als Schichtstruktur mit einer lochleitenden und einer elektronenleitenden

Schicht (siehe **Abbildung 10**). Denkbare Einsatzgebiete solcher Schichtstrukturen sind Solarzellen oder Dioden. In Solarzellen kann die räumliche Separierung des Loch- und Elektronentransports die Exzitonrekombination reduzieren und für bessere Quantenausbeuten sorgen. Durch zielgerichtetes Ansteuern der organischen Moleküle ist es auch denkbar, optisch schaltbare Bauteile herzustellen. So könnte zum Beispiel das verbrückende Molekül, unter anderem durch Bestrahlung mit einem Laser, entweder in einen besser leitenden oder aber einen nichtleitenden Zustand überführt werden. Das COIN-Material wäre als optisch aktivierter Schalter oder als Photodetektor einsetzbar. Reagiert das Material auf Fremdatome oder Moleküle, ist auch ein Einsatz in der Gassensorik vorstellbar.

Ein konkreter Nachweis der postulierten Eigenschaften ist jedoch ein komplexes Unterfangen und fußt auf einer Vielzahl kleiner Schritte. Einen ersten Schritt haben wir durch die Untersuchung der Abhängigkeit von Ladungsträgerbeweglichkeit und Partikelgröße für das System aus Blei(II)-Sulfid-Partikel und Dicarboxy-Tetrathiafulvalen (PbS/TTFDA) in Kapitel A gemacht. Die Idee hierbei ist, dass der Nachweis einer solchen Abhängigkeit unter Berücksichtigung der beteiligten Energieniveaus ein starkes Indiz für den Einfluss delocalisierter Zustände auf den Ladungstransport ist. Ein weiterer Schritt erfolgt durch den in Kapitel F präsentierten Nachweis eines effizienten Elektronentransports für das gleiche Partikelsystem. Der Unterschied basiert hier auf dem Einsatz eines anderen, auf Terthiophen basierenden, verbrückenden Moleküls. So ist das PbS/TTFDA System aus Kapitel A nur lochleitend, während bei dem in Kapitel F untersuchten PbS/T3DSH-System Elektronen die Majoritätsladungsträger sind. Es ist also tatsächlich möglich, alleine durch das Verwenden verschiedener Ligandenmoleküle die Art des Ladungstransports einzustellen.

Für den Erfolg der COINs ist auch eine gute Kontrolle der Ordnung im mesokristallinen Gefüge der Nanostruktur von größter Bedeutung. Wie zuvor gesehen, beeinträchtigt jede Störstelle den Ladungstransport und ist den gewünschten Materialeigenschaften nicht zuträglich. Ziel ist es, einen Weg zu finden hoch geordnete Strukturen zuverlässig und reproduzierbar herzustellen. Das Lösen dieser Fragestellung ist ein wichtiges Anliegen der gegenwärtigen Forschung im Feld der Nanokristalle und ein zentraler Bestandteil dieser Arbeit. Die in Kapitel B und D vorgestellten Untersuchungen helfen ein besseres Verständnis für die strukturellen Voraussetzungen in COINs zu bekommen und ermöglichen, es im Zusammenspiel mit den in Kapitel B und E untersuchten Entstehungsmechanismen, die Filmherstellung zu optimieren.

Feldeffekt-Transistoren

Eine besonders wichtige Materialeigenschaft ist daher die Ladungsträgerbeweglichkeit. Sie ist zum Beispiel für Materialien in der Solartechnik von großer Bedeutung, da sie maßgeblich die Effizienz der Ladungstrennung der

erzeugten Exzitonen beeinflusst.²¹ Je höher die Beweglichkeit, desto kleiner ist die Rekombinationswahrscheinlichkeit. Es existieren unterschiedliche Messmethoden für die Ladungsträgerbeweglichkeit μ . Zum Beispiel kann μ spektroskopisch über die Terahertzspektroskopie bestimmt werden oder elektrisch über den Hall-Effekt.⁵⁴⁻⁵⁶ Wir haben uns dazu entschieden, die vom Aufwand her einfache und dennoch zuverlässige Methode des Feldeffekttransistors, zu benutzen.^{19,20} Im folgenden Abschnitt werden zunächst die Grundlagen des Feldeffekttransistors vorgestellt und anschließend die „*gradual channel approximation*“ (GCA) erläutert. Mit der GCA ist es uns möglich aus der Messung der FET-Charakteristik die Ladungsträgerbeweglichkeit zu bestimmen.

Die Idee des Feldeffekt-Transistors (FET) wurde bereits in den 1930er Jahren von Lilienfeld vorgestellt, konnte jedoch erst in den 1960er Jahren von Kahng und Atalla verwirklicht werden.^{57,58} Heutzutage sind diese Bauteile nicht mehr aus unserem Alltag wegzudenken. Sie finden eine Anwendung in der Digitaltechnik, der Hochfrequenztechnik und vielen weiteren Bereichen. Sehr beliebt sind diese Bauteile ebenfalls als Messsystem für elektronische Eigenschaften eines Materials. Für diese Anwendung werden FETs in der vorliegenden Arbeit vornehmlich hergestellt und genutzt. Einen Überblick über die Theorie hinter dem FET geben die meisten Standardwerke der Festkörperphysik, sowie spezialisiertere Bücher. Der folgende Abschnitt ist auf folgendem Buch aufgebaut:

- Ying Fu, *Physical Models of Semiconductor Quantum Devices*, 2014.⁵⁹

Die meisten Lehrbücher beschäftigen sich vor allem mit den sehr leistungsfähigen Transistoren aus anorganischen Halbleitern; es lohnt sich außerdem der Blick auf die Veröffentlichungen zu organischen Feldeffekt-Transistoren (OFET), deren Eigenschaften häufig denen der Feldeffekttransistoren aus Nanopartikelmaterialien ähneln.^{47,47,60-64}

Grundlagen des Feldeffekt-Transistors

Feldeffekt-Transistoren (FET) sind spannungsgesteuerte Schaltungselemente, bei denen nur eine Art von Ladungsträgern (Elektronen oder Löcher) am Ladungstransport beteiligt ist. Je nach Funktionsweise können Majoritätsladungsträger oder Minoritätsladungsträger für den Ladungstransport verantwortlich sein. Der Majoritätsladungsträger ist die Ladungsträgerart eines dotierten Halbleiters, die in diesem Material am häufigsten vorkommt. In einem p-dotierten Halbleiter sind demnach Löcher die Majoritätsladungsträger und Elektronen die Minoritätsladungsträger. In einem n-dotierten Halbleiter verhält es sich umgekehrt. Alle FET verfügen über mindestens drei unterschiedliche Kontakte. „*Source*“ und „*Drain*“, zu Deutsch *Quellenelektrode* und *Senke* stellen den Zufluss und den Abfluss der Ladungsträger dar, sie sind durch den aktiven Kanal miteinander verbunden, durch den die Ladungsträger wandern können. Der „*Gate*“, zu Deutsch *Gatter* oder *Tor* genannte Kontakt ist die Steuerelektrode. Die Steuerung erfolgt über die Gate-Source Spannung, welche es ermöglicht die Ladungsträgerdichte im aktiven

Kanal, und somit die Leitfähigkeit des Bauteils, einzustellen. Es existiert eine Reihe unterschiedlicher FETs. Der Aufbau des in dieser Arbeit ausschließlich genutzten Dünnschicht-Transistors (TFT) ist in **Abbildung 11** wiedergegeben.

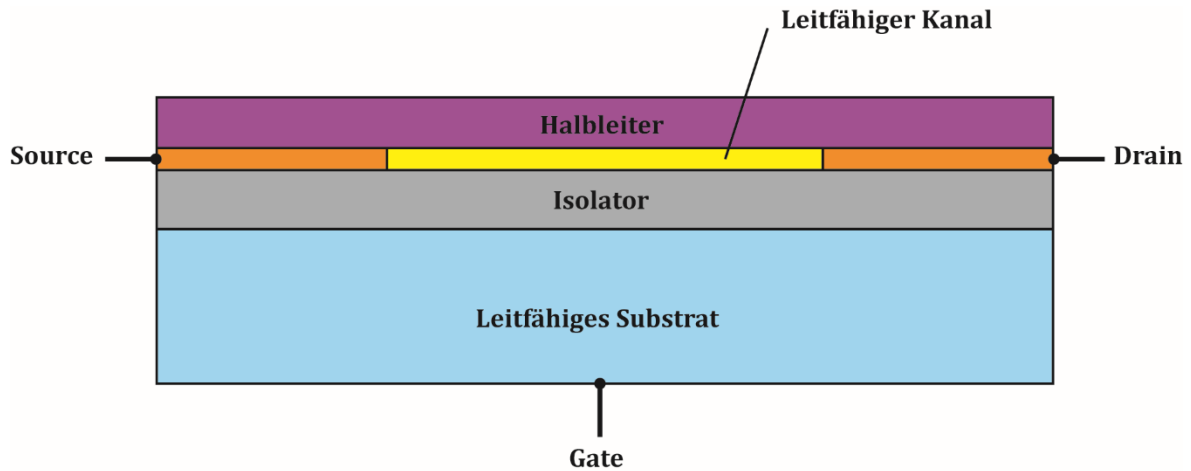


Abbildung 11 Aufbau eines Dünnschicht-Transistors (TFT).

Je nach Bauart gibt es vier unterschiedliche Funktionsmodi. Zunächst unterscheiden wir zwischen Verarmungstyp und Anreicherungstyp. Bei ersterem ermöglicht der aktive Kanal bereits ohne angelegte Gate-Spannung den Ladungsträgertransport. Durch Anlegen einer Gate-Spannung kann die Anzahl freier Ladungsträger im Kanal verringert und dieser somit verarmt werden. Der Transistor wird ausgeschaltet. Beim Anreicherungstyp ist der Transistor im Normalzustand ausgeschaltet und muss erst durch Anlegen einer Gate-Spannung und daraus folgender Ladungsträgeranreicherung im aktiven Kanal leitfähig gemacht werden. Das andere Unterscheidungsmerkmal sind die am Transport beteiligten Ladungsträger. Man unterscheidet zwischen n-Typ, bei dem Elektronen für den Transport zuständig sind und p-Typ, bei dem Löcher für den Transport verantwortlich sind. Beim n-Typ erhöht sich die Ladungsträgerdichte im Kanal bei positiver Gate-Spannung, da negative Ladungsträger durch das angelegte Feld an der Gate-Elektrode angereichert werden. Beim p-Typ verhält es sich genau umgekehrt, hier werden Löcher durch eine negative Gate-Spannung angereichert.

Die Änderung der Ladungsträgerkonzentration für die verschiedenen Funktionsmodi kann anhand der Lage und Form der Energiebänder im Kanal erklärt werden. **Abbildung 12** veranschaulicht dies am Beispiel eines idealen, lochleitenden Dünnschichttransistors aus einer halbleitenden aktiven Schicht und einem durch einen Isolator abgetrennten metallischen Gate-Kontakt. Im Gleichgewichtszustand a) haben Halbleiter sowie Metall die gleiche Fermi-Energie und die Bänder bleiben unverändert. Legt man nun, wie in b) dargestellt, eine negative Spannung am Gate an, so verschiebt sich die Fermi-Energie des Metalls in Richtung der Vakuum-Energie. Dadurch werden die nahe der Grenzfläche liegenden Energieniveaus des Halbleiters beeinflusst. Die resultierende Verzerrung nähert das Valenzband an die Fermi-Energie an und führt somit zur Anreicherung von Löchern nahe der Grenzfläche. Eine Verarmung an Löchern findet im umgekehrten Falle, also der in c) gezeigten positiven Gate-Spannung, statt. Hier wird das Valenzband energetisch tiefer unter die Fermi-Energie gebogen.

Beim Anlegen einer größeren Spannung kreuzen die Interbandzustände, wie in d) gezeigt, das Fermi-Niveau. Die Elektronen-Konzentration übersteigt ab dieser Spannung die Loch-Konzentration und der Transistor befindet sich im Umkehrungsregime.

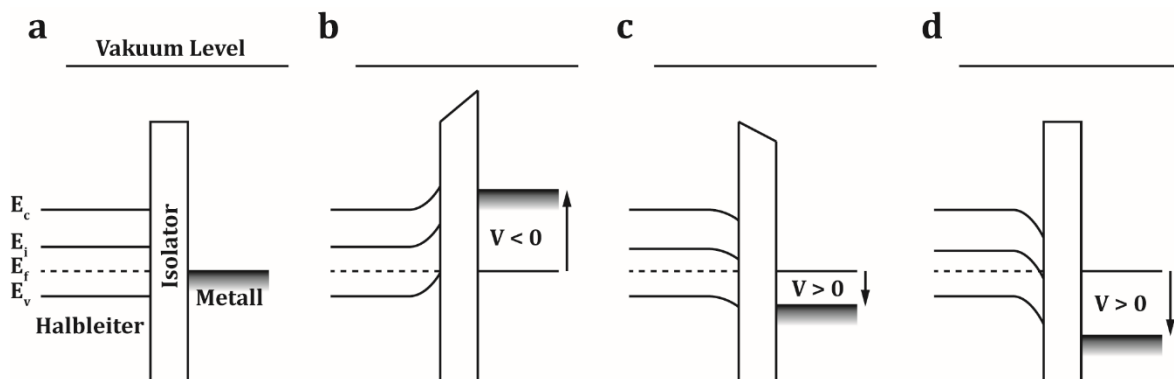


Abbildung 12 Banddiagramm eines idealen TFT im **a)** Gleichgewichtszustand, **b)** Anreicherungsregime, **c)** Verarmungsregime und **d)** Umkehrungsregime. Die Graphik basiert auf einer Abbildung aus der Veröffentlichung von Gilles Horowitz.⁴⁷

Wird die Spannung zwischen Source- und Drain-Kontakt (V_{DS}) variiert, so erwartet man bei gegebener Gate-Spannung (V_G) zunächst einen linearen Anstieg des durch den Kanal fließenden Stroms I_D . In diesem linearen Regime verhält sich der Kanal wie ein Ohm'scher Leiter. Bei höherer Spannung flacht die Strom-Spannungs-Kurve ab und erreicht schließlich einen konstanten Wert. In diesem Sättigungsregime genannten Zustand entsteht eine Verarmungszone am Drain-Kontakt, die sich mit steigender V_{DS} -Spannung in Richtung des Source-Kontakts ausweitet. Der so steigende Widerstand und die steigende Spannung heben sich gegenseitig auf und führen zum beobachteten Kurvenverlauf. Wie zuvor gesehen, bestimmt die eingestellte Gate-Spannung die Konzentration freier Ladungsträger im Material und beeinflusst daher sowohl die Steigung, als auch die Lage und Stromstärke des Sättigungsregimes.

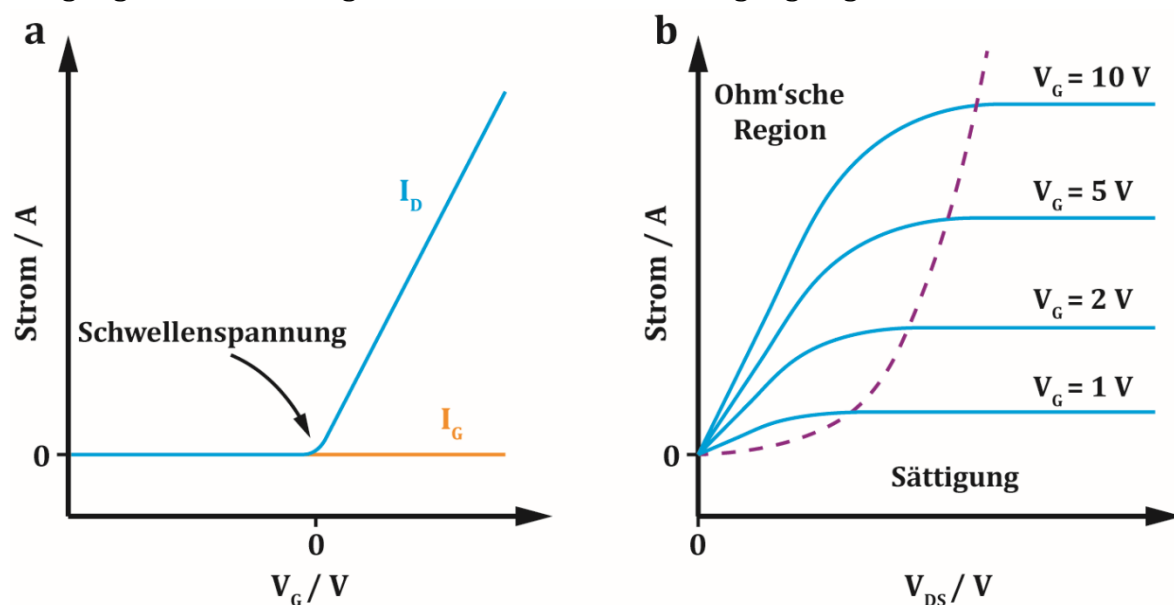


Abbildung 13 a) Gate abhängige Charakteristik eines ideellen n-leitungs FET. **b)** Strom-Spannungs-Diagramm eines n-leitungs FET bei unterschiedlichen Gate-Spannungen.

Im Rahmen dieser Arbeit wird nur im linearen Bereich gemessen. Variiert man die Gate-Spannung eines n-leitenden (p-leitenden) Transistors, so fließt für negative (positive) Spannungen kein Strom. Erst ab der Schwellenspannung V_T bildet sich ein leitender Kanal aus. Der gemessene Strom I_D steigt ab dieser Gate-Spannung linear an. Aus dieser recht einfach zu erhaltenden Charakteristik lassen sich diverse nützliche Materialeigenschaften ableiten.

Herleitung der „gradual channel approximation“

Die Funktion eines FETs kann durch die von Shockley vorgestellte „gradual channel approximation“ (GCA) beschrieben werden.^{47,60,65} Die Grundidee basiert darauf, dass das angelegte Feld freie Ladungsträger im Halbleitermaterial induziert. Die Anzahl q_N dieser Ladungsträger hängt direkt ab von der angelegten Spannung V_G , der Dicke sowie der Dielektrizitätskonstante des Gate-Oxids. Auch muss beachtet werden, dass die Näherung in ihrer hier vorgestellten Form nur für Arbeitsbedingungen im linearen, also Ohm'schen Bereich des Transistors akzeptable Werte liefert. Im Sättigungsbereich entstehen stärkere longitudinale E-Felder an der Drain-Elektrode durch das Erhöhen der Anzahl freier Ladungsträger an diesem Punkt. Der Einfluss dieser Felder verletzt jedoch die Grundannahme einer linearen Potentialänderung und müsste entsprechend korrigiert werden.

Wir untersuchen die Kontaktcharakteristiken des Transistors und benötigen daher $I_D(V_{DS}, V_G)$ und $I_G(V_{DS}, V_G)$, die von der Drain-Source- (V_{DS}) und der Gate-Spannung (V_G) abhängigen Ströme zwischen Drain und Source respektive Gate und Source. Es sollten bei intaktem Gate-Oxid keine nennenswerten Leckströme zwischen Gate und Source auftreten. Wir können also annehmen, dass $I_G \cong 0$. Es verbleibt daher einzig der Drain-Strom $I_D(V_{DS}, V_G)$. Für die weitere Behandlung des Systems benutzen wir, wie bereits erwähnt, das GCA Modell von Shockley. Wie aus dem Namen zu entnehmen ist, basiert dieses Modell auf der Annahme, dass die Spannung entlang des Kanals zwischen der Quellenelektrode und der Senke sukzessive variiert. $I_D(V_{DS}, V_G)$ entspricht dem Strom im Kanal.

Wir definieren $V_{KS}(y)$ als die Spannung an einem beliebigen Punkt y des Kanals. $V_{KS}(y)$ nimmt aufgrund des Widerstands entlang des Kanals von $V_{KS}(L) = V_{DS}$ am Senken-Ende $y = L$ nach $v_{KS}(0) = 0$ an der Quellenelektrode ab. Für jeden Punkt y im Kanal haben wir nun den Strom:

$$I_D = -q_N(y) S_y(y) W \quad (16)$$

mit W der Weite des Kanals. Der Strom wird also von der Ladungsdichte q_N und der Gesamtgeschwindigkeit S_y der Ladungsträger in y Richtung am Punkt y definiert. Die induzierte Ladungsdichte hängt direkt von der Kapazität des Gate-Oxids und der effektiven Spannung im System ab:

$$-q_N(y) = -C_{ox}[V_{GS} - V_T(y)] \quad (17)$$

mit $C_{ox} = \epsilon_{ox}/t_{ox}$, wobei ϵ_{ox} gemäß $\epsilon_{ox} = \epsilon_r \epsilon$ die Dielektrizitätskonstante des Oxids ist und t_{ox} die Dicke der Oxidschicht ist. V_T ist die Schwellenspannung des Transistors. Für kleine E-Felder gilt, dass $S_y(y)$ linear proportional zum Feld E_y am Punkt y ist:

$$S_y(y) = -\mu_e E_y(y) = -\mu_e \frac{dV_{KS}(y)}{dy} \quad (18)$$

Der Strom ist also:

$$I_D = C_{ox} \mu_e W [V_G - v_T(y)] \frac{dV_{KS}(y)}{dy} \quad (19)$$

$$I_D dy = C_{ox} \mu_e W [V_G - V_T(y)] dV_{KS}(y) \quad (20)$$

Nun integrieren wir von $y = 0$ nach $y = L$:

$$\int_0^L I_D dy = I_D \int_0^L dy = I_D L \quad (21)$$

$$\int_0^L dV_{KS}(y) = V_{DS} \quad (22)$$

Daraus folgt für den Strom in einem Dünnschichttransistor:

$$I_D = C_{ox} \mu_e \frac{W}{L} [V_G - V_T] V_{DS} \quad (23)$$

Uns interessiert jedoch vor allem die Ladungsträgerbeweglichkeit im gemessenen Bauteil. Wir messen hierbei den Strom I_D und variieren V_G bei konstanter Spannung V_{DS} , und können also Formel (23) nach V_G ableiten:

$$\mu_e = \left. \frac{\partial I_D}{\partial V_G} \right|_{V_{DS}=\text{konst.}} \frac{L}{W} \frac{1}{C_{ox} V_{DS}} \quad (24)$$

Formel (24) erlaubt es die Ladungsträgerbeweglichkeit in einem Material mit Feldeffekt zu bestimmen. Jedoch muss unbedingt beachtet werden, dass es sich hierbei nur um eine Näherung handelt, die eine Reihe vereinfachender Annahmen voraussetzt. So wird davon ausgegangen, dass sich das Potential im Kanal zwischen den Kontakten linear verändert, dass die Ladungsträgerbeweglichkeit unabhängig von der angelegten Gate-Spannung ist und wir im linearen Bereich des Transistors messen. Für den bei höheren V_{DS} Werten erreichten Sättigungsbereich muss die Formel (24) angepasst werden.

Es wird zudem vorausgesetzt, dass die elektrische Ladungsdichte in Bezug auf eine Variation des elektrischen Feldes entlang des Kanals deutlich kleiner ist als die in Bezug auf eine Änderung des elektrischen Feldes senkrecht zur Halbleiter/Isolator-Grenzfläche. Dies ist im Allgemeinen der Fall sofern die Kanallänge L signifikant größer ist als die Oxiddicke t_{ox} . Auftretende Effekte wie der Kontaktwiderstand bzw. die Injektionsbarriere zwischen dem untersuchten Material und den metallischen Kontakten werden mit dieser Methode nicht separiert erfasst und beeinflussen daher

das erzielte Ergebnis. Aufgrund dieser Einschränkungen nutzen wir die per GCA ermittelten Werte lediglich als Richtwerte für die Größenordnung der Beweglichkeit in einem Bauteil. Nichtsdestotrotz erlaubt es diese Messmethode anwendungsnahe Ergebnisse zu erzielen und die Eigenschaften eines realen Bauteils darzustellen. Beispielsweise in Kapitel C ermöglicht dies uns im Zusammenspiel mit den eher idealisierten Ergebnissen spektroskopischer Messungen ein differenziertes Bild der Funktionsweise unserer Materialien zu erstellen.

Grundlagen der Nanopartikelherstellung

Wie wir gesehen haben, hängen die Eigenschaften der Nanopartikel direkt von ihrer Größe ab. Es ist daher von hoher Bedeutung diesen Parameter so gut wie möglich zu kontrollieren, indem wir die Größenverteilung der hergestellten Partikel minimieren. Im folgenden Abschnitt werde ich die physikalischen Grundlagen der Partikelsynthese erläutern und abschließend die in dieser Arbeit genutzte Synthesestrategie vorstellen.

Für das Wachstum von Nanopartikeln müssen zunächst Kristallkeime in der Reaktionslösung entstehen. Dieser erste Schritt ist äußerst kritisch für die resultierende Partikelqualität. Die Keimbildung als Entstehungs- und Wachstumsprozess an der fest-flüssig Phasengrenze wird quantitativ durch das LaMer-Modell beschrieben.⁶⁶

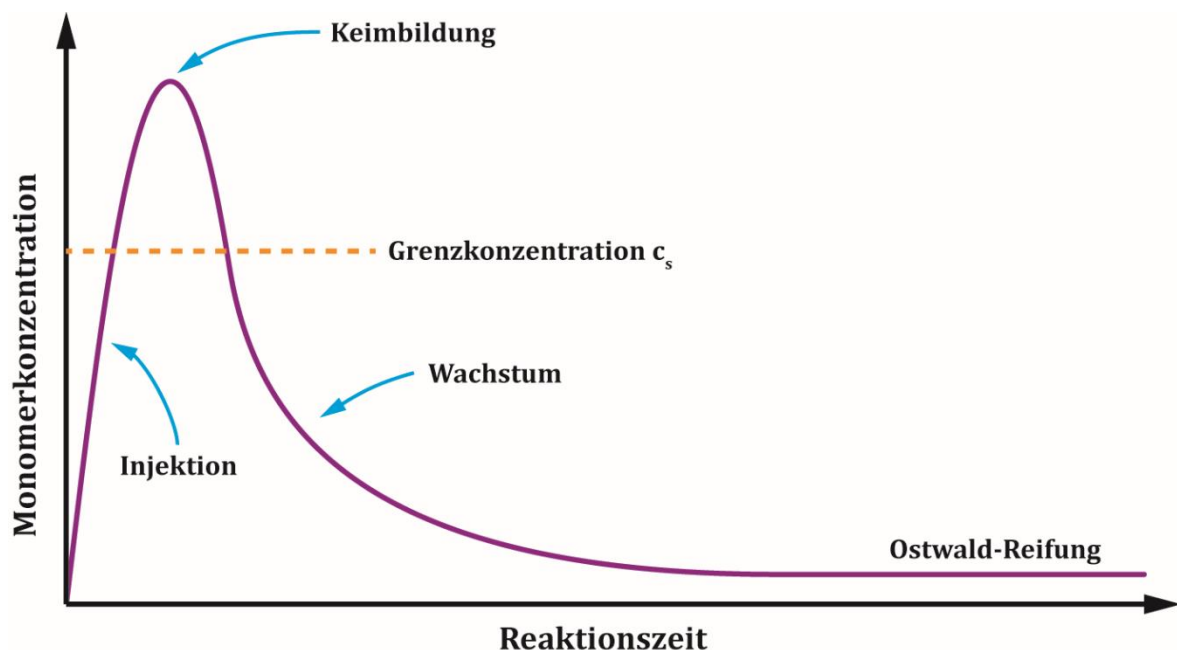


Abbildung 14 Schematischer Verlauf der Monomerkonzentration im Reaktionsgemisch während einer Partikelsynthese gemäß dem LaMer-Modell.

LaMer hat erkannt, dass die Keimbildung in einem geschlossenen System thermodynamisch erlaubt ist, sobald die Konzentration c der als Vorläuferverbindung benutzten Monomere einen kritischen Wert c_s übersteigt. In dieser übersättigten Lösung entstehen solange Kristallkeime, bis die Monomerkonzentration unter den kritischen Wert gefallen ist. Nach Abschluss der explosionsartig verlaufenden

Keimbildung ist c immer noch so hoch, dass alle Partikel eines gewissen Durchmessers a und größer stabil sind, und durch Anlagerung weiterer Monomere wachsen. Im Verlauf der nun stattfindenden Wachstumsphase bleibt die Partikelanzahl relativ konstant, während die Monomerkonzentration weiter abfällt. Unterschreitet c nach einer Weile die für die Partikelstabilität kritische Konzentration, setzt die sogenannte *Ostwald-Reifung* ein.⁶⁷ Für sphärische Partikel entspricht die Freie-Energie ΔG_{ges} des Systems der Summe aus dem Beitrag der Oberflächenenergie ΔG_O und der Energie des Kristallvolumens ΔG_V :

$$\Delta G_{ges} = \Delta G_O + \Delta G_V \quad (25)$$

Die radiusabhängige freie Energie kann demnach durch folgende Formel beschrieben werden:⁶⁷

$$\Delta G_{ges} = \gamma 4\pi r^2 - \frac{4\pi}{3} \frac{r^3}{V_M} k_B T \ln\left(\frac{c}{c_s}\right) \quad (26)$$

mit γ der freien Energie der Oberfläche, r dem Partikelradius, V_M dem molaren Volumen des Monomers, k_B der Boltzmann-Konstante und T der Temperatur. Aus dieser Formel ist ersichtlich, dass die Oberflächenenergie einen positiven und die Energie des Kristallvolumens einen negativen Beitrag zur freien Energie liefert. Da das System im Laufe der Reaktion versucht seine Energie zu minimieren, folgt aus Gleichung (26), dass Keime die einen kritischen Radius r_k nicht erreichen ΔG_{ges} minimieren, indem sie sich auflösen. Partikel mit einem Radius $r > r_k$ reduzieren ΔG_{ges} hingegen, indem sie weitere Monomere anlagern und wachsen. Der kritische Radius lässt sich aus Gleichung (26) herleiten und beträgt:⁶⁷

$$r_k = \frac{2\gamma V_M}{RT \ln\left(\frac{c}{c_s}\right)} \quad (27)$$

Nachdem die Keimbildung abgeschlossen ist, geht das Reaktionssystem in die Wachstumsphase über. Für ein sphärisches Partikel kann der Wachstumsprozess in der Form einer allgemeinen Ratengleichung beschrieben werden:^{68,69}

$$\frac{dr^*}{d\tau} = \frac{c/c_s - \exp(1/r^*)}{r^* + K} \quad (28)$$

mit den drei dimensionslosen Variablen:⁷⁰

$$r^* = \frac{RT}{2\gamma V_M} r \quad (29)$$

$$\tau = \frac{R^2 T^2 D c_s}{4\gamma^2 V_M} t \quad (30)$$

$$K = \frac{RT}{2\gamma V_M} \frac{D}{k} \quad (31)$$

Bei D und k handelt es sich hier um die Diffusionsrate und die Reaktionsrate. Es können also, je nach D/kr Verhältnis, zwei konkurrierende Prozesse ablaufen. Das

Theorie

diffusionskontrolliertes Wachstum tritt für $D/kr \ll 1$ auf. Gilt hingegen $D/kr \gg 1$, findet reaktionskontrolliertes Wachstum statt.⁶⁸ Formel (28) lässt sich für beide Wachstumsarten anpassen:

$$\frac{dr}{dt} = V_M k (c_b - c_r) \quad (32)$$

Bei dem so beschriebenen reaktionskontrollierten Wachstum ist die Oberflächenreaktion aufgrund der kleinen Werte von k und r ratenbestimmend. c_b entspricht der Bulkkonzentration des Monomers und c_r entspricht der Löslichkeit sphärischer Partikel mit Radius r .⁶⁸ Ist hingegen die Diffusionsrate der Monomere ratenbestimmend, befinden wir uns im diffusionskontrollierten Wachstum:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{DV_M}{r} (c_b - c_r) \quad (33)$$

Solange $c_b > c_r$ gilt, nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem Radius ab. Es kommt also zu einer *Fokussierung* der Partikelgröße.

Ist der Wachstumsprozess reaktionskontrolliert, nimmt der Ostwald-Reifung genannte Prozess überhand. Dieser Prozess basiert auf der höheren Löslichkeit kleiner Partikel und der höheren Stabilität großer Partikel. De facto werden kleine Partikel also aufgelöst und liefern zusätzliches Material für die bereits größeren Partikel. Durch die Zunahme der Partikelstabilität mit dem Partikelvolumen wachsen größere Partikel bei der Ostwald-Reifung zudem schneller. Dies führt insgesamt zu einer *Defokussierung* der Partikelgröße.^{71,72}

Zusammengefasst kann der Partikelwachstumsprozess in drei Abschnitte eingeteilt werden. Zunächst findet eine explosionsartige Keimbildung statt, die nach dem Unterschreiten der kritischen Monomerkonzentration ebenso schnell wieder aufhört. Das System geht nun in die Wachstumsphase über, wo zunächst das diffusionskontrollierte Wachstum dominiert. Sofern sekundäre Keimbildung unterbunden ist, alle Partikel tatsächlich wachsen und die Monomere übersättigt vorliegen, sind alle Voraussetzungen für die Größenfokussierung gegeben. Sobald die Monomere fast aufgebraucht sind, setzt sich schließlich die Ostwald-Reifung durch und vergrößert die Größenverteilung wieder.

Es ist also ersichtlich, dass eine zeitlich ausgedehnte Keimbildungsphase letztendlich zu einer Verbreiterung der Größenverteilung führt. Es muss deshalb sichergestellt werden, dass diese Phase so kurz wie möglich ist. Dies kann entweder durch Absenken der Konzentration unter einen Schwellenwert oder durch schnelles Absenken der Reaktionstemperatur mittels Injektion einer kalten Vorläuferverbindung in die heiße Reaktionslösung („*hot-injection*“-Methode) erreicht werden.^{73,74}

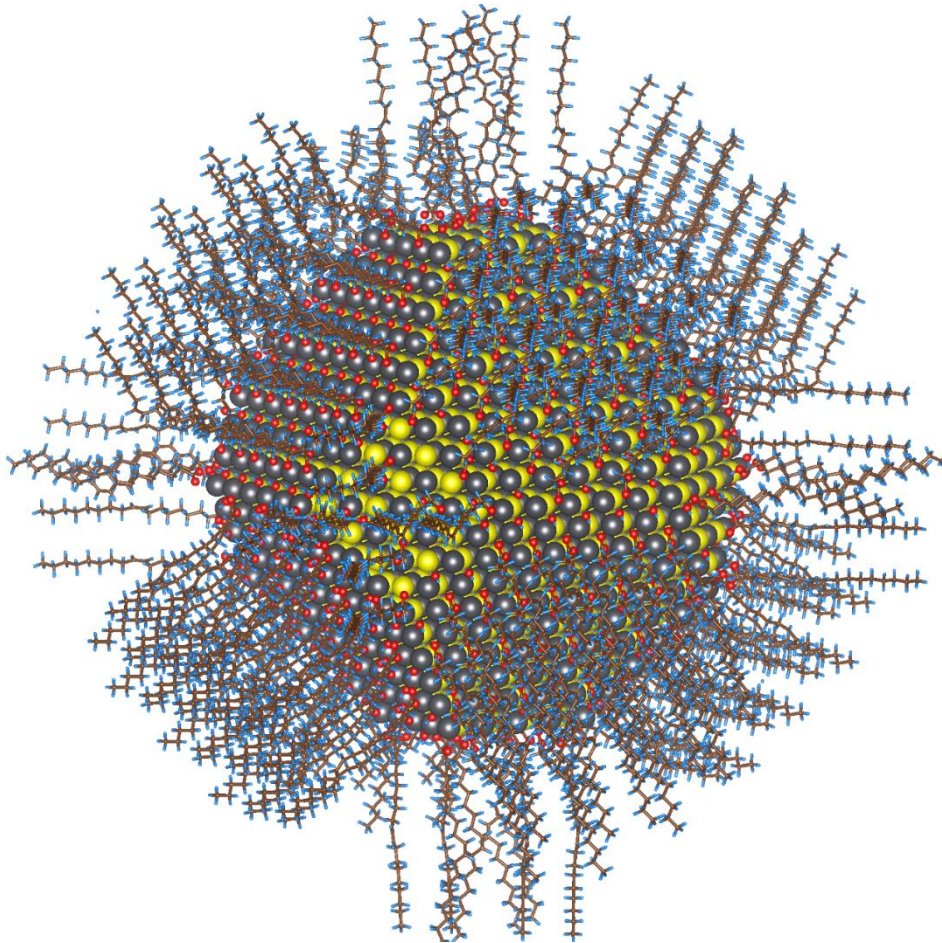


Abbildung 15 Darstellung eines PbS Nanokristalls mit vollständig abgesättigter Oberfläche. Bei dem abgebildeten Ligandenmolekül handelt es sich um Ölsäure. Übernommen aus Zhrebetsky et al.³⁵

Um der hohen Oberflächenenergie der Partikel zu begegnen und sie in unpolaren Lösungsmitteln kolloidal zu stabilisieren, wird die Partikeloberfläche mit sogenannten Ligandenmolekülen abgesättigt. Bei den zu diesem Zweck eingesetzten Molekülen handelt es sich zumeist um langkettige Kohlenwasserstoffe mit einem hydrophilen polaren Kopf. Mit dieser polaren Gruppe bindet der Ligand an freie Stellen der Partikeloberfläche. Der Einsatz von Ligandenmolekülen beeinflusst nicht nur die Wachstumsrate, sondern auch die Form sowie die optischen Eigenschaften der resultierenden Partikel. Die Wahl des passenden Liganden beruht auf dem HSAB-Konzept („Hard and Soft Acids and Bases“). So bindet eine harte Lewis-Säure stark an eine harte Lewis-Base. Weiche Lewis-Säuren wie Pb^{2+} bevorzugen hingegen weiche Lewis-Basen wie zum Beispiel Thiole. Standardmäßig werden bei der Partikelsynthese Ölsäure, Oleylamin, Trioctylphosphinoxid oder Dodecanthiol als Liganden eingesetzt.

Material und Methoden

Partikel-Synthese

In dieser Arbeit wurden ausschließlich Blei(II)-sulfid Partikel hergestellt und genutzt. Die Herstellungsmethode basiert auf der Arbeit von Weidmann et al.⁷⁵. Um eine Oxidation der reaktiven Nanopartikeloberfläche zu verhindern, wird der gesamte Synthesevorgang unter Schlenkbedingung in Stickstoff durchgeführt. 40 mg Schwefel (Sigma-Aldrich, $\geq 99,99\%$) werden in einem Rundkolben in 7,5 mL Oleylamin (trocken, entgast) für 20 min auf 120 °C, bei gleichzeitigem Durchleiten von Stickstoff, erhitzt. Hierbei entsteht eine bernsteinfarbene Lösung. Parallel werden 2,50 g (9 mmol) PbCl₂ in einem Dreihalsrundkolben zusammen mit 7,5 mL Oleylamin vorgelegt, an der Schlenk-Linie für 10 min unter Vakuum entgast, wieder unter Stickstoff auf 120 °C erhitzt und schließlich ein weiteres Mal entgast. Bei stabilen 120 °C werden 2,25 mL (0,375 mmol) der Schwefel-Lösung über ein Septum zugegeben. Dies muss sehr zügig geschehen, da die Keimbildung innerhalb einer möglichst kurzen Zeitspanne stattfinden sollte. Die Lösung wird beim Einspritzen der Schwefel-Lösung sofort schwarz. Nun hält man die Lösung für die gewünschte Wachstumszeit bei 120 °C. Je länger die Wachstumszeit, desto größer die erhaltenen Partikel. Nach Erreichen der gewünschten Größe wird die Lösung durch schnelles Zugeben von 20 mL kaltem, Stickstoffgespültem Hexan abgekühlt und das Partikelwachstum somit unterbrochen.

Die kolloidal gelösten Partikel werden nun im Stickstoff gefüllten Handschuhkasten aufgereinigt. Hierzu fällt man die Partikel durch Zugabe von Ethanol aus, zentrifugiert sie bei 4000 rpm für 5 min ab, subtrahiert den Überstand. Das Zentrifugat wird in Hexan aufgeschlämmt, abzentrifugiert und der Überstand weiterverwendet. Nach wiederholtem Ausfällen durch Ethanol, Abzentrifugieren und Entfernen des Überstandes, werden die Oleylamin Liganden durch Ölsäure ersetzt. Hierzu wird das Partikel-Pellet über Nacht mit reiner, trockener Ölsäure bedeckt. Nun wird die beschriebene Waschprozedur noch dreimal wiederholt und die Partikel schließlich in Hexan gelöst und in einem Stickstoff gefüllten Handschuhkasten gelagert.

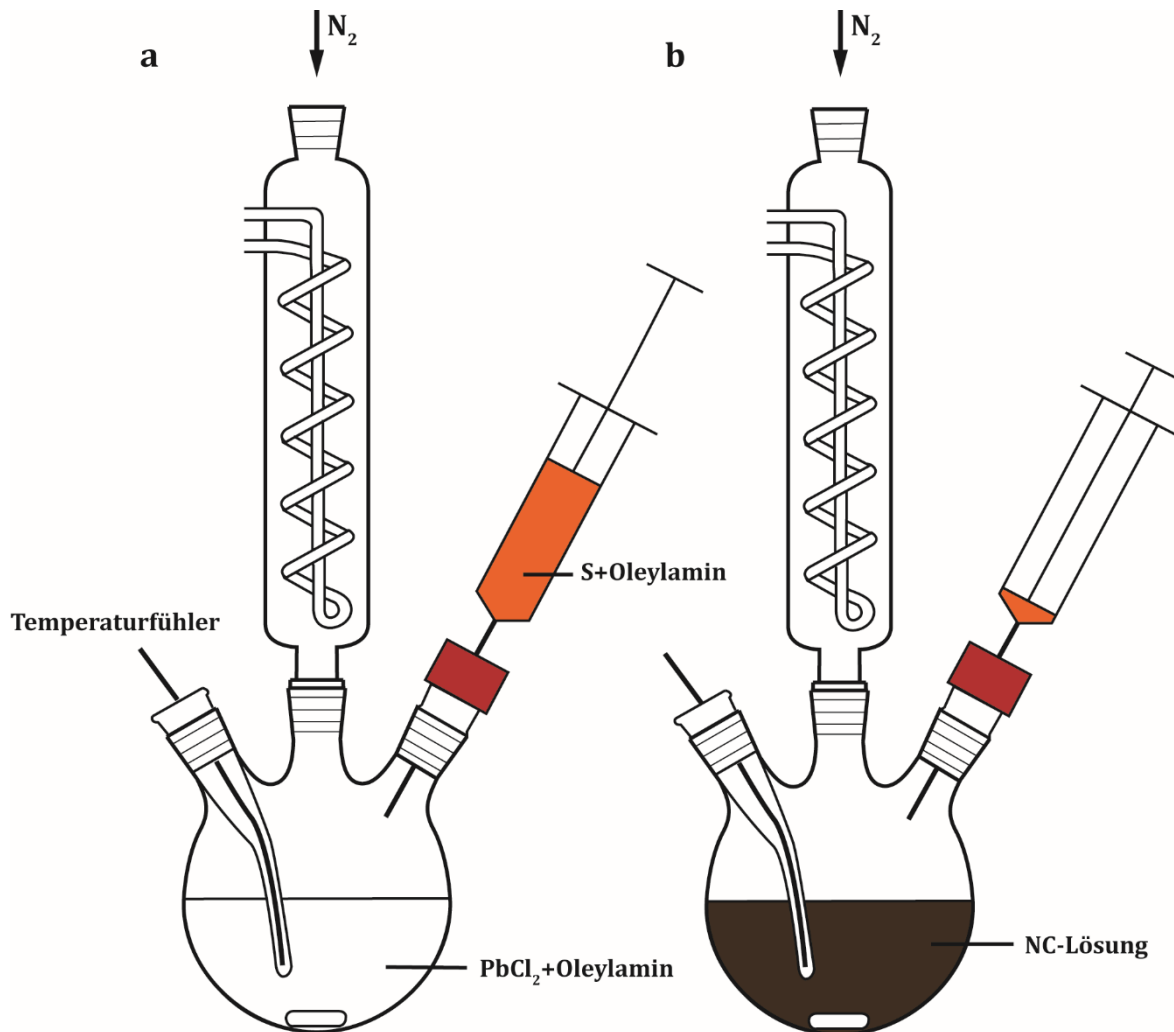


Abbildung 16 Typischer zur Partikelsynthese verwendeter Aufbau, **a)** vor der Injektion der Schwefellösung und **b)** unmittelbar nach der Injektion.

Größen- und Konzentrationsbestimmung

Die Partikelgröße und die Konzentration der so erhaltenen Lösung wird wie von Moreels et al.⁷⁶ beschrieben spektroskopisch bestimmt. Hierbei wird zur Größenbestimmung zunächst die Energie des ersten exzitonischen Übergangs gemessen. Für PbS Partikel liegt dieser typischer Weise im nahen Infrarotbereich zwischen 1100 nm für sehr kleine Partikel (entspricht einem Durchmesser von ca. 3,7 nm) und 3350 nm (entsprechend der Bandlücke für einen makroskopischen PbS Kristall).⁷⁷ Wie bereits im Theorie-Teil beschrieben, hängt die Energie dieses Übergangs direkt vom Partikeldurchmesser ab. Für die Berechnung nutzen wir folgenden Zusammenhang:

$$E_0 = 0.41 + \frac{1}{0.0252d^2 + 0.283d} \quad (34)$$

Mit E_0 der Energie des ersten Exzitonischen Übergangs in eV und d dem Partikeldurchmesser in nm. Der durch Lösen von Formel (34) bestimmte Partikeldurchmesser kann nun zum Berechnen von ϵ_{400} , dem molaren Extinktionsfaktor bei 400 nm, weiterverwendet werden.

$$\varepsilon_{400} = (0.0233 \pm 0.0001)d^3 cm^{-1} \mu m^{-1} \quad (35)$$

Die Partikelkonzentration wird schließlich mit dem Lambert-Beer'schen Gesetz bestimmt:

$$c = \frac{A}{\varepsilon \cdot l} \quad (36)$$

Mit c der Partikelkonzentration in μM , A der gemessenen Absorption bei 400 nm und l der Küvettenlänge.

Eine weitere, deutlich umständlichere Methode zur Größenbestimmung bietet die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Hierbei werden Partikel auf ein TEM Gitter aufgetropft. Die Partikel können nun im TEM gemessen werden. Um eine ordentliche Statistik zu gewährleisten, erfordert diese Technik jedoch viel Handarbeit. So sollten zumindest 100-200 Partikeldurchmesser gemessen werden. Zwar erlaubt diese Methode eine gute Darstellung der Größenverteilung der Partikel, jedoch hat sie ebenfalls den Nachteil potentiell nur einen Ausschnitt aus allen Partikeln zu betrachten. Die TEM Methode und die spektroskopische Methode sind jedoch sehr gut komplementär nutzbar.

Ligandensynthese

[TBA]₂TTFDA

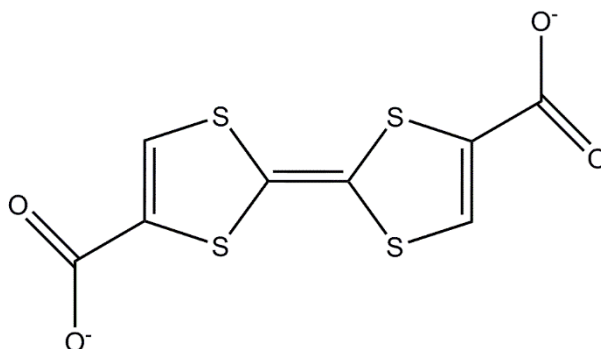


Abbildung 17 Strukturformel des deprotonierten Dicarboxy-Tetrathiafulvalen-Moleküls.

Zunächst wird das neutrale Dicarboxy-Tetrathiafulvalen (TTFDA) wie von Melby et al. beschrieben synthetisiert⁷⁸ und anschließend zum gewünschten Produkt weiterverarbeitet¹. Zur weiteren Aufarbeitung wird 1,0 g (3,4 mmol) TTFDA in wasserfreiem MeOH (30 mL) suspendiert und mit 6,8 mL (6,8 mmol) 1,0 M Tetrabutylammonium (TBA) Lösung in Methanol versetzt. Die Mischung wird 2h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend die nur partiell deprotonierten TTFDA-Salze abfiltriert. Das Filtrat wird auf 3 mL eingedampft. Nach Zugabe von etwa 100 mL Ethylether entsteht ein öliger Niederschlag, der nochmals gründlich mit Ethylether gewaschen wird um [TBA]₂TTFDA (1,77 g, 67 % Ausbeute) als orange-gelben Feststoff zu gewinnen. Das in Kapitel A dieser Arbeit verwendete [TBA]₂TTFDA wurde von Bo He und Yi Liu von der Molecular Foundry, Lawrence Berkeley National Laboratory im Rahmen eines Nutzerprojekts hergestellt und zur Verfügung gestellt.¹

Cu-TAPc

Kupfer-4,4',4'',4'''-Tetraaminophthalocyanin (Cu-4APc) wird entsprechend der von Jung et al. beschriebenen Prozedur synthetisiert.⁷⁹ 1,06 g (7,9 mmol) Kupferchlorid (CuCl_2), 6,0 g (31,1 mmol) 4-Nitrophthalsäureanhydrid, 0,04 g (0,2 mmol) Ammoniummolybdat und ein Überschuss an Harnsäure werden in einem Mörser fein zerrieben und zusammen mit 50 mL Nitrobenzol in einen 100 mL Dreihalsrundkolben gegeben. Die Mischung wird auf 185 °C erhitzt und für 4,5 h auf dieser Temperatur gehalten. Der entstandene blaue Feststoff wird mit einer Nutsche abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und anschließend für jeweils 1 h in 1 M HCl und in 1 M NaOH-Lösung gekocht. Das so gereinigte Produkt wird bis zum Erreichen eines neutralen pH-Werts mit Wasser gewaschen und schließlich getrocknet.

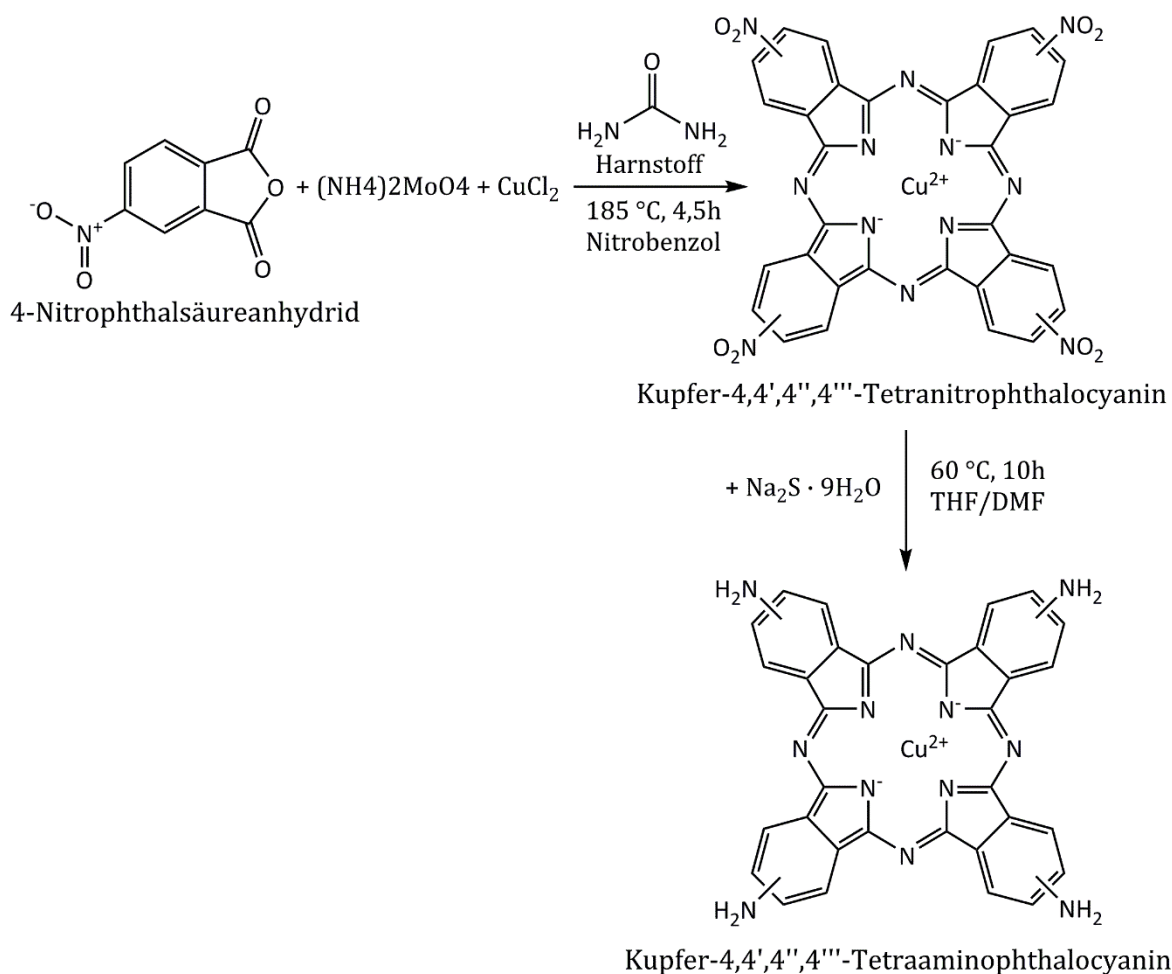


Abbildung 18 Herstellungsmethode von Kupfer-4,4',4'',4'''-Tetraaminophthalocyanin.

2 g des erhaltenen Kupfer 4,4',4'',4'''-Tetranitrophthalocyanins werden in einer Mischung aus je 50 g Dimethylformamid (DMF) und Tetrahydrofuran (THF) gelöst und Natriumsulfid-Nonahydrat ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) im Überschuss hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wird nun auf 60 °C erhitzt und unter Rühren für 10h auf dieser Temperatur refluxiert. Das THF wird bei 70 °C entfernt und die verbleibende Mischung mit 50 mL destilliertem Wasser verdünnt. Der sehr feine Feststoff wird mit einer Nutsche abfiltriert, mit Aceton und Wasser gewaschen und schließlich in einem

Exsikkator über Silikagel getrocknet. Man erhält einen dunkelgrünen, mäßig in Dimethylsulfoxid (DMSO) löslichen Feststoff. Das Cu-TAPc-Molekül wird in Kapitel C zum funktionalisieren von PbS-NC-Filmen benutzt.

T3DSH

5,5''-Dithiol-[2,2':5,2''-Terthiophen] (T3DSH) wird gemäß einer abgewandelten Variante der sowohl von Taniguchi et al. als auch von de Boer et al. beschriebenen Methode synthetisiert.^{80,81} Da sowohl Zwischenprodukte als auch Endprodukt sauerstoffempfindlich sind, wird auf strengen Sauerstoffausschluss geachtet und unter Schlenk-Bedingungen gearbeitet. T3DSH wird bei Kontakt mit Luftsauerstoff oxidiert und bildet in Lösung stabile Dithio-Brücken aus. In einem ersten Schritt wird zunächst das geschützte 5,5''-Diacetylthio-[2,2':5,2''-Terthiophen] (T3DSAc) hergestellt. Dies ermöglicht es die Aufreinigungsschritte an Luft durchzuführen. Das freie Thiol wird im Anschluss durch eine gängige Methode zur Thioesterspaltung gewonnen.

250 mg (1 mmol) Terthiophen (TCI Chemicals >98%) werden in einem 50 mL Dreihalsrundkolben entgast und anschließend durch Zugabe von 25 ml entgastem, auf Kalium getrocknetem und destilliertem THF (erhalten von Simon Schundelmeier aus dem Arbeitskreis von Prof. Speiser an der Uni Tübingen) gelöst und die Lösung auf -78 °C gekühlt. Nach zügiger Zugabe von 1 mL (2,5 mmol) n-Buthyllithium (2,5 M in Hexan, Acros Organics), schlägt die Farbe der Lösung sofort von zitronengelb auf rotbraun um. Die niedrige Temperatur während der n-Buthyllithium-Zugabe ist äußerst wichtig um ein spezifisches Angreifen an der 5,5'' Position zu gewährleisten. So ergaben Tests mit einer Zugabe bei Raumtemperatur, dass unter diesen Bedingungen noch eine Reihe weiterer unspezifischer Reaktionen ablaufen. Um eine bessere Ausbeute zu erreichen wird eine größere Menge n-Buthyllithium eingesetzt, als in der Literatur angegeben.

Die Reaktionsmischung wird nun langsam auf 60 °C erhitzt, für 2 Stunden bei dieser Temperatur rühren gelassen und anschließend auf -78 °C abgekühlt. Dieser Reaktionsschritt geschieht im Gegensatz zur Literaturangabe bei höherer Temperatur, um eine vollständige Reaktion zu erreichen. Bei konstanten -78 °C werden 80 mg (2,5 mmol) fein gemörserter und entgaster Schwefel (Acros Organics 99,999%) hinzugefügt und die Mischung mit einem Eisbad langsam auf 0 °C erwärmt. Nach 30-minütigem Rühren bei 0 °C ist der Schwefel vollständig umgesetzt worden und die Lösung wird wieder auf -78 °C abgekühlt, woraufhin 0,27 mL (3,75 mmol) entgastes Acetylchlorid (ACS Reagent, Acros Organics) zugegeben wird. Die Reaktionsmischung wird über Nacht rühren gelassen, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das rotbraune Produkt, nach Trocknen im Vakuum, via Flash-Chromatographie in 1:1 Petrolether und Chloroform über Silicat aufgereinigt. Nach Auffangen der ersten zwei Phasen wird auf reines Chloroform gewechselt. Bei diesen Phasen handelt es sich sehr wahrscheinlich um unreaktierten Schwefel (RF = 1 in 1:1 Petrolether und Chloroform), sowie um unreaktiertes Terthiophen (RF = 0,8 in 1:1 Petrolether und Chloroform; RF = 1,0 in Chloroform). Die dritte Phase entspricht laut NMR Analyse dem

einfach funktionalisierten 5-Acetylthio-[2,2':5,2''-Terthiophen] (RF = 0,8 in Chloroform). Die insgesamt vierte Phase liefert das gewünschte Produkt (RF = 0,7 in Chloroform). Abschließend wird der erhaltene gelbe Feststoff aus Chloroform umkristallisiert und unter Lichtausschluss im Stickstoff gefüllten Handschuhkasten aufbewahrt. Die so erzielte Ausbeute liegt bei etwa 70%. Die Reinheit wird mit $^1\text{H-NMR}$ in deuteriertem Chloroform (Chloroform-d) geprüft. Die gemessenen Signale des in Abbildung 29 des Anhangs dargestellten NMR-Spektrogramms passen gut zu den theoretisch erwarteten und in der Literatur angegebenen Signalen⁸⁰: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Chloroform-d): δ (ppm) 7,14 (d, $J = 3,79$ Hz, 2H), 7,09 (s, 2H), 7,06 (d, $J = 3,79$ Hz, 2H), 2,42 (s, 6H). Die verbleibenden Signale können auf gängige Lösungsmittelverunreinigungen zurückgeführt werden.

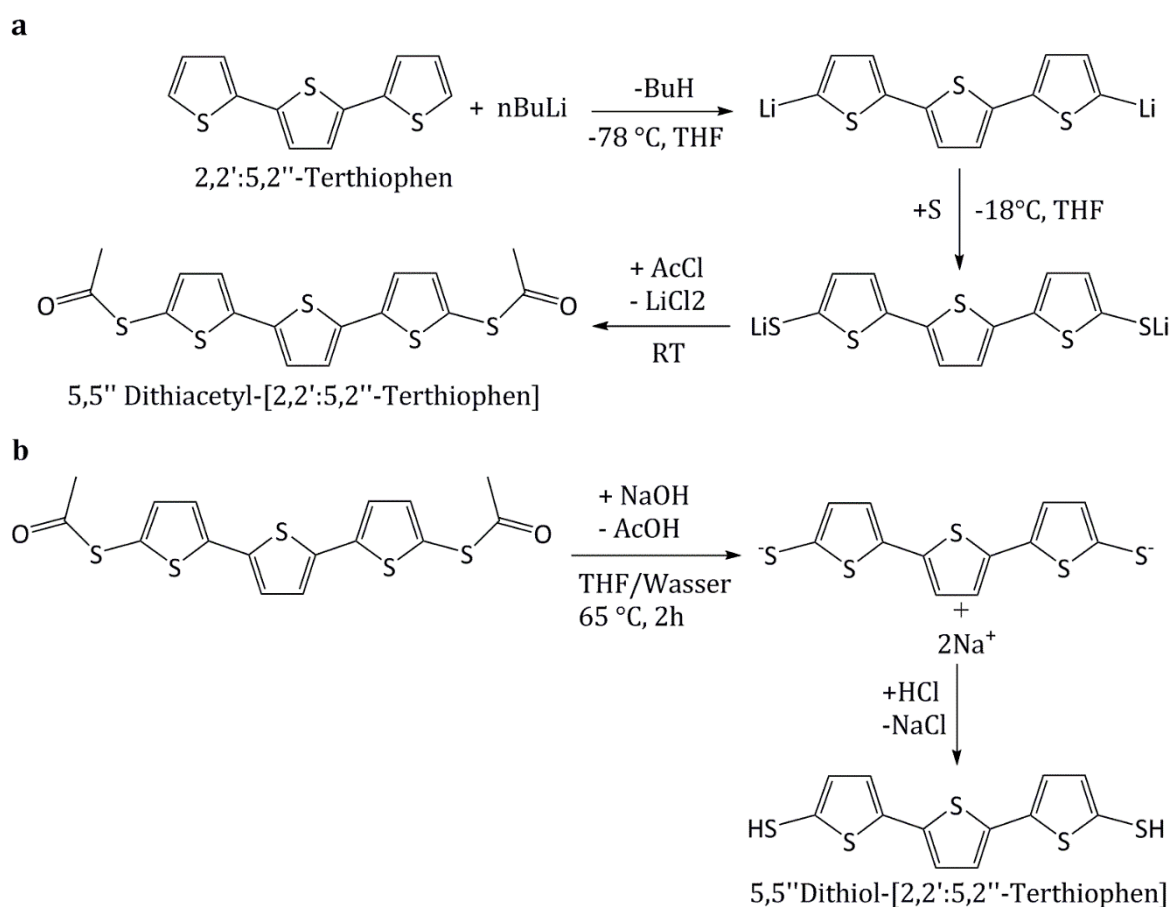


Abbildung 19 Reaktionsmechanismus **a)** der Synthese von geschütztem 5-Acetylthio-[2,2':5,2''-Terthiophen] sowie **b)** der Entschützung zu 5,5''-Dithiol-[2,2':5,2''-Terthiophen].

Das ungeschützte T3DSH wird durch eine Thioesterspaltung aus dem T3DSAc gewonnen. Aufgrund der bereits erwähnten Luftempfindlichkeit muss die Prozedur unter strengem Sauerstoffausschluss stattfinden. Alle genutzten Lösungsmittel sind trocken und sauerstofffrei. Das hier eingesetzte destillierte Wasser wird vor der Benutzung gründlich von gelöstem Sauerstoff befreit⁸². Zu diesem Zweck wird das Wasser unter Stickstoffdurchfluss bis kurz unter den Siedepunkt erhitzt. Bei steigender Temperatur steigt der Sauerstoff-Partialdruck im Wasser, die Sauerstofflöslichkeit sinkt daher. Nach einer Stunde wird das Wasser auf Raumtemperatur abgekühlt und

für eine Stunde Stickstoff hindurchgeleitet. Der gesamte Prozess wird dreimal wiederholt. Es können so Sauerstoffkonzentrationen von deutlich unter 1 ppm erreicht werden⁸².

200 mg (0,5 mmol) T3DSAc werden in THF gelöst und mit einer Lösung von 80 mg (2 mmol) NaOH in 2 mL des sauerstofffreien Wassers versetzt. Die Mischung wird 2 Stunden bei 60 °C refluxiert, wobei ihre Farbe tiefrot bis violett wird. Anschließend werden etwa 2 mL sauerstofffreie 2M Salzsäure tröpfchenweise zugegeben. Sobald der korrekte pH-Wert erreicht ist, fällt das nun protonierte Dithiol als hellgelber Feststoff aus. Die entstandene Suspension wird 10 min bei 4000 rpm zentrifugiert, der Überstand verworfen und das Zentrifugat mit 2 mL sauerstofffreiem Wasser gewaschen. Die Waschprozedur wird insgesamt dreimal wiederholt und das Endprodukt in Vakuum getrocknet. Die Reinheit wird mit NMR in deuteriertem THF geprüft. Da Sauerstoffkontakt beim Einbau in die Messapparatur nicht zu vermeiden ist, erwarten wir kleine Verunreinigungspeaks im Signal. Die starken gemessenen Signale stimmen gut mit den erwarteten überein: ¹H-NMR (400 MHz, THF-d₈): δ (ppm) 7,08 (s, 2H), 7,06 (d, J = 3,80 Hz, 2H), 6,98 (d, J = 3,68 Hz, 2H), 4,68 (s, 2H). Alle zusätzlichen Peaks können auf gängige Lösungsmittelverunreinigungen zurückgeführt werden. Das synthetisierte T3DSH ist in THF gut, in DMSO und Methanol mäßig löslich. Das T3DSH wird in Kapitel F zum Funktionalisieren von PbS-NC-Filmen verwendet.

Filmherstellung

Substrattypen

In dieser Arbeit werden je nach Anwendungsgebiet verschiedene Substratformen und Substratmaterialien benutzt. Für die Charakterisierung per TEM nutzen wir TEM-Gitter (PLANO) aus Kupfer, die mit einem wenige Lagen dicken Graphitfilm bedeckt sind. Der freistehende Film agiert hierbei als elektronendurchlässiges Substrat für die Partikel.

Ein vom Prinzip her verwandtes Substrat für Röntgenbeugungsanwendungen sind Siliciumnitrid-Fenster. Der 50 nm dicke Siliciumnitrid-Film ist auf einem Silicium-Wafer aufgebracht, welcher zentral weggeätzt wird. Das so entstandene Fenster lässt Röntgenstrahlen passieren und kann mit einem Partikelfilm bedeckt werden. Bei dieser Anwendung wird amorphes Siliciumnitrid benutzt, da die Röntgenstrahlen so vom Substrat nur unelastisch gebeugt werden und keine eigenes Beugungsgitter produzieren. Aufgrund der mechanischen Empfindlichkeit der beiden zuletzt genannten Substrate, ist beim Beschichten besondere Vorsicht geboten.

Für Kleinwinkelbeugungsmethoden wie „grazing incidence small angle x-ray scattering“ (GISAX), „grazing incidence x-ray diffraction“ (GIXD) sowie für Röntgenreflektometrie werden polierte, 1x1 cm große Silicium-Wafer benutzt.

Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie wird, wenn möglich, auf Kaliumbromid (KBr) Fenstern (Korth Kristalle GmbH) durchgeführt. Bei Einsatz protischer Lösungsmittel wird auf CaF₂ Fenster (Korth Kristalle GmbH) ausgewichen.

Feldeffekt-Transistoren (FET) werden wahlweise auf kommerziell erwerblichen Testsubstraten (IPMS Dresden) oder auf selbst erzeugten Testsubstraten hergestellt. Die kommerziellen Substrate bieten 16 Kontaktpaare aus 50 nm Gold auf einer 10 nm ITO Haftschrift. Je vier Kontakte haben die gleiche Kanallänge: 2,5 μm , 5 μm , 10 μm und 20 μm . Die Kanalweite beträgt für alle Kontaktpaare genau 10 μm . Das Substrat selbst besteht aus hochdotiertem Silicium und ist mit einer 230 nm dicken Oxidschicht bedeckt. Die selbst hergestellten Testsubstrate haben die gleiche Geometrie, ermöglichen es jedoch Kontaktmaterial und Dicke zu variieren. Die Kontakte werden per Fotolithographie und Lift-Off Verfahren auf einen Wafer aus hochdotiertem Silicium und einer 200 nm Schicht trockenen Oxids aufgebracht. Hierbei wird zunächst das Substrat mit einer dünnen Lage Fotolack (AR-P-3540 der Firma Allresist) rotationsbeschichtet und anschließend durch eine Maske mit UV-Strahlung belichtet. Da es sich in unserem Fall um einen Positivlack handelt, nimmt die Löslichkeit der belichteten Stellen zu. Durch Entwickeln in einem basischen Bad (Hauptbestandteil ist in diesem Fall eine wässrige Tetramethylammonium-hydroxidlösung) wird die Kontaktstruktur freigelegt. Zweisekündiges Behandeln in einem O_2 -Plasma verbessert die Haftung der aufzudampfenden Kontakte und entfernt unerwünschte Lackrückstände. Das Substrat wird nun mit einer 10 nm Titan-Haftschrift und dem gewünschten Kontaktmaterial bedampft. Abschließend wird das Test-Substrat über Nacht in Aceton eingelegt. Dadurch werden die noch vorhandenen metallbeschichteten Lackflächen aufgelöst und es bleiben nur die gewünschten Kontakte zurück.

Rotationsbeschichtung

Eine einfache Methode zur Herstellung von Partikelfilmen ist die Rotationsbeschichtung des benötigten Substrats. Die Probe wird auf den Tisch eines Rotationsbeschichters gelegt und durch Unterdruck fixiert. Man bedeckt nun die Oberfläche des ruhenden Substrats mit wenigen Tropfen der Partikelflüssigkeit und entfernt das Lösungsmittel. Je nach Rotationsgeschwindigkeit und Konzentration variiert die Dicke des resultierenden Films. Höhere Konzentrationen und niedrigere Rotationsgeschwindigkeiten ergeben dickere Filme. Charakteristisch für rotationsbeschichtete Filme ist ein Materialaufwurf etwa 1-2 mm vom Probenrand entfernt. Dort wird beim Rotieren die Flüssigkeit zusammengedrückt. Es lagert sich daher an dieser Stelle besonders viel Material ab.

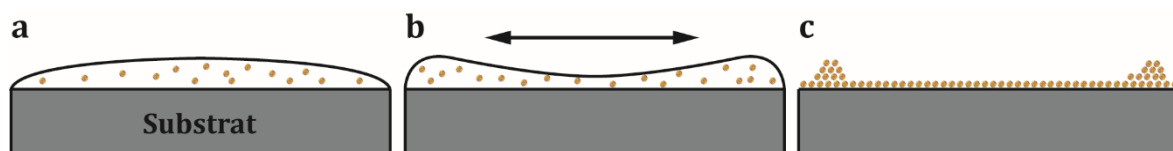


Abbildung 20 Schematische Darstellung der Rotationsbeschichtung eines Substrats. **a)** zeigt das mit der Ligandenlösung bedeckte Substrat. In **b)** wird die Flüssigkeit durch die Rotation nach außen getragen und baut sich an den Rändern auf. **c)** Der nach dem Abrotieren der Flüssigkeit zurückbleibende Partikelfilm.

Die zweite technisch einfache Filmherstellungsmethode ist das sogenannte „Drop-Casting“, also das Auftropfen der Partikel auf das zu beschichtende Substrat. Die

Erfahrung hat hierbei gezeigt, dass ein schnelles Eintrocknen der Partikellösung zu einer unerwünschten punktuellen Aggregation führt. Dies kann jedoch recht effektiv sowohl durch Abdecken der lösungsmittelfeuchten Probe als auch durch das Benutzen eines höhersiedenden Lösungsmittels abgemildert werden. Als praktikabel hat sich eine 1:6 Mischung aus Octan und Hexan herausgestellt. Deckt man eine mit diesem Lösungsmittelgemisch betroffene Schicht dicht ab dauert das Eintrocknen mehrere Stunden. Die Oberfläche ist je nach Partikelkonzentration mit einer dünnen relativ glatten Schicht oder einer dicken raueren Schicht bedeckt. Alternativ kann das Substrat ebenso in ein seitlich gekipptes, mit Partikellösung gefülltes Probengefäß gelegt werden. Der Deckel wird nur leicht aufgesetzt um ein Verdampfen des Lösungsmittels zu ermöglichen. Nach etwa 12 Stunden hat sich der Lösungsmittelpegel unter die Substratoberfläche zurückgezogen und beim Eintrocknen die Oberfläche mit einem Partikelfilm bedeckt.

Eine weitere verwandte Methode ist das sogenannte „Dip-Coating“, bei dem das zu beschichtende Substrat in eine Partikellösung getaucht und anschließend wieder herausgezogen wird. Beim Herausziehen baut sich der Partikelfilm mit der sich zurückziehenden Lösungsmittelgrenze nach und nach auf.

In den mit den genannten Methoden erhaltenen Filmen sind die Partikel jedoch noch mit Ölsäure eingeschlossen. Dieser langkettige Ligand ist jedoch isolierend und solche Filme weisen keinerlei Leitfähigkeit auf. Um unser Ziel eines effizienten Ladungstransports zu erreichen, muss die Ölsäure also durch einen anderen Liganden ersetzt werden. Zu diesem Zweck benutzen wir Liganden mit funktionellen Gruppen, die eine größere Bindungsaffinität zur Oberfläche der PbS Partikel als die Ölsäure haben. Der Ligandenaustausch wird durch einfaches Auftropfen der Ligandenlösung auf die präparierte Schicht erzielt. Nach 10 min Einwirkzeit wird die Lösung durch Rotationsbeschichtung getrocknet und zweimal mit dem reinen Lösungsmittel gewaschen um überschüssige Liganden-Moleküle zu entfernen. Bei manchen Lösungsmitteln ist besondere Vorsicht geboten, da das Aufbringen auf den Partikelfilm selbigen beschädigen kann. So verhindern die hohe Viskosität und der große Kontaktwinkel bei DMSO ein einfaches Verteilen des Lösungsmittels. Der Partikelfilm neigt dazu vom Lösungsmittel beschädigt oder lokal abgelöst zu werden. Es bilden sich dabei charakteristische ringförmige Defekte. Dies lässt sich leicht umgehen, wenn vor dem DMSO ein niedrigviskoses Lösungsmittel wie Aceton aufgetropft wird. In die Aceton-Schicht kann das DMSO problemlos eingespritzt werden und bedeckt durch das Vermischen die gesamte Oberfläche.

Ein weiteres Problem dieser Methode kommt bei kurzen Liganden vor. Wenn diese die Ölsäure ersetzen, verringert sich die Interpartikeldistanz und der Film zieht sich zusammen. Dies führt zum Entstehen von Rissen, die die Funktionsweise potentiell beeinträchtigen können.

Grenzflächenmethode

Abhilfe schafft hier die in dieser Arbeit zumeist genutzte Grenzflächenmethode. Hierbei wird der Film freischwimmend auf einer Flüssigkeit hergestellt und nach dem Ligandenaustausch auf ein Substrat abgelegt. Diese Methode entspricht der Filmherstellung, wie sie im SI von Kapitel C vorgestellt wird.³

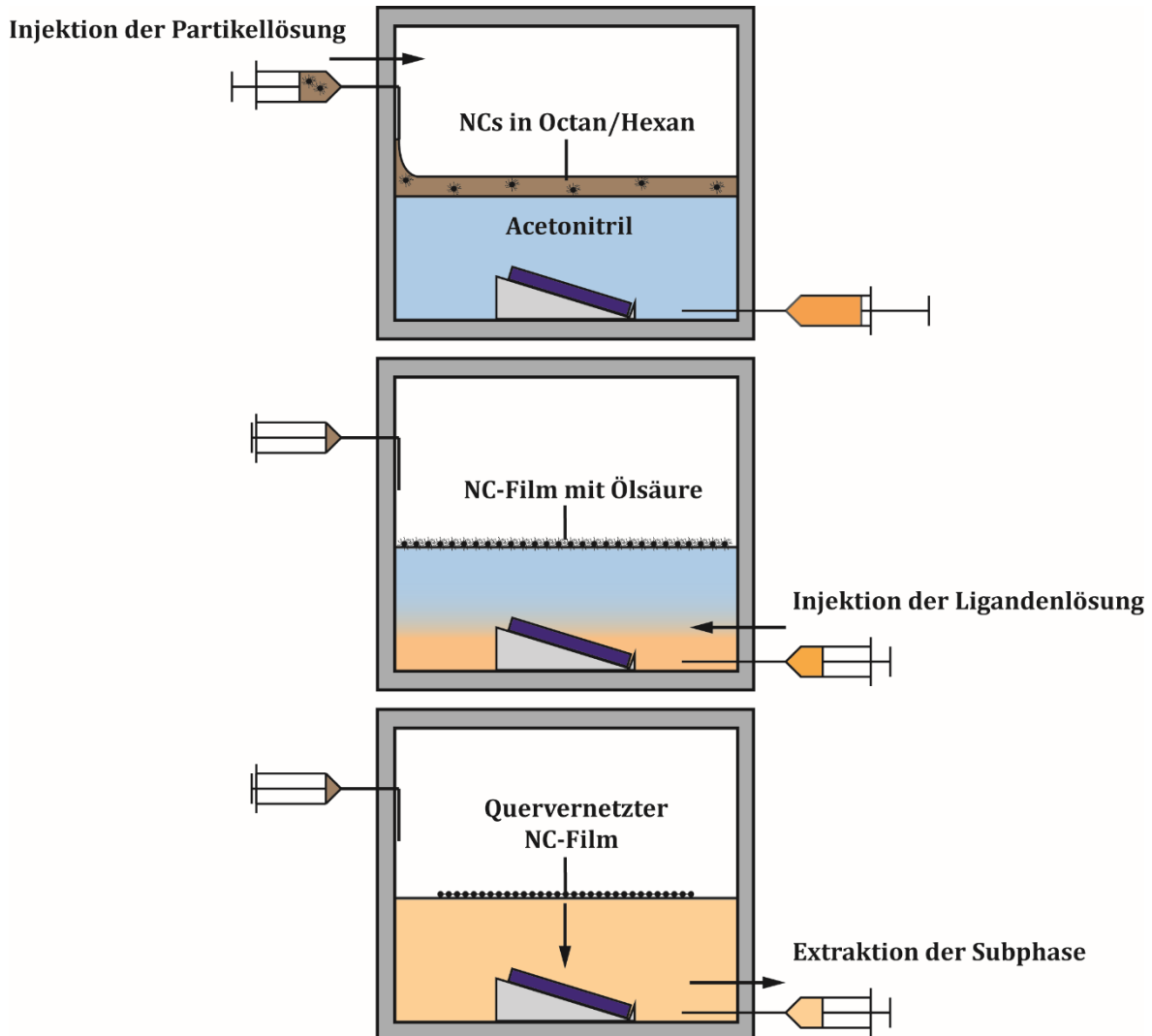


Abbildung 21 Schematische Darstellung der wichtigen Schritte bei der Filmherstellung über die Grenzflächenmethode. Übernommen und abgewandelt aus Ref. 3.

Das gereinigte, zu beschichtende Substrat wird in eine Teflonkammer gelegt und mit Acetonitril bedeckt. Die Auflage ist um 45° geneigt, um das Abfließen des Lösungsmittels zu erleichtern. Nach dem Schließen der Kammer wird über eine Kanüle die gewünschte Menge an Partikellösung auf die Oberfläche fließen gelassen. Durch Eintrocknen des Partikel-Lösungsmittels entsteht der gewünschte Film schwimmend auf der Oberfläche des Acetonitrils. Die Partikel sind zu diesem Zeitpunkt noch mit Ölsäure bedeckt. Sollen die Liganden ausgetauscht werden, muss die Acetonitril-Schicht mit Ligandenlösung unterschichtet und für mindestens 2 Stunden ruhen gelassen werden. In dieser Zeit diffundieren die Liganden-Moleküle durch das Medium, erreichen den auf der Oberfläche schwimmenden Partikelfilm und ersetzen die

Ölsäure. Die zwei Stunden Einwirkzeit sollte bei den genutzten PbS Partikeln nicht deutlich überschritten werden, da der Film ansonsten die Tendenz hat sich aufzulösen. Der fertige Film wird auf das Substrat überführt, indem die flüssige Phase langsam abgelassen wird. Nach etwa 5 min Wartezeit haftet der Film stark genug an der Oberfläche und das Substrat kann entnommen und auf einer Heizplatte bei 80 °C getrocknet werden. Nun wird der Film, wie schon zuvor beschrieben gewaschen und getrocknet.

Die optimale Partikelmenge und Dispersionsgeschwindigkeit wurde anhand einer Testreihe mit unterschiedlichen Konzentrationen, Volumina und Dispersionsgeschwindigkeiten bestimmt. Hierbei werden 3 nm Partikel mit Konzentrationen von 1, 3 und 7 $\mu\text{mol/L}$ in einer 1:6 Octan/Hexan Mischung eingesetzt. Das Volumen beträgt 30, 50, 100 oder 200 μL und die Geschwindigkeit 0,2, 0,5, 0,75, 1 oder 1,5 mL/min. Die so präparierten Schichten werden auf reine Silicium-Wafer abgelegt und die Morphologie im REM untersucht. Je nach eingesetzten Parametern variieren die Ergebnisse sehr stark. Zusammengefasst ergibt sich, dass Volumina zwischen 50 und 100 μL bei gleichzeitiger Konzentration über 3 $\mu\text{mol/L}$ die besten Ergebnisse liefern. Es sollten also genügend Partikel für mehrere Lagen zur Verfügung gestellt werden um Verluste durch Agglomeration am Gefäßrand zu kompensieren. Niedrigere Partikelmengen führen durchweg zu sehr kleinteiligen Partikelverbänden, die sich nicht mehr sinnvoll weiterverwenden lassen. Zu große Volumina stellen ebenfalls keine gute Alternative dar. Hier dauert das Verdampfen des Lösungsmittels zu lange und die Partikel tendieren dazu zu verklumpen.

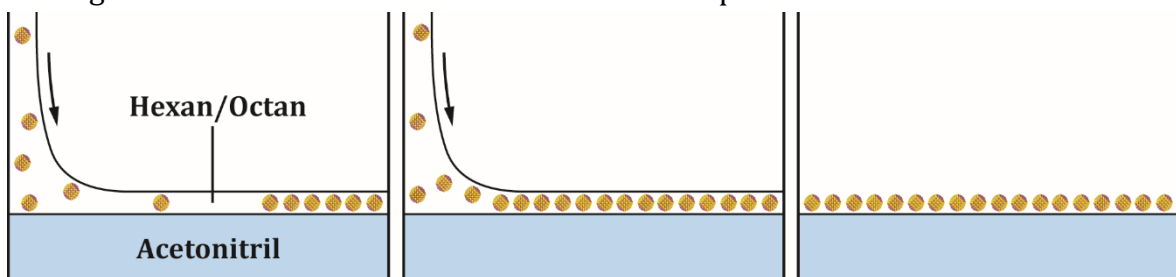


Abbildung 22 Entstehung des Partikelfilms im Verlauf der Grenzflächenmethode bei niedriger Dispersionsgeschwindigkeit ($\leq 0,2 \text{ mL/min}$).

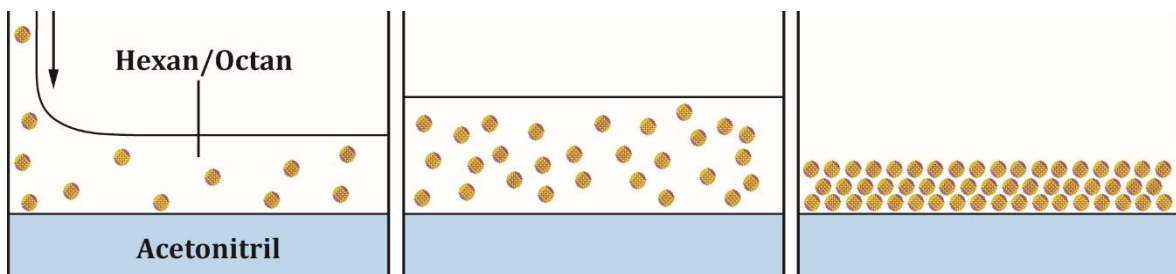


Abbildung 23 Entstehung des Partikelfilms im Verlauf der Grenzflächenmethode bei hoher Dispersionsgeschwindigkeit ($\geq 1 \text{ mL/min}$).

Analytische Methoden

Der Erfolg der Filmpräparation allgemein, sowie des Ligandenaustauschs speziell, muss für jedes Ligandensystem getestet werden. Für ersteres empfehlen sich Rasterelektronenmikroskopie (REM), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und diverse Röntgenbeugungsmethoden. Für letzteres haben sich 3 verschiedene Methoden bewährt: Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FT-IR), Röntgenphotoelektronen-spektroskopie (XPS) und Kleinwinkelstreuung.

Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie

FT-IR Aufnahmen werden im Rahmen dieser Arbeit an einem VERTEX 70v mit Vakuumsfunktion der Firma Bruker aufgenommen. Das Messen unter Vakuum ermöglicht die Auswirkung von Luftsauerstoff und Wasser zu minimieren und entfernt die starke CO₂ Absorptionsbande bei 2350 cm⁻¹.⁸³ Es stehen zwei separate Detektoren zur Verfügung. Ein Raumtemperaturdetektor, sowie ein Tieftemperaturdetektor mit deutlich höherer Empfindlichkeit. Um ein gutes Signal zu Rausch Verhältnis zu erzielen muss letzterer ab etwa 30 min vor der Messung mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden. FT-IR Proben werden wie zuvor beschrieben entweder auf KBr oder auf CaF₂ Fenster hergestellt. KBr ermöglicht Aufnahmen bis hinab zu 300-400 cm⁻¹, kann jedoch aufgrund seiner Löslichkeit nicht zusammen mit protischen Lösungsmitteln eingesetzt werden.^{84,85} In diesem Fall muss auf CaF₂ zurückgegriffen werden, was chemisch deutlich stabiler ist, jedoch auch ab 1110 cm⁻¹ nur noch ca. 50% des einfallenden Lichts transmittiert und somit potentiell wichtige Signale überdeckt.^{86,87} Zum Untersuchen, ob der Ligandenaustausch erfolgreich war, wird die Absorption eines mit Ligandenmolekülen behandelten Films mit der Absorption eines mit Ölsäure funktionalisierten Films verglichen. Auf diese Weise lässt sich recht zuverlässig sagen ob, und in welchem Umfang, Ölsäuremoleküle ausgetauscht wurden.

Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Eine weitere zuverlässige Methode um den Erfolg des Ligandenaustauschs zu testen ist die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS). Das Funktionsprinzip basiert auf dem äußeren Photoeffekt, bei dem Elektronen aus einer Festkörperoberfläche mit Photonen angeregt werden und aus dem Material emittiert werden.²⁸ Wie der Name schon sagt, wird bei der XPS mit Röntgenstrahlen angeregt. Aufgrund der hohen Energie der Photonen sind die Rumpfelektronen aus den inneren Atomorbitalen des Materials betroffen.

Von der kinetischen Energie der Photoelektronen lässt sich auf die Bindungsenergie des ursprünglichen Atomorbitals schließen. Die Intensität der Signale ist proportional zur Häufigkeit des jeweiligen Elements in der Probe. Es ist uns somit möglich dank XPS die chemische Zusammensetzung unserer Probe zu bestimmen. Durch das Auflösen der Orbitalenergien einzelner Atome können zudem Änderungen im Bindungsverhalten ermittelt werden. So nutzen wir XPS um den Ligandenaustausch zu überwachen, indem wir die Orbitalenergien potentiell an der

relevanten Ligand-Partikel-Bindung beteiligter Atome untersuchen. Hierfür werden XPS Spektren des Partikelfilms vor und nach dem Ligandenaustausch aufgenommen. Das Prozedere kann am Beispiel des Ligandenaustauschs mit Cu-Tetraaminophthalocyanin (Cu-TAPc) dargestellt werden.³ In **Abbildung 24** sind die XPS Spektren der Pb 4f Region für diesen Vorgang abgebildet. Die zwei starken Signale bei 142,7 eV und 137,8 eV in Spektrum **1**) entsprechen dem erwarteten Wert für Pb 4f_{5/2} und Pb 4f_{7/2} in PbS Kristallen. Die zwei schwachen Signale bei 143,8 eV und 138,8 eV können auf Ölsäure gebundene Bleiatome zurückgeführt werden. Spektrum **2**) zeigt den Zustand nach dem Ligandenaustausch. Hier ist das Signal Ölsäure gebundener Bleiatome deutlich verringert. Gleichzeitig ist ein neues Signal bei 144,8 eV und 139,8 eV hinzugekommen, welches durch Cu-TAPc gebundene Bleiatome erklärt werden kann. Daraus lässt sich nun schließen, dass der Ligandenaustausch erfolgreich war, aber auch immer noch ein gewisser Anteil der ursprünglichen Ölsäureschicht vorhanden ist.

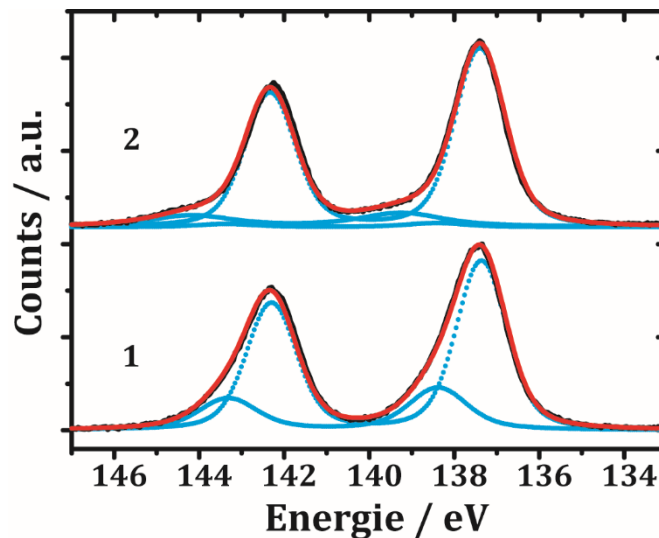


Abbildung 24 XPS Spektrum eines 1) PbS/Ölsäure films und eines 2) PbS/Cu-TAPc Films. Die Graphik ist aus Ref. 3 übernommen und abgewandelt worden.

Röntgenbeugung

Für die Strukturaufklärung kristalliner Materialien bietet sich die Röntgenbeugung an. Im folgenden Abschnitt soll ein kurzer Überblick über den Einsatz dieser Messtechnik in meiner Forschungsarbeit gegeben werden. Für eine ausführliche Einführung in die Röntgenbeugung und die Kleinwinkelstreuung wird auf die folgende Literatur verwiesen, auf der dieser Abschnitt basiert:^{88,89}

- G. Renaud, R. Lazzari, F. Leroy, *Surface Science Reports* **2009**, 64, 255
- W. Massa, *Kristallstrukturbestimmung*, 8. Aufl., Springer Spektrum, Wiesbaden, **2015**

Elektromagnetische Strahlung bietet vielseitige Möglichkeiten die chemischen und strukturellen Eigenschaften von Materialien zu untersuchen. So beinhaltet die Röntgenstreuung eine Familie nicht destruktiver Strukturaufklärungstechniken basierend auf der Streuung einfallender Röntgenstrahlen am zu messenden Material.

Beugung tritt auf wenn die Wellenlänge des eingestrahnten Lichts die gleiche Größenordnung wie der Gitterlinienabstand des untersuchten Materials hat. Bei Atomgittern, sowie den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Partikelstrukturen ist dies für Röntgenstrahlung der Fall. Die auftreffenden Röntgenstrahlen werden an der Elektronenhülle der Atome gebeugt. Die so austretenden Wellen interferieren untereinander und bilden abhängig von den Gitterabständen im Material durch konstruktive und destruktive Interferenz ein für das Material charakteristisches Beugungsmuster. Der Strukturaufklärung mit Röntgenbeugung liegt die Bragg-Gleichung zugrunde, welche die Bedingung für eine konstruktive Interferenz beschreibt:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (37)$$

Mit n der Beugungsordnung und $n \in \mathbb{N}$, λ der Wellenlänge in nm, d dem Abstand zwischen zwei Gitterebenen in nm und θ dem Bragg-Winkel zwischen Röntgenstrahl und Gitterebene. Es gibt demnach für jede Netzebenen­schar nur spezifische Winkel bei denen die Interferenz konstruktiv ist, den Bragg-Winkeln. Die resultierenden Strahlen können von einem Detektor aufgenommen werden. Es werden für die Kristallstruktur und Gitterparameter spezifische Muster gemessen. Es ergeben sich nun verschiedene Mess-Modi, von denen die in dieser Arbeit genutzten im Folgenden kurz vorgestellt werden sollen.

Messmethoden

Bei der klassischen Röntgenbeugung (XRD) wird die Probe mit Röntgenlicht durchstrahlt. Das durch Beugung entstandene Beugungsbild gibt Rückschluss auf die atomare Ordnung des Materials. XRD ermöglicht es dreidimensionale Strukturen aufzuklären. In unserem Fall möchten wir jedoch die Ordnung ausgedehnter zweidimensionaler Filme bestimmen. Um solche Gebilde zu untersuchen muss die Oberflächenempfindlichkeit der Methode erhöht werden. Zu diesem Zweck wird im streifenden Einfall gemessen. Bei dieser, in **Abbildung 25** dargestellten Messgeometrie trifft der einfallende Strahl mit einem Winkel α_i auf die Probenoberfläche und wird mit dem gleichen Winkel spiegelnd reflektiert. Die gestreuten Strahlen treten hingegen bei einem Winkel von α_f gegen die Probenoberfläche und einem Winkel von $2\theta_f$ gegen den transmittierten Strahl aus. Da wir soweit wie möglich die Oberfläche untersuchen möchten, empfiehlt es sich unterhalb des kritischen Winkels des Materials, also im Winkelbereich der totalen Reflexion, zu arbeiten. Dies stellt sicher, dass der Strahl nur wenig in die Oberfläche eindringt und daher vor allem die zweidimensionale Information ins Gewicht fällt.

Übliche Methoden mit dieser Messgeometrie sind die Röntgen-diffraktometrie im streifenden Einfall „*grazing incidence x-ray diffraction*“ (GIXD) oder deren Kleinwinkelvariante „*grazing incidence small angle x-ray diffraction*“ (GISAX). Kleinwinkelstreuung dient der Untersuchung von Strukturen mit einer Gitterkonstante im Nanometerbereich, während Weitwinkelstreuung im Å-Bereich

empfindlich ist. Je größer die Struktur im Realraum, desto kleiner die Abstände im Beugungsbild (reziproker Raum).

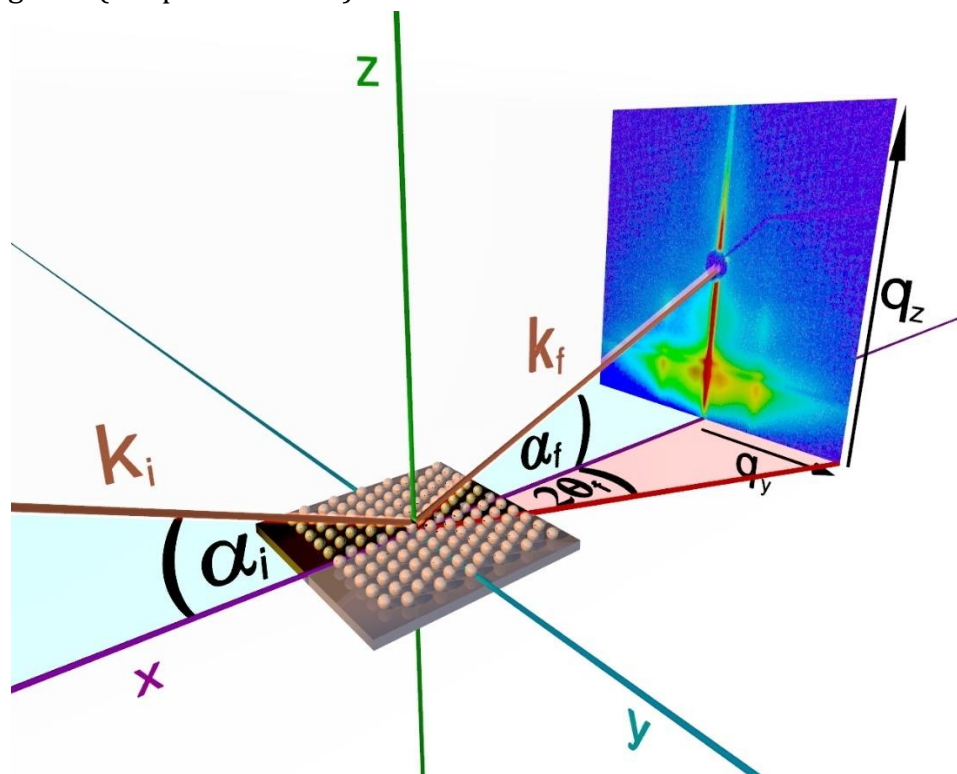


Abbildung 25 Messgeometrie eines GISAXS Experiments. Abbildung zur Verfügung gestellt von Dr. Andreas Meyer, Uni Hamburg.⁹⁰

Eine verwandte Methode ist die Röntgenreflektometrie. Hierbei misst man die Intensität der in einem flachen Einfallswinkel an der Probenoberfläche reflektierten Röntgenstrahlen. Je nach Oberflächenbeschaffenheit weicht die gemessene Intensität von der durch die Fresnel-Gleichungen vorhergesagten Intensität ab. Besteht das Material aus mehreren Schichten, so interferieren die an den verschiedenen Grenzflächen reflektierten Strahlen untereinander. Die gemessene Intensität hängt dann ebenfalls von der Schichtdicke der einzelnen Schichten ab. Dies ermöglicht es die Dicke eines homogenen, auf der Oberfläche eines Silizium-Wafers liegenden Films genau zu bestimmen.

Synchrotronstrahlung

Die benötigte Integrationszeit, sowie die Auflösung der gemessenen Beugungsbilder hängen direkt von der Strahlqualität ab. Einen Strahl besonderer Güte bietet die Synchrotronstrahlung. Als Synchrotronstrahlung bezeichnet man elektromagnetische Strahlung, die auftritt, wenn relativistische geladene Teilchen zum Beispiel aufgrund eines Magnetfelds von ihrer geraden Trajektorie abgelenkt werden. Es handelt sich demnach im physikalischen Sinne um eine Bremsstrahlung, die tangential zur Flugbahn des geladenen Teilchens austritt. Bei den in dieser Arbeit besuchten Synchrotronstrahlquellen, dem *Deutschen Elektronen Synchrotron* (DESY) in Hamburg und der *European Synchrotron Radiation Facility* (ESRF) in Grenoble, handelt es sich um Elektronensynchrotrons.

Die so gewonnene Strahlung besitzt eine Reihe für die Anwendung interessante Eigenschaften:

- Sie besitzt ein kontinuierliches Spektrum vom infraroten Bereich bis tief in die Röntgenstrahlung. Die für das zu untersuchende Material optimale Energie kann somit ausgewählt werden.
- Hohe Brillanz.
- Hohe Intensität.
- Sie ist typischerweise gepulst, da zur Erzeugung Elektronenpakete genutzt werden.
- Sie ist polarisiert.

Wir führen Experimente am Synchrotron aufgrund der ersten drei Eigenschaften durch. Dies ermöglicht es, Beugungsbilder mit einem guten Signal-Rausch-Verhältnis und einer guten Auflösung innerhalb kurzer Messzeiten aufzunehmen. So können wir am Synchrotron innerhalb von wenigen Sekunden ein Bild aufnehmen für das an einer Laborquelle mehrere Stunden Integrationszeit nötig gewesen wären. Synchrotronstrahlung ermöglicht es außerdem den Strahldurchmesser extrem zu reduzieren, wie in den Nanodiffraktions-Messungen aus Kapitel D, oder wie in Kapitel E zeitabhängige Messungen durchzuführen.

Durchgeführte Messungen

GISAXS, GIWAXS und XRD sind gute Methoden um die Assemblierung geordneter Partikelfilme zu überwachen und Informationen über die strukturelle Auswirkung des Ligandenaustauschs zu bekommen. Da es sich aber um sehr komplexe Systeme handelt, muss bei der Auswertung mit besonderer Vorsicht vorgegangen und ein adäquates Modell für die Modellierung des hybriden Materials verwendet werden. Zum Beantworten der in der Zielsetzung formulierten strukturellen Fragestellungen wurden diverse Messungen an verschiedenen Messapparaturen durchgeführt.

Kleinwinkelstreuungsmessungen wurden im Verlauf dieser Arbeit sowohl an einem Laborgerät im Arbeitskreis von Professor Schreiber, im Institut für Angewandte Physik an der Universität Tübingen, als auch an Synchrotron Quellen im In- und Ausland durchgeführt.

Synchrotron-Messungen fanden entweder an den Strahllinien P03 und P10 am DESY, oder an den Strahllinien ID-3 und ID-10 am ESRF statt. Die Energie der eingesetzten Photonen muss dabei so gewählt werden, dass sie nicht auf eine Absorptionsbande des Bleisulfids fällt. Andererseits ändert die Energie auch den Betrag des q -Vektors. Je größer die Photonenenergie, je kleiner der q -Vektor. Der Einfallswinkel wird materialabhängig gewählt und sollte unter dem Totalreflektionswinkel liegen, um ein tiefes Eindringen des Strahls in das Material zu vermeiden. Bei unseren Messungen wurden meist verschiedene Winkel eingestellt und der beste im Nachhinein anhand der Beugungsbilder ausgewählt. Der Vorteil von Synchrotronstrahlung liegt sowohl in der einstellbaren Energie (mit viel Justierarbeit

verbunden) als auch in der hohen Brillanz der Quelle. Dies ermöglicht mit deutlich kürzeren Belichtungszeiten zu arbeiten und dennoch ein hervorragendes Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten.

Vor jeder Messung muss zunächst sichergestellt werden, dass die Probe korrekt ausgerichtet ist. Das heißt, dass ihre Oberfläche parallel zur Strahlachse x und zur seitlichen Translationsachse y ausgerichtet ist. Dies wird durch sogenanntes „*knife edging*“ sichergestellt. Hierbei wird die auszurichtende Achse parallel zu x gefahren und die Strahlleistung bei Variieren der Probenhöhe z gemessen. Ab einer gewissen Höhe schneidet die Probe den Strahl, woraufhin die gemessene Leistung sinkt, bis der Strahl zuletzt vollständig geblockt wird. Die Mitte der so erhaltenen Kurve wird angefahren und die Leistung bei gleichzeitiger Rotation um die y -Achse gemessen. Im Idealfall hat die so erhaltene Leistungskurve die Form einer Dreiecksfunktion, deren Maximum den korrekten Winkel darstellt. Ist die Kurve asymmetrisch oder abgeflacht muss die Probenhöhe angepasst werden. Die Prozedur ist abgeschlossen, sobald es innerhalb zweier Iterationen keine nennenswerte Änderung mehr gibt.

Am DESY wurde die Korrelation zwischen der Ausrichtung des Atomgitters der einzelnen Nanopartikel und der mesokristallinen Struktur des Partikelensembles untersucht. Die daraus hervorgegangenen Ergebnisse sind in Kapitel D wiedergegeben.

An der ID-03 Strahllinie der ESRF wurde zunächst die Struktur mit Ölsäure funktionalisierter Partikelfilme untersucht. Besondere Aufmerksamkeit lag hierbei auf dem Einfluss der Partikelausrichtung auf die Struktur solcher Materialien. Die aus diesen Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse sind in Kapitel B zu finden.

An der ID-10 Strahllinie der ESRF wurde die strukturelle Änderung in PbS Partikelfilmen während des Ligandenaustauschs zeitabhängig untersucht. Besonders ist hierbei, dass die Filme mit der Flüssig-Gas-Grenzflächenmethode hergestellt wurden. Bei diesem Experiment lag der zu messende Film daher nicht wie üblich auf einem festen einkristallinen Substrat, sondern schwamm während der Messung auf einer Flüssigkeit. Dies ermöglicht einen Prozess, der nicht durch ein festes Substrat beeinflusst und eingeschränkt wird. Da die strukturelle Änderung im Verlaufe des Ligandenaustauschs einen großen Einfluss sowohl auf die Ausbildung des Films an sich, als auch auf die Funktion der später daraus hergestellten Materialien hat, ist dies ein wichtiges Forschungsfeld für die Zukunft der gekoppelten Nanosysteme. Bislang wurden zwar die Vorher-nachher-Unterschiede untersucht, jedoch mangelt es noch an Erkenntnissen über den dazwischenliegenden Mechanismus. Die im Verlauf dieses Experiments erlangten Erkenntnisse sind in Kapitel E zusammengefasst.

Die universitätsinterne Apparatur ist ein Xeuss 2.0 SAXS Gerät der Firma Xenocs, Frankreich. Genutzt wird hier eine $\text{CuK}\alpha$ Strahlung mit einer Wellenlänge von $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$. Der Durchmesser des hochauflösenden Strahls war $0,5 \times 0,5 \text{ mm}^2$. Datenaufnahme erfolgt mittels eines Pilatus-300 K Photonendetektors, mit 487×619 Pixeln. Die Probendetektor-Distanz kann je nach Bedarf variiert werden. Eine typische Distanz entspricht 1195 mm . Des Weiteren gibt es die Möglichkeit

parallel Weitwinkelmessungen durchzuführen. Hierzu ist ein Pilatus-100 K Photonendetektor in der Probenkammer unter dem Strahl versetzt montiert.

Elektronenmikroskopie

Für morphologische Untersuchungen der präparierten Partikelfilme empfiehlt sich die Rasterelektronenmikroskopie (REM). Mit dieser Methode können schnell und unproblematisch Realraumaufnahmen der zu untersuchenden Filme erstellt werden. Hierbei gilt es jedoch einige Vorbereitungen zu treffen. Da bei der REM die Probenoberfläche mit Elektronen beschossen wird, läuft diese Gefahr sich elektrisch aufzuladen. Dies ist insofern problematisch, da solch ein Aufladen durch elektrische Abstoßung weiteres Abrastern mit Elektronen erschwert und zu hohem Rauschen im Signal führt. Ein gängiges Mittel zum Verhindern der Aufladung ist es, die Probe elektrisch leitfähig zu machen und zu erden. In unserem System sind die organischen Ligandenmoleküle problematisch. Vor den REM-Aufnahmen müssen die Proben von überschüssigen Ligandenmolekülen befreit und daher gründlich gewaschen werden. In dieser Arbeit wurden die REM Aufnahmen an einem Rasterelektronenmikroskop Modell SU8030 der Firma Hitachi erstellt. Es stehen in diesem Gerät drei Detektoren (Lower, Upper und Top) zur Verfügung. Der Elektronenstrahl wird per kalter Feldemission bei ultraniedrigen Spannungen erzeugt. Die Auflösung beträgt 1,3 nm bei 1 kV und 1,0 nm bei 30 kV. Die Beschleunigungsspannung kann zwischen 500 V bis 30 kV betragen. Um die mit organischem Material stark bedeckten/durchwirkten Filme auflösen zu können, musste bei niedrigen Beschleunigungsspannungen von wenigen kV gearbeitet werden.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) bietet eine signifikant höhere Auflösung als REM und bietet sich daher zur Untersuchung der Partikelgröße und Partikelmorphologie an. Mit hochauflösender TEM (HR-TEM) können sogar einzelne Atome abgebildet werden. Im Gegensatz zur Rasterelektronenmikroskopie, werden bei der TEM die vom Material transmittierten Elektronen gemessen. Da Elektronen an Festkörpern einen hohen Absorptionsquerschnitt haben, können nur dünne Schichten mit dieser Methode untersucht werden. Je nach Beschleunigungsspannung (typischerweise zwischen 80-400 kV), gewünschter Auflösung und Ordnungszahl der Atome des Materials, kann die geeignete Materialdicke bis zu etwa hundert Nanometer betragen. Dieser Wert sollte nicht wesentlich überschritten werden, da es sonst zu einer starken chromatischen Aberration kommen kann. Generell gilt hierbei, dass sowohl höhere Beschleunigungsspannungen und niedrigere Ordnungszahlen die mögliche Schichtdicke erhöhen. Im Folgenden wird kurz auf zwei in dieser Arbeit genutzte TEM Methoden eingegangen.

Eine der Bildentstehung nach mit REM verwandte Methode ist die Rastertransmissionselektronenmikroskopie (STEM). Hierbei wird der Elektronenstrahl auf die Probenoberfläche fokussiert und die Probe abgerastert. Gemessen wird der Strom der durch die Probe transmittierten Primärelektronen im Zusammenhang mit der Elektronenstrahlposition. Es wird zwischen Hellfeld und

Dunkelfeldelektronen unterschieden. Bei sehr leistungsfähigen Geräten können mit dieser Methode einzelne Atome aufgelöst werden. **Abbildung 26 a)** zeigt beispielhaft eine hochauflösende TEM-Aufnahme und wie sie zum Beispiel dazu dienen kann die Ausrichtung der Atomgitter zweier Partikel zu untersuchen. In diesem Bild ist deutlich sichtbar, dass die Atomgitter der Partikel zueinander ausgerichtet sind.

Im TEM kann zudem durch Nutzung der Elektronenbeugung am Material die Struktur des Materials untersucht werden. Das Prinzip ähnelt der Röntgenbeugung, jedoch kann nur die Intensitätsverteilung der gebeugten Elektronen, nicht aber deren Phase analysiert werden. Die Struktur des untersuchten Materials ist somit nicht direkt bestimmbar. In der Regel wird eine Struktur vorausgesetzt, mit deren Beugungsmuster das Signal dann verglichen wird. **Abbildung 26 c)** zeigt solch ein Elektronenbeugungsbild eines PbS-Nanopartikelfilms.

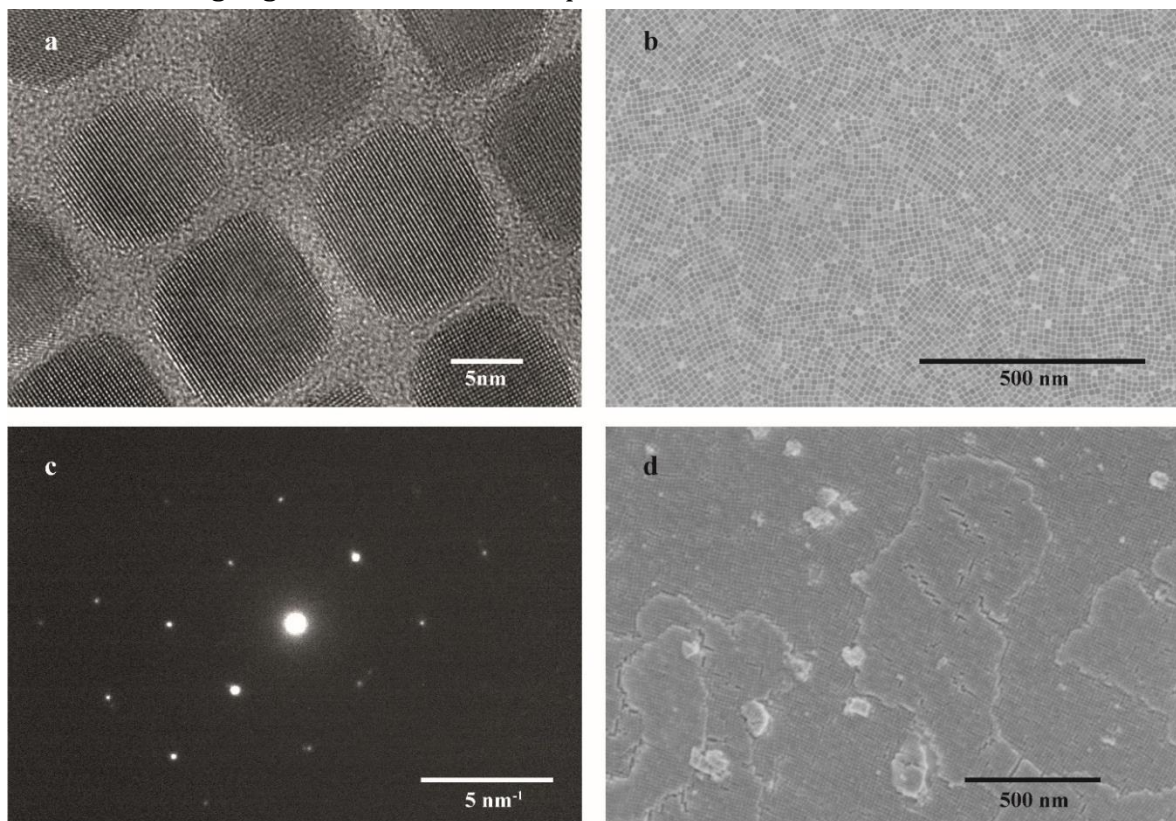


Abbildung 26 a) HR-TEM und **b)** TEM Aufnahme eines mesokristallinen PbS NC-Films. **c)** Elektronenbeugungsbild der in **a)** abgebildeten Probe. Es wurde an unterschiedlichen Stellen gemessen. Daher ist die Ausrichtung der Partikel in **a)** nicht gleich der Ausrichtung des Beugungsmusters in **c)**. **d)** REM Aufnahme eines vergleichbaren Films. Das HR-TEM-Bild **a)** und das Beugungsbild **c)** wurden, im Rahmen eines Nutzerprojekts an der „Molecular Foundry“ in Kalifornien, durch Frau Virginia Altoe aufgenommen. **b)** und **d)** wurden am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Tübingen durch Frau Elke Nadler aufgenommen.

Feld-Effekt-Transistoren

Feld-Effekt-Transistoren werden durch Ablegen eines Partikelfilms auf ein geeignetes Testsubstrat präpariert. Die Testarchitektur eines einzelnen Kontaktpaares, sowie eines ganzen Testsubstrats ist in **Abbildung 27** dargestellt. Als

Filmherstellungsmethode kommen dabei alle zuvor genannten Methoden in Frage. So wurde für die Untersuchung TTFDA funktionalisierter Partikelfilme zunächst vor allem mit Rotationsbeschichtung und anschließendem Ligandenaustausch gearbeitet. Die Ergebnisse werden in Kapitel A präsentiert. Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde die FET Präparation auf die Grenzflächenmethode umgestellt. Je nach eingesetztem Ligandensystem wurden optimale Werte für dünne (Kapitel C) oder dicke Filme (Kapitel F) erzielt. Es ist nicht ganz klar was diesen Unterschied bewirkt.

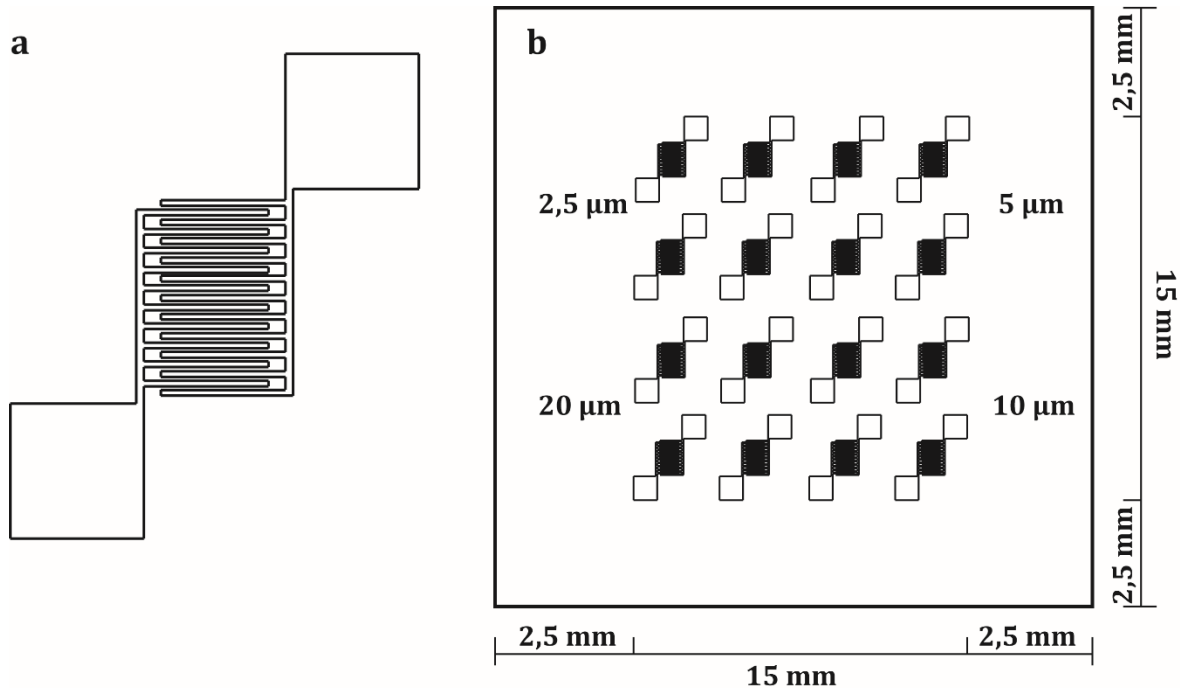


Abbildung 27 Geometrie eines **a)** einzelnen Kontaktpaares, sowie **b)** eines ganzen FET-Testsubstrats.

Bei der Messung der Transporteigenschaften via FET müssen grundlegende Parameter beachtet werden. So ist es von äußerster Wichtigkeit die Messgeschwindigkeit auf einen passenden Wert einzustellen. Variiert man die Spannung am Gate-Kontakt des FET, so nimmt der zwischen Source und Drain gemessene Strom unmittelbar an diesem Zeitpunkt einen sehr hohen Wert an und fällt anschließend exponentiell ab. Dieses Verhalten beruht auf den kapazitiven Strömen, die beim Anlegen der Spannung im Material, sowie im gesamten Messaufbau erzeugt werden und das eigentliche Signal zunächst überdecken. Dieser parasitäre Anteil am gemessenen Strom verschwindet jedoch innerhalb weniger Millisekunden. Der zweite Effekt hingegen, ist ein zeitlich ausgedehntes Abklingen der gemessenen Spannung. Liu et al. schreiben diesen Effekt dem langsamen Abschirmen der Gate-Spannung durch Ladungsträger zu, die langlebige Fallenzuständen in der untersten Lage des Partikelfilms auffüllen.⁹¹ Das gründliche Ausheizen der Substrate um adsorbierte Wassermoleküle von der Oberfläche zu entfernen führt zu keiner Verbesserung des Verhaltens. Ebenso wirkungslos ist das Passivieren der an der Oberfläche des Substrats vorkommenden polaren Silanolgruppen mit Hexamethyldisilazan.⁹² Dies spricht gegen einen Trappingprozess an der Grenzfläche zwischen dem Gate-Oxid und dem Partikelfilm.

Vielmehr müssten die abschirmenden Ladungsträger direkt in das Gate-Oxid injiziert werden, oder sich im Partikelfilm selbst befinden.⁹² Jedoch kann auch eine Vielzahl weiterer ungewünschter Effekte zum zeitlichen Abklingen des Stroms führen. Eine endgültige Klärung des ablaufenden Prozesses bedarf also noch weiterer Untersuchungen. Aufgrund beider Effekte muss eine sehr kurze (<10 ms) sowie eine sehr lange (>1 min) Messzeit vermieden werden. Ersteres würde sowohl zum Überschätzen der Messwerte, als auch zu einer falschen Form der gemessenen Transistorkennlinie führen. Letztere führt lediglich zum Unterschätzen der Messwerte. Aus unseren Messungen folgt, dass kapazitive Ströme unbedingt vermieden werden müssen und zur Not etwas niedrigere Messwerte in Kauf genommen werden sollten. In der Praxis erreichen wir dies durch das Einstellen einer kurzen Wartezeit zwischen dem Anlegen der Gate-Spannung und der Messung des Stroms. Eine Wartezeit von 20 ms hat sich im Experiment bewährt und wird standardmäßig in all unseren Messungen eingesetzt.

Ein weiterer wichtiger Messparameter ist die Anzahl der Netzstropmpulse (NPLC) über die gemittelt wird. NPLC = 1 bedeutet in diesem Zusammenhang, dass das Signal über eine komplette Phase des 50 Hz Netzstroms gemittelt wird. Je höher der NPLC Wert ist, desto besser ist das Signal/Rauschen Verhältnis, aber auch desto länger dauert die Messung. Ein NPLC von 1, entsprechend einer Messzeit von 20 ms hat sich in der Praxis bewährt.

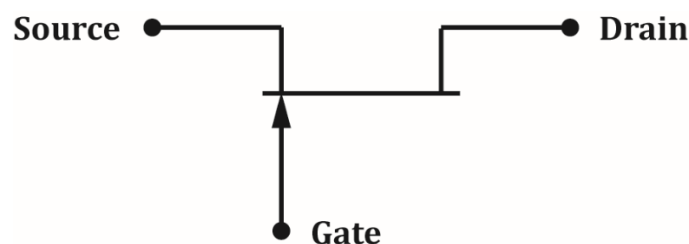


Abbildung 28 Schaltkreis eines Feldeffekttransistors mit drei Kontakten: Source, Drain und Gate.

Zuletzt muss auch die Art der Majoritätsladungsträger berücksichtigt werden. Betrachten wir zunächst das in **Abbildung 28** dargestellte Schaltsymbol eines FETs. Wir sehen, dass sowohl das Gate-, als auch das Drain-Potential gegen die Source-Elektrode referenziert sind. Das bedeutet, dass das von uns eingestellte Gate-Potential immer auch vom Drain-Potential abhängt. Am anschaulichsten lassen sich die daraus erwachsenden Implikationen anhand eines kurzen Beispiels erklären. Stellen wir an einem FET eine Gate-Spannung von $V_G = -40$ V und eine Drain-Spannung von $V_{DS} = 5$ V ein, dann liegt das Gate-Potential 40 V unter dem Source-Potential, also näher am Vakuum-Niveau, und das Drain-Potential 5 V über dem Source-Potential. Der Potentialunterschied zwischen Gate und Drain beträgt daher 45 V statt den gewünschten 40 V. Die durchschnittliche Menge der im gesamten Kanal angereicherten Ladungsträger entspricht also dem einer höheren Gate-Spannung und verfälscht die gemessene Stromstärke, sowie alle daraus abgeleiteten Größen. Im entgegengesetzten Fall, mit einer negativen Spannung $v_{DS} = -5$ V, beträgt der

Potentialunterschied zwischen Gate und Drain nur 35 V und die durchschnittliche Ladungsträgermenge ist entsprechend niedriger. Da ein Unterschätzen des Wertes vorsichtiger ist, empfiehlt es sich bei lochleitenden Materialien, wo die Modulation bei negativen Gate-Spannungen geschieht, negative Source-Drain-Spannungen anzulegen. Bei elektronenleitenden Materialien sollte dementsprechend bei positiven Source-Drain-Spannungen gemessen werden.

Zusammenfassung der Ergebnisse

Im folgenden Abschnitt fasse ich die Experimente und Ergebnisse der angehängten Manuskripte kurz zusammen. In Kapitel A werden leitfähige mesokristalline Nanokristall-Filme hergestellt und auf ihre strukturellen und elektronischen Eigenschaften untersucht. Zu diesem Zweck stellen wir durch Spin-Coaten dünne Filme aus PbS-Nanokristallen her und funktionalisieren sie mit dem zweizahnigen Dicarboxy-Tetrathiafulvalen (TTFDA) Molekül. Der erfolgreiche Ligandenaustausch kann durch FT-IR und XPS, sowie anhand der mit Kleinwinkelstreuung beobachteten Filmkontraktion im Laufe des Austauschprozesses nachgewiesen werden.

Durch GISAXS und REM-Untersuchungen können geordnete mesokristalline Strukturen in den präparierten Filmen nachgewiesen werden. Für die meisten Proben wird hierbei eine quasikubische Struktur bestimmt, wobei ein Winkel in der Oberflächenebene mit 86° vom kubischen Gitter abweicht. Der gemessene Interpartikel-Abstand stimmt mit einer Länge von 1.1 nm sehr gut mit der Länge des TTFDA-Moleküls überein (1 nm).

Zentraler Aspekt dieser Arbeit ist es einen Einblick in die elektronischen Eigenschaften eines COIN-Materials zu erlangen und die Resonanz zwischen den Partikel- und den Liganden-Energieniveaus in Bezug auf die Transporteigenschaften zu untersuchen. Als Grundlage dienen ausgiebige theoretische Berechnungen des zu untersuchenden Systems mit dichtefunktionaltheoretischen Methoden. Aus diesen Berechnungen geht hervor, dass zwischen dem HOMO des TTFDA Moleküls und dem $1S_h$ Zustand des PbS-Nanopartikels eine gute Resonanz zu erwarten ist. Entsprechend unserer Theorie eines stark gekoppelten hybriden Materials, müsste das Material also Lochleitend sein. Zudem sollte diese Resonanz, laut Berechnungen signifikant von der Partikelgröße abhängen. Je größer die Partikel, desto besser der energetische Überlapp und daher desto größer die Resonanz und schlussendlich auch die Ladungsträgerbeweglichkeit im Material. Aufgrund des nur sehr geringen energetischen Überlapps, wird bei Größen unter 6 nm hingegen keine signifikante Resonanz erwartet.

Da solch ein Verhalten also ein guter Hinweis auf einen Anteil des Moleküls am Ladungstransport wäre, wurden FETs aus Filmen mit verschiedenen Partikelgrößen hergestellt. Aus den Messungen folgt sowohl die erwartete Lochleitung als auch die erwartete Partikelgrößenabhängigkeit. Die ermittelten Werte variieren zwischen einer Größenordnung von $10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ für große Partikel ($\sim 9 \text{ nm}$) und einer

Zusammenfassung der Ergebnisse

Größenordnung von $10^{-6} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ für kleinere Partikel ($\sim 7 \text{ nm}$). Für Partikel von 5 nm und kleiner kann hingegen keine Leitfähigkeit nachgewiesen werden. Eine Oberflächenbehandlung der NCs mit PbCl_2 verbessert die Beweglichkeiten nur unwesentlich, reduziert jedoch messbar die Ladungsträgerkonzentration.

Weiteren Einblick in die elektronischen Eigenschaften des COIN-Materials liefern Photolumineszenz und photothermische Deflektionsspektroskopie (PDS). Für eine Partikelgröße von ca. 4 nm ist eine starke Photolumineszenz sowohl für die ursprünglichen, ölsäurefunktionalisierten Partikel, als auch für die mit TTFDA funktionalisierten Partikel messbar. Bei größeren, 7,5 nm Partikeln quencht der Ligandenaustausch die Photolumineszenz. Dieser Effekt kann mit einem Anstieg der Anzahl möglicher Pfade einer nichtstrahlenden Ladungsträger-Rekombination durch eine verbesserte Kopplung innerhalb des Nanokristall-Gefüges erklärt werden. Allerdings ist aufgrund der Komplexität dieser Mechanismen Vorsicht vor allzu schnellen Rückschlüssen geboten. Bei der photothermischen Deflektionsspektroskopie zeigt sich durch den Ligandenaustausch eine Abnahme der Urbach-Energie von 34 meV auf 29 meV. Dies unterstützt die Sicht auf PbS/TTFDA als gut passiviertes und moderat dotiertes Material. Des Weiteren weisen die PDS-Messungen an PbS/TTFDA eine Verbreiterung des $1S_e \leftarrow 1S_h$ Übergangs, sowie eine leicht höhere Ordnung der elektronischen Struktur nahe der $1S_e/1S_h$ Kante im Vergleich zu PbS/Ölsäure auf.

Insgesamt wird in diesem Projekt nicht nur ein funktionierender FET aus einem COIN-Material präpariert, sondern zudem noch eine Reihe von Ergebnissen erzielt, die auf den von uns erwünschten Ladungstransport via resonanter Energieniveaus in quervernetzenden organischen Molekülen hinweisen. Die nur relativ geringen Ladungsträgerbeweglichkeiten können sowohl auf den energetischen Versatz zwischen PbS $1S_h$ -Zustand und TTFDA-HOMO, als auch auf die nur suboptimale Ordnung der Partikelfilme zurückgeführt werden. In einem nächsten Schritt empfiehlt es sich ein besseres Ligandenmolekül zu finden und die Herstellungsmethode der Partikelfilme zu optimieren. Für letzteres muss nicht zuletzt die Struktur solcher Partikelfilme besser verstanden werden. Diese Fragestellungen werden in den darauf folgenden Kapiteln behandelt.

In Kapitel B wird die Struktur und Morphologie mesokristalliner, mit Ölsäure funktionalisierter PbS-NC-Übergitter durch Realraum-Abbildungen und Streuexperimente analysiert. Aus den erzielten Ergebnissen wird ein dreidimensionales Modell erstellt, das die räumliche Anordnung und die stabilisierenden Wechselwirkungen zeigt.

Die untersuchten Proben werden entsprechend der Methode von Shevchenko et al. durch Eintrocknen einer 0,5 mg/mL PbS/OA Lösung auf einem geeigneten Substrat hergestellt.⁹³ Die so präparierten Proben werden sowohl mit GISAXS Messungen an der ID03 Strahllinie des ESRF, als auch mit TEM Aufnahmen untersucht. Die Auswertung der Beugungsexperimente zeigt eine tetragonal verzerrte raumzentrierte Struktur mit Gitterparametern $a = b = 10,7 \text{ nm}$ und $c = 12,8 \text{ nm}$. Aus NCs zusammengesetzte

Kristallite sind mit der $[001]_{\text{SL}}$ und $[001]_{\text{SL}}$ Zonenaxis senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet. HAADF-TEM Aufnahmen der Probenoberfläche stimmen gut mit den GISAXS-Untersuchungen überein und zeigen die gleiche Struktur mit einer sehr ähnlichen Gitterkonstante $a = 10,4 \text{ nm}$.

Werden zwei Lagen übereinander zusammengefügt, so kommen die $\{111\}_{\text{PbS}}$ Oberflächen der NCs beider Lagen in räumliche Nähe zueinander. Da diese Wechselwirkung jedoch für eine $\text{bcc-}[100]_{\text{SL}}$ Packungsordnung maximiert würde, muss noch eine zusätzliche Wechselwirkung existieren und ursächlich für die Gitterverzerrung sein.

Der Einfluss der Ligandenschalendicke wird durch den Einsatz hoher Ölsäurekonzentrationen (4×10^6 Ölsäuremoleküle pro NC) untersucht. Unter solchen Bedingungen entstehen Doppellagen mit hexagonalem Gitter und einer Ausdehnung über mehrere μm . Strukturelle Untersuchungen mit TEM zeigen wabenförmige Strukturen ohne einhergehende Ausrichtung der Atomgitter beteiligter Partikel. Unsere Hypothese ist, dass die Leerstellen Ölsäurecluster beinhalten, welche als Template für die Entstehung wabenförmiger Strukturen wirken. Unterstützt wird diese Theorie im Streuexperiment durch ein breites Signal bei $1,4 \text{ \AA}^{-1}$. Dieser Beugungsvektor entspricht der Durchschnittsentfernung benachbarter Ölsäuremoleküle im Realraum.

Die bei unseren Experimenten erhaltenen Daten, erlauben es uns einen Einblick in die Wechselwirkungen anorganischer Halbleiternanopartikel zu erlangen, welche schlussendlich zur Ausbildung mesokristalliner Nanopartikelstrukturen führen.

In Kapitel C werden hochgeordnete Strukturen aus quervernetzten PbS-Nanopartikeln, wie im Methoden-Teil vorgestellt, an der Flüssigkeit-Gas-Grenzfläche hergestellt und noch im frei schwimmenden Zustand mit Cu-Tetraaminophthalocyanin quervernetzt. Dank dieser im Nanopartikelbereich noch sehr neuen Methode, ist es uns möglich gezielt größtenteils monolagige und über mehrere Zentimeter ausgedehnte Filme herzustellen. Die Struktur der so präparierten Filme wird mittels REM, HR-TEM und GISAXS untersucht. Ein typischer Film hat kristalline Domänen mit einer Ausdehnung im μm^2 -Bereich. Innerhalb dieser Domänen sind die Atomgitter der Partikel zueinander ausgerichtet. Die Partikel selbst nehmen eine tetragonal verzerrte, raumzentrierte Übergitterstruktur ein. Der Erfolg des Ligandenaustauschs kann durch XPS und FT-IR Messungen nachgewiesen werden.

Mit diesem Material präparierte FETs zeigen ausgeprägte Lochleitung, mit Beweglichkeiten im Bereich von $10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Deutlich größer ist jedoch die via THz-Spektroskopie gemessene Beweglichkeit von $\sim 1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Der deutliche Unterschied zwischen beiden Ergebnissen kommt von den methodenspezifischen Messparametern. So wird bei FETs über Entfernungen im μm -Bereich und über Zeitskalen im Millisekunden-Bereich gemessen. Die THz-Messungen hingegen messen die Ladungsträgerbeweglichkeit über ca. 5 nm Distanz und mit einer Zeitauflösung im Pikosekunden-Bereich. Daher sind Messungen an FETs stark durch Trappingprozesse,

Zusammenfassung der Ergebnisse

Streuung an Domänengrenzen und dem Kontaktwiderstand beeinflusst, spiegeln jedoch einen realistischen Wert in einem elektronischen Bauteil wider.

Zuletzt wird, mit Blick auf einen möglichen Einsatz als Licht-Effekt-Transistor, noch ein optisch schaltbarer Schalter konstruiert und charakterisiert. Zu diesem Zweck präparieren wir einen COIN-Film auf ein Substrat mit zwei, nur durch einen etwa 250 nm breiten Kanal getrennte Kontakte. Wird bei diesem Bauteil eine konstante Spannung zwischen beiden Kontakten angelegt, so kann durch Bestrahlen des Kanals mit einem 633 nm Laser der durch den Kanal transportierte Strom moduliert werden. Das für solch ein Bauteil kritische Verhältnis zwischen dem an- und ausgeschalteten Zustand ist mit einem Verhältnis von etwa 250 äußerst zufriedenstellend. Dies ist insbesondere beeindruckend, da der Laser nur einen sehr kleinen Abschnitt des Kanals beleuchtet. Diese Arbeit zeigt also zum einen die Möglichkeit hochgeordnete mit organischen Ligandenmolekülen quervernetzte PbS-NC-Filme herzustellen und zum anderen die Anwendungsmöglichkeit solcher Materialien in einem optoelektronischen Kontext.

In Kapitel D zeigen wir, dass die mesokristalline Struktur von Nanopartikel-Materialien durch eine Kombination von Röntgenstreuung mit einem nanofokussierten Strahl und Röntgenkreuzkorrelationsanalyse in einem einzigen Experiment vollständig charakterisiert werden kann.

Zu diesem Zweck werden an der, mit solch einem Strahl ausgestatteten P10 Strahllinie am DESY in Hamburg, simultan Klein- und Weitwinkelbeugungsbilder zuvor präparierter PbS-Nanopartikelmaterialien aufgenommen. Die Proben werden auf freistehenden 50 nm dicken SiN-Filmen durch drop-casting und kontrolliertes Eintrocknen über den Verlauf mehrerer Stunden präpariert. Anschließend werden die Oberflächenliganden mit TTFDA ausgetauscht. Die so hergestellten Proben werden in Transmission gemessen. Das simultane Aufnehmen der Kleinwinkel- und Weitwinkelinformation ermöglicht es, die Anordnung der atomaren Gitter innerhalb des Nanopartikel-Überkristalls zu bestimmen. Anhand der aufgenommenen Daten kann auf eine Anordnung der Partikel entlang ihrer atomaren $[100]_{\text{PbS}}$ Achse geschlossen werden. Da die Partikel durch organisches Material getrennt sind, ist die Anordnung jedoch nicht perfekt und weist eine Abweichung von bis zu 10% auf.

Die gemessenen mesokristallinen Strukturen haben ein tetragonal verzerrtes, kubisch-raumzentriertes Gitter (bct). Durch Abrastern der Probe mit dem nanofokussierten Röntgenstrahl kann zudem eine zweidimensionale Karte der mesokristallinen Ordnung der Probe erstellt werden. Trägt man die Atomgitter und Übergittervektoren in diese Karte ein, kann so die Ausdehnung gut geordneter mesokristalliner Bereiche ermittelt werden. Typische Domänen nehmen hierbei eine Fläche von 3-6 μm^2 ein.

Dank einer Kreuzkorrelation der Übergitter- und Atomgittervektoren analysieren wir die Winkelkorrelation dieser Vektoren innerhalb einer Domäne quantitativ. Besonders mächtig ist diese Methode bei Materialien mit unterschiedlichen Symmetrien der Atomgitter und Übergitter. Beim untersuchten

System erhalten wir eine bct Struktur mit $c/a = 1,22$ für das mesokristalline Übergitter und eine NaCl Struktur für das Atomgitter.

In Kapitel E untersuchen wir zeitaufgelöst die strukturellen Änderungen eines an der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Gas präparierten PbS-NC-Films im Verlauf einer Ligandenaustauschprozedur. Die Prozedur entspricht der in Kapitel C und Kapitel F benutzten Herstellungsmethode. Die strukturelle Information wird durch GISAXS und XRR direkt in-situ auf der flüssigen Oberfläche gemessen. Aufgrund der hohen Anforderungen an die Strahlqualität für dieses Experiment und um eine akzeptable Zeitauflösung zu gewährleisten, wurden die Messungen an der ID10B-Strahllinie am ESRF in Grenoble durchgeführt.

Die Ergebnisse zeigen zwei zeitlich getrennt ablaufende Kontraktionen des mesokristallinen Übergitters, in deren Verlauf die kubisch raumzentrierte Packungsordnung der Anfangsstruktur konserviert wird und die Übergitterkonstante um 12% abnimmt.

Die zeitlich erste Kontraktion findet schon vor der Ligandenzugabe und unmittelbar nach Dispersion der Partikellösung statt. Da hier noch keine neuen Ligandenmoleküle zur Verfügung stehen, kann die Strukturänderung maßgeblich auf das vollständige Eintrocknen des aufschwimmenden Partikelfilms zurückgeführt werden. Bei solch einem Prozess reduziert sich nach und nach die Menge der im Gefüge aus Partikeln und Ligandenmolekülen vorhandenen Hexan und Oktan-Moleküle. Die Abschirmung der einzelnen Partikel nimmt dadurch ab und es folgt die Kontraktion des Films durch Interkalieren der langen Ölsäureketten. Aufgrund des kleinen Volumens der Gasphase ist eine readsorption bereits verdampfter Lösungsmittelmoleküle wahrscheinlich. Dieser „*solvent-annealing*“ genannte Prozess verzögert nicht nur das vollständige Eintrocknen des Films, sondern kann durch punktuellen auflösen des Films auch zu einer Verbesserung der Partikelordnung führen. Ein weiterer Einfluss kann Kapillarkräften zugewiesen werden, die die Partikel beim Aufschwimmen auf der Flüssigen Oberfläche zueinander ziehen.

Der zweite Prozess entspricht gut dem eigentlichen Ligandenaustausch, da hier die langen und flexiblen Ölsäuremoleküle durch kürzere, steife TTFDA-Moleküle ersetzt werden. Das zweizahnige TTFDA-Molekül fixiert den Interpartikelabstand auf eine kürzere Länge und hält alle nächsten Nachbarn, wenn nicht exakt bei dem gleichen, so doch bei einem sehr ähnlichen Abstand zueinander. Die Stärke der beidseitigen Verbrückung durch TTFDA zeigt sich auch daran, dass der Film problemlos von der flüssigen Oberfläche abgehoben und auf ein festes Substrat überführt werden kann ohne, dass sich der Partikelabstand messbar ändert.

Diese Arbeit ermöglicht es uns den strukturellen Verlauf einer Filmpräparation an der Flüssigkeit-Gas-Grenzfläche besser zu verstehen und die Herstellungsparameter bei zukünftigen Experimenten dementsprechend anzupassen.

In Kapitel F werden die elektronischen Eigenschaften dünner quervernetzter Filme aus PbS Nanopartikeln und 5,5''-Dithiol-[2,2':5,2''-Terthiophen] (PbS/T3DSH) untersucht. Zu diesem Zweck muss das T3DSH Molekül zunächst synthetisiert werden.

Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Filmherstellung findet dann an der Flüssigkeit/Gas-Grenzfläche statt. Morphologische Untersuchungen der präparierten Filme mittels REM und GISAXS zeigen Filmdicken in der Größenordnung von 100 nm und hochgeordnete mesokristalline Domänengrößen im Bereich weniger μm^2 .

In einem ersten Schritt werden zunächst die elektronischen Eigenschaften des Ligandenmoleküls untersucht und mit quantenchemischen Berechnungen verglichen. Das neutrale T3DSH-Molekül hat eine optische Bandlücke von 3,3 eV (~ 370 nm) in Aceton. Es kann in zwei energetisch sehr ähnlichen, nicht planaren Geometrien mit C_2 und C_s Symmetrie vorliegen. Wird das Molekül zu T3DS²⁻ deprotoniert, so verschiebt sich die Bandlücke auf ca. 2,5 eV (500 nm). Laut Berechnungen hat die deprotonierte Spezies eine planare Geometrie mit C_{2v} -Symmetrie. Die Deprotonierung sollte demnach eine starke Auswirkung auf das π -System des Moleküls haben. Cyclovoltammetrische Messungen zeigen eine Reduktion bei 2,5 eV gegen Vakuum und eine Oxidation bei 5,2 eV gegen Vakuum. Daraus folgt eine elektrochemische Bandlücke von 2,7 eV. Im reduktiven Bereich tritt zudem bei 3,7 eV gegen Vakuum ein zusätzliches Signal auf, das nicht einfach einer Reduktion des Moleküls zugeordnet werden kann. Da dieses Signal mit einer Absenkung der Absorption bei 370 nm, bei zeitgleichem Anstieg der Absorption bei 500 nm einhergeht, schreiben wir es einer, durch Wechselwirkung des angelegten Potentials mit dem π -System, auftretenden Deprotonierung vom T3DSH zum T3DS²⁻ zu.

PbS/T3DSH Filme zeigen just bei diesem Potential im elektrochemischen Gaten einen starken Anstieg der Ladungsträgermobilität. Daraus folgern wir, dass dieser Zustand maßgeblich am Ladungstransport beteiligt sein muss. Quantenchemische Berechnungen zeigen zudem, dass dieser Zustand energetisch mit dem $1S_e$ -Niveau der eingesetzten PbS NCs im Einklang ist.

Im FT-IR kann der Ligandenaustausch von PbS/Ölsäure zu PbS/T3DSH erfolgreich nachgewiesen werden. So sind charakteristische Schwingungen des T3DSH-Moleküls im PbS/T3DSH-Film sichtbar (z.B. die aromatische C-H Schwingung bei ~ 3100 cm^{-1}). Interessanterweise verschwindet die S-H Schwingung der Thiolgruppe des T3DSH-Moleküls durch die Bindung an Nanopartikel. Dies ist ein gutes Indiz, dass die T3DSH-Moleküle in ihrer deprotonierten Form vorliegen und mit beiden endständigen Schwefel-Atomen an die PbS-Partikel binden. Es liegt demnach ein quervernetzter hybrider Partikel-Molekül-Film vor. REM- und GISAXS-Untersuchungen zeigen die hochgeordnete Struktur des COIN-Materials. Typische Domänengrößen liegen im Bereich von μm^2 .

Anhand dieser Ergebnisse erwarten wir Elektronen als Majoritätsladungsträger in einem aus PbS/T3DSH präparierten elektrischen Bauteil. Aus PbS/T3DSH hergestellte FETs zeigen auch wie erwartet hohe Elektronenbeweglichkeiten bis hinauf zu etwa $0,2$ $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, sowie hervorragende An/Aus Schaltverhältnisse von fünf Größenordnungen. Diese hervorragenden elektrischen Eigenschaften machen aus PbS/T3DSH einen guten Kandidaten für weiterführende elektronische Untersuchungen, sowie für optoelektronische Anwendungen ganz allgemein.

Im Verlauf meiner Arbeit wurden also die in der Zielsetzung umrissenen Punkte erreicht. So konnte sowohl die Qualität als auch die Reproduzierbarkeit der hergestellten Partikelfilme deutlich verbessert werden, indem eine neue Herstellungsmethode implementiert und optimiert wurde. Im Zusammenspiel mit dem Fortschritt in der Filmpräparation haben wir wichtige Schritte zur Strukturaufklärung von COIN-Materialien und ihres Herstellungsprozesses vollzogen. Für zukünftige Projekte bietet es sich an die Ligandensphäre genauer auf ihre räumliche Ordnung/Struktur und ihre Zusammensetzung zu untersuchen. Für die Funktionsweise von COINs dürfte, aufgrund der komplexen Oberflächenchemie, die Art der Liganden-NC-Bindung und der Besetzungsgrad der Oberfläche kritisch sein. Des Weiteren hat die Dynamik der Ligandenadsorption/Desorption und die allgemeine Mobilität der Ligandenmoleküle auf der Oberfläche eine große Auswirkung auf die Filmherstellung selbst. So ändert alleine schon die Anwesenheit von Sauerstoffmolekülen beim Herstellungsprozess die Herstellungsparameter der COIN-Filme. In diesem Kontext können zum Beispiel Neutronenstreuungsexperimente wichtige Informationen liefern.

Vom elektronischen Standpunkt aus, konnte durch die vorgestellten Arbeiten gezeigt werden, dass durch die geschickte Auswahl der verbrückenden Ligandenmoleküle und die Feinjustierung der Partikelgröße effizienter Ladungstransport auch bei großen Partikelabständen möglich ist. Dies unterstützt einerseits unsere Idee eines gekoppelten organischen-anorganischen Nanomaterials, bei dem die organischen Moleküle aktiv am Ladungstransport teilnehmen. Andererseits konnten wir somit auch schon den Machbarkeitsnachweis erster (opto-)elektronischer COIN-Bauteile liefern.

Für die weitere Entwicklung ist es an dieser Stelle wichtig eine noch genauere Idee des Ladungstransportmechanismus in COINs zu bekommen. Hierfür bieten sich unter Anderem temperaturabhängige Messungen bis hinab zu wenigen Kelvin an. Aufgrund der bislang erzielten Ergebnisse, ist es auch denkbar technologisch anspruchsvollere Bauteile wie beispielsweise Leuchtdioden in Angriff zu nehmen.

Kapitel A: Toward Conductive Mesocrystalline Assemblies: PbS Nanocrystals Cross-Linked with Tetrathiafulvalene Dicarboxylate

Alexander André¹, Danylo Zhrebetskyi², David Hanifi^{3,4}, Bo He³, Mahdi Samadi Khoshkhoo¹, Maciej Jankowski⁵, Thomas Chassé^{1,6}, Lin-Wang Wang², Frank Schreiber^{6,7}, Alberto Salleo,⁴ Yi Liu³, Marcus Scheele^{1,6}

¹ Institute of Physical and Theoretical Chemistry, University of Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen, Germany.

² Material Sciences Division, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA 94720, United States.

³ Molecular Foundry, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA 94720, United States.

⁴ Department of Materials Science and Engineering, Stanford University, 476 Lomita Mall, Stanford, California 94305, USA.

⁵ European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Grenoble, Beamline ID03, France.

⁶ Center for Light-Matter Interaction, Sensors & Analytics LISA+, University of Tübingen, Auf der Morgenstelle 15, 72076 Tübingen, Germany.

⁷ Institute of Applied Physics, University of Tübingen, Auf der Morgenstelle 10, 72076 Tübingen, Germany.

We use the organic semiconductor tetrathiafulvalene dicarboxylate (TTFDA) to assemble PbS nanocrystals into conductive mesocrystals. Density functional theory calculations predict a size-tunable, near-resonant alignment between the PbS 1S_h state and the TTFDA HOMO with the potential to form a conductive channel for holes. We test this hypothesis with transport measurements on TTFDA-functionalized PbS nanocrystals of different sizes and find a pronounced modulation of the field-effect hole mobilities. Photothermal deflection spectroscopy reveals unchanged Urbach energies after ligand exchange, whereas further surface modification by colloidal-atomic layer deposition leads to a strong increase in the density of in-gap states. Hole transport in PbS-TTFDA is unusually robust against such surface modification. Our structural analysis of the mesocrystals suggests that TTFDA induces a defined interparticle spacing, the orientation of atomic lattices and the angle within the mesocrystal unit cell. The results of this work pave the way towards conductive mesocrystalline assemblies of hybrid semiconductor nanostructures with size-tunable transport properties.

Introduction

Coupled organic-inorganic nanostructures (COIN) utilize organic semiconductors (OSC) to facilitate charge carrier transport through nanocrystal (NC) ensembles by exploiting resonances in relevant energy levels between the NC and OSC.²⁶ By replacing the native NC ligand with an OSC, adjacent NCs are cross-linked and dense solids of NC-OSC hybrids with rigid interparticle spacings are formed.²⁵ These spacings are often significantly wider than those imposed by ligand exchange strategies operating with short insulating molecules like 1,2-ethanedithiol, hydrazine or halides, owing to the rigid and relatively long (≥ 1.0 nm) OSC molecules.^{24,92,94} An inherent problem with NCs modified by such short ligand exchange strategies is the strong increase in fast and non-radiative recombination pathways with decreasing interparticle spacing.⁹⁵ Furthermore, it is challenging to maintain crack-free NC solids with long-range order due to the large volume contraction upon ligand exchange with short molecules, which is crucial for efficient transport^{94,96} In this respect, COINs offer the perspective to combine efficient charge carrier transport with a high degree of structural order, which is otherwise difficult to realize.

For an NC solid with a significant amount of in-film order, another important question is the degree of orientational order: If the atomic lattices of individual NCs within an ordered array of NCs are randomly oriented, the assembly is non-directional, while for perfectly iso-oriented NCs the lattice is said to be “mesocrystalline”.^{97,98} Mesocrystalline assemblies of NCs functionalized with long-chained and insulating organic molecules (e.g. oleic acid) have been reported by several groups, but these NC ensembles are typically insulating.^{22,99-103} For conductive mesocrystals, it is expected that carrier transport is highly direction dependent due to different spatial orientations of the electron- and hole-wavefunction. For instance, cuboctahedral PbSe NCs are predicted to show preferential hole transport along the [001]-direction and good electron coupling along the [111] direction.¹⁰⁴ It is therefore highly desirable to achieve electronic coupling and mesocrystalline assembly in an NC solid simultaneously. Weidman *et al.* have shown that under certain circumstances iso-orientation of NCs can also be partially preserved upon ligand exchange with small molecules like 3-mercaptopropionic acid, but further studies are clearly in place to work towards conductive mesocrystalline NC assemblies.⁹⁴

Here, we report on PbS NC solids cross-linked with the OSC tetrathiafulvalene dicarboxylate (TTFDA). We demonstrate that this molecule invokes a mesocrystalline assembly of PbS NCs into a near-cubic close-packed structure, in which the atomic lattices are strictly co-aligned with the NC lattices. The mesocrystalline structure is already observed in the first NC monolayer indicating that strong in-plane interactions are responsible for the observed packing. The interparticle distance along the [001] direction of the NC lattice coincides with the length of TTFDA implying that the NCs are separated by one monolayer of the OSC. Our results are supported by optical spectroscopy and density functional theory (DFT). The latter is also used to predict the

transport properties of this COIN which are found to be dominated by a weak resonance for holes, especially for larger NC diameters. This is confirmed by field-effect transistor (FET) measurements revealing unipolar hole conduction with a 40-fold increase in mobility as the NC diameter is increased from 6.3 nm to 9.7 nm.

Results

Nanoparticle Diameter [nm]	Standard Deviation [nm]	1 st excitonic Transition [meV]
5.0	0.2	760
6.3	1.0	722
7.5	1.2	686
8.8	1.0	613
9.7	1.0	564

Table A1 Summary of the PbS NC samples utilized in this work, displaying the mean NC diameter, its standard deviation (both inferred from TEM micrographs) and the maximum of the $1S_e \leftarrow 1S_h$ transition (from optical absorption spectroscopy).

Five samples of PbS nanocrystals (NC) capped with $Pb[Oleate]_2/Cl^-$ with varying diameter between 5.0 and 9.7 nm and tetrabutylammonium tetrathiafulvalenedicarboxylate ($[TBA]_2TTFDA$) are synthesized following a previously published procedure.¹⁰⁵ The mean NC diameters and standard deviations are obtained from TEM images on counting at least 200 NCs per sample, assuming a circular shape (or spherical in 3D) and calculating the nominal diameter from the area covered by the particle. In accordance with previous works operating with the same synthetic procedure, the typical NC shape in all samples is a cuboctahedron composed of 6 {001} and 8 {111} facets, such that the assumption of a sphere is a first order approximation for simplicity.³⁵

$[TBA]_2TTFDA$ is soluble in a variety of common polar solvents such as alcohols, acetonitrile and also chloroform, but not toluene or hexanes. The optical absorption spectrum in methanol (**Fig. A1a**) bears large similarities with the recently investigated tetracarboxylate analogue ($TTFDA$).²⁶ The $LUMO \leftarrow HOMO$ transition is probably the band at ~ 2.9 eV, while the weak absorption at ~ 2.2 eV is due to the readily formed radical.¹⁰⁶ Cyclic voltammetry (CV) in a methanol solution of tetrabutylammonium hexafluorophosphate reveals a reversible redox wave at -0.29 V against Ferrocene/Ferrocenium (Fc/Fc^+) as an internal standard. Setting Fc/Fc^+ to -4.90 eV vs. the absolute vacuum level allows to infer a HOMO-position at -4.61 eV vs. vacuum (**Fig. A1b**).¹⁰⁷ This is almost identical to the recently investigated $[TBA]_4TTFDA$

Kapitel A: Toward Conductive Mesocrystalline Assemblies: PbS Nanocrystals Cross-Linked with Tetrathiafulvalene Dicarboxylate

(-4.64 eV vs. vac) and within the experimental error, highlighting again the similarities between both molecules.

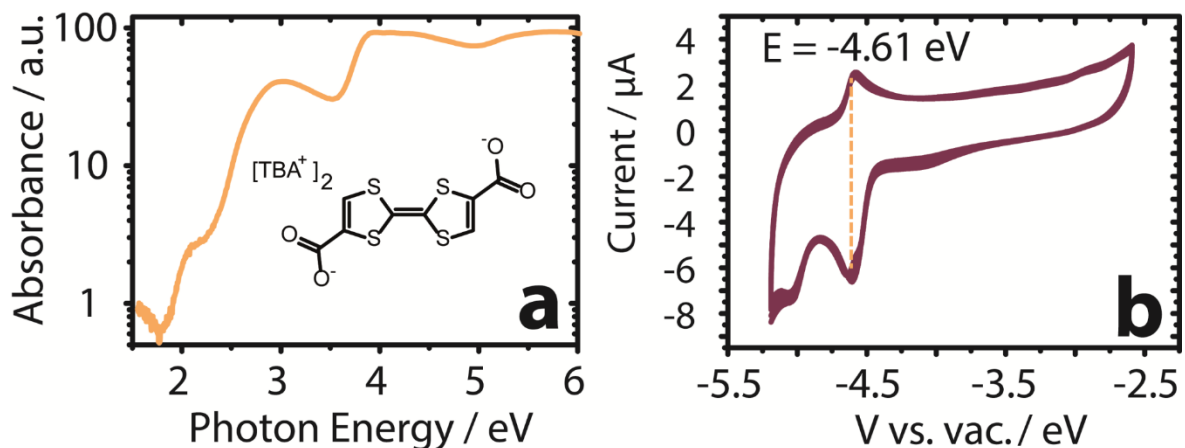


Figure A1 a) Optical absorption of a solution of $[TBA]_2TTFDA$ in methanol. b) Cyclovoltammogram scan of $[TBA]_2TTFDA$ in methanol. The redox wave of the HOMO (indicated by the dashed line) is referenced against the ferrocene/ferrocenium redox couple to extract the HOMO position with respect to the energy of free space.

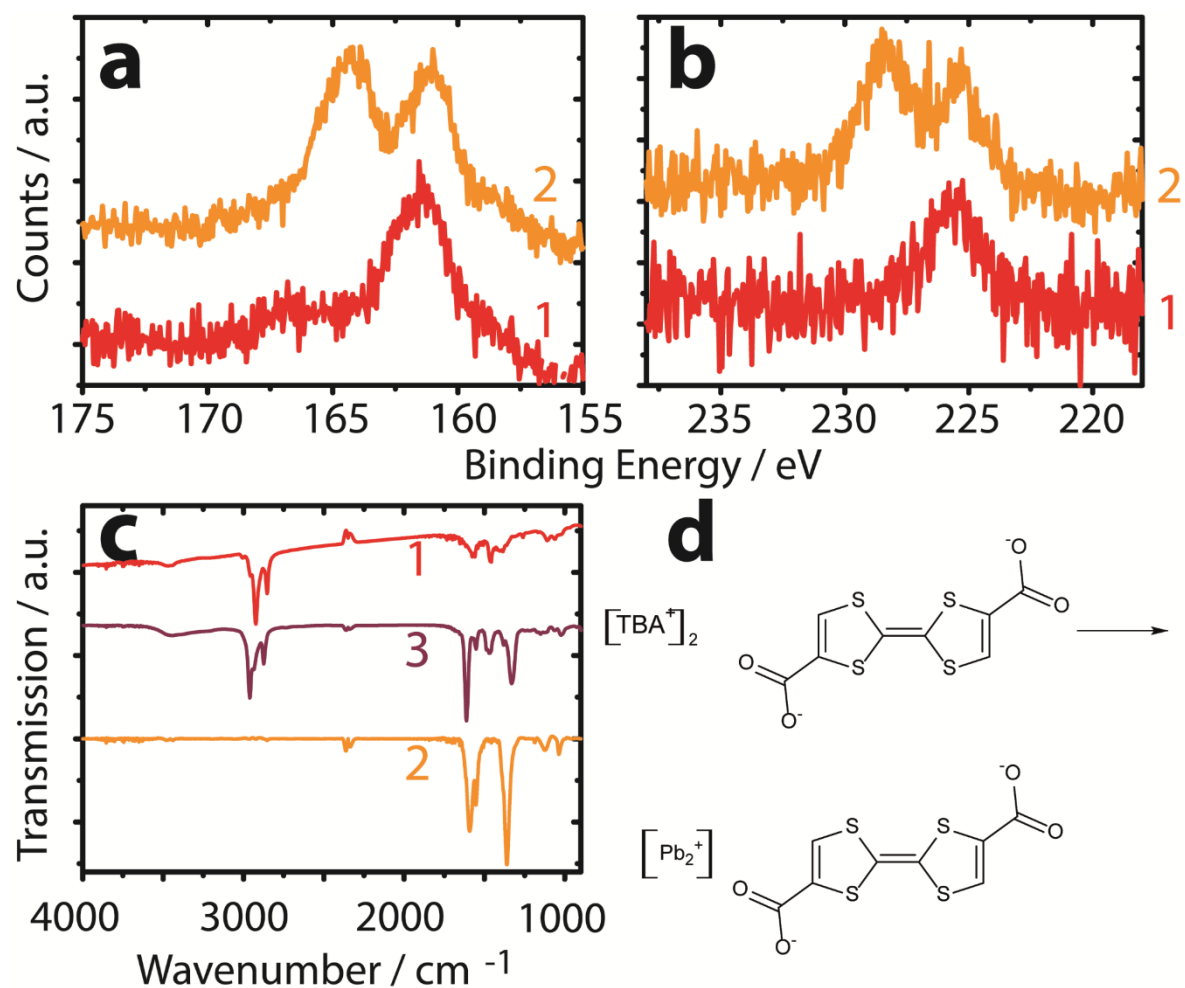


Figure A2 a) XPS spectra of the S 2p region and b) of the S 2s region of (1) PbS NCs functionalized with $Pb[Oleate]_2$, (2) PbS NCs after ligand exchange with TTFDA. c) FT-IR spectra of the same compounds including pure $[TBA]_2TTFDA$ (3). d) Chemical scheme of the ligand exchange process.

Ligand exchange with [TBA]₂TTFDA is carried out either at the solid/air interface by using orthogonal solvents (“solid/air exchange”) or by a Langmuir-type “liquid/air exchange” as detailed in the experimental section. The effect of the ligand exchange is monitored in **Fig. A2**. X-ray photoemission spectroscopy (XPS) in the S2p (**Fig. A2a**) and S2s (**Fig. A2b**) spectral region of the same PbS NC sample before (**1**) and after (**2**) exchange with [TBA]₂TTFDA reveals the occurrence of a second sulfur species at higher binding energy (164 eV and 228 eV) than the sulfur species in PbS (161 eV and 226 eV). In accordance with previous XPS results on P3HT (doublet at 164.5 eV and 165.5 eV), which provides a similar chemical environment for the S2p core levels, we attribute this new sulfur species to TTFDA on the surface of PbS NCs.¹⁰⁸ The S2p core level of the PbS NCs before ligand exchange is also in good agreement with previous results on bulk PbS (S2p_{3/2} = 161.0 eV).¹⁰⁹

The exchange is further monitored with Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy in **Fig. A2c**. The vibrational spectrum of PbS NCs surface-functionalized with Pb[Oleate]₂ (**1**) displays strong sp³ C-H vibrations ≤ 3000 cm⁻¹ as well as a barely visible sp² C-H vibration above 3000 cm⁻¹. The C=O vibrations expected around 1700 cm⁻¹ are substantially weakened and shifted to smaller wavenumbers (1570 cm⁻¹ and 1460 cm⁻¹) which is often attributed to a binding interaction with the particles’ surface. Upon ligand exchange with [TBA]₂TTFDA (**2**), the spectrum changes, especially in the fingerprint region: Several new bands occur, particularly at 1720 cm⁻¹, 1550 cm⁻¹, 1360 cm⁻¹ and 1250 cm⁻¹, which are not part of the previous spectrum. The sp³ C-H vibrations have effectively vanished, indicating a near-complete ligand exchange. As illustrated in **Fig. A2d**, the expected exchange reaction involves a replacement of the TBA⁺ cation with Pb²⁺, previously bound to Oleate, and [TBA]Oleate as the leaving species.¹¹⁰ Therefore, for a fully exchanged PbS NC film without residual, unbound [TBA]₂TTFDA (**Fig. A2c, 3**), there should be no bands in the spectral regime just under 3000 cm⁻¹. The unsaturated C-H vibration is probably too weak to be clearly observed in this film. In conclusion, both, XPS and FT-IR data, indicate a near-complete replacement of the Pb[Oleate]₂ ligand shell with Pb[TTFDA].

The first excited hole state (1S_h) of PbS NCs has been measured by several groups for various sizes and surface functionalization.^{34,111,112} It is typically found at ~ -5.0 eV vs. vacuum but the exact position is slightly size-dependent and strongly influenced by the surface ligand. To address this issue, we have carried out density functional theory (DFT) calculations of a 10 nm PbS NC in the vicinity of TTFDA. While a detailed description of the procedure may be found in the Supporting Information, here we only outline the most fundamental points: Since the NCs pack in a near-cubic structure (**Fig. A4**), the {001} facets are the most relevant facets of interaction and charge transport between the NCs; interactions through the {111} would have hexagonal packing. Therefore, a PbS NC is mimicked by a slab of the {001} facet interacting with TTFDA (see the structural investigations in **Figure A4**), to which TTFDA is attached and allowed to relax into the energetically most favorable

Kapitel A: Toward Conductive Mesocrystalline Assemblies: PbS Nanocrystals Cross-Linked with Tetrathiafulvalene Dicarboxylate

configuration. The absolute energies of the states ($1S_h/1S_e$ for the NC, HOMO/LUMO for TTFDA) are calculated by the Heyd-Scuseria-Ernzerhof functional (HSE03). To account for the electronic interaction between the two semiconductors upon binding, spin-orbit coupling and quantum confinement in the NC, a variety of corrections need to be applied to the results obtained with HSE03, similarly to a previously described procedure.²⁶ The results (**Fig. A3a**) predict an $1S_h-1S_e$ gap for the NC of ~ 1.2 eV and a HOMO-LUMO gap of ~ 3.2 eV, which compares to ~ 0.6 eV and ~ 2.9 eV by optical spectroscopy, respectively. However, optical spectroscopy of the pure compounds underestimates the energy gap by the excitonic binding energy and does not account for the electronic interactions between the two compounds. This correction is mainly made by the G_0W_0 term and is seen to result in a substantial increase of the gap in both, PbS NCs and TTFDA. Therefore, the slightly larger gap energies compared to the spectroscopic data of the pure components seem reasonable. Our calculations predict a large energetic offset (> 2 eV) between the $1S_e$ state and the LUMO as well as a near-resonant alignment ($\Delta E \approx 0.2$ eV) between the $1S_h$ state and the HOMO. In comparison to our previous work on the tetracarboxylate analogue, the expected resonance for the hole states is slightly weaker, which is also reflected in our CV data as discussed above.

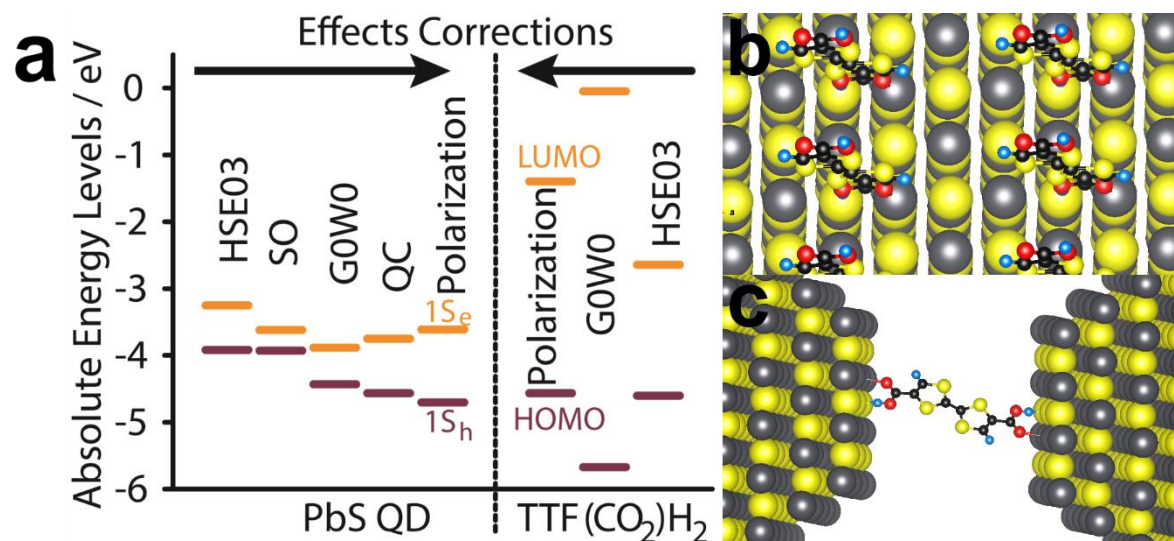


Figure A3 a) Calculated energy levels of a 10 nm PbS nanoparticle (left) and a TTFDA molecule (right). The final energy levels are the offsets next to the dashed line, which are obtained by starting with a hybrid Heyd-Scuseria-Ernzerhof functional (HSE03) corrected relative to vacuum level and consecutively taking into account spin-orbit (SO) effects, the GW approximation (G0W0), quantum confinement (QC), and polarization effects wherever applicable. **b)** Optimized geometry of TTFDA molecules on PbS(001) surface (top-view). **c)** Side-view of two PbS(001) cross-linked by a single TTFDA molecule in relaxed conformation.

We also display the geometric orientation of TTFDA on PbS(001) in top- (**Fig. A3b**) and side-view (**Fig. A3c**). Since there is only one binding site on each end of TTFDA, the binding mode to PbS(001) is markedly different from that of TTFTA, which bears two binding sites on each end.²⁶ In effect, and since both molecules occupy roughly the same volume, the efficiency of surface passivation exerted by TTFDA on PbS(001) is expected to be smaller than for TTFTA. Also, the TTF-backbone, which stands-out at an

Kapitel A: Toward Conductive Mesocrystalline Assemblies: PbS Nanocrystals Cross-Linked with Tetrathiafulvalene Dicarboxylate

angle of almost 90° according to our computations for the tetracarboxylate, is now significantly tilted to a smaller angle due to the different binding mode in the dicarboxylate (**Fig. A3c**).

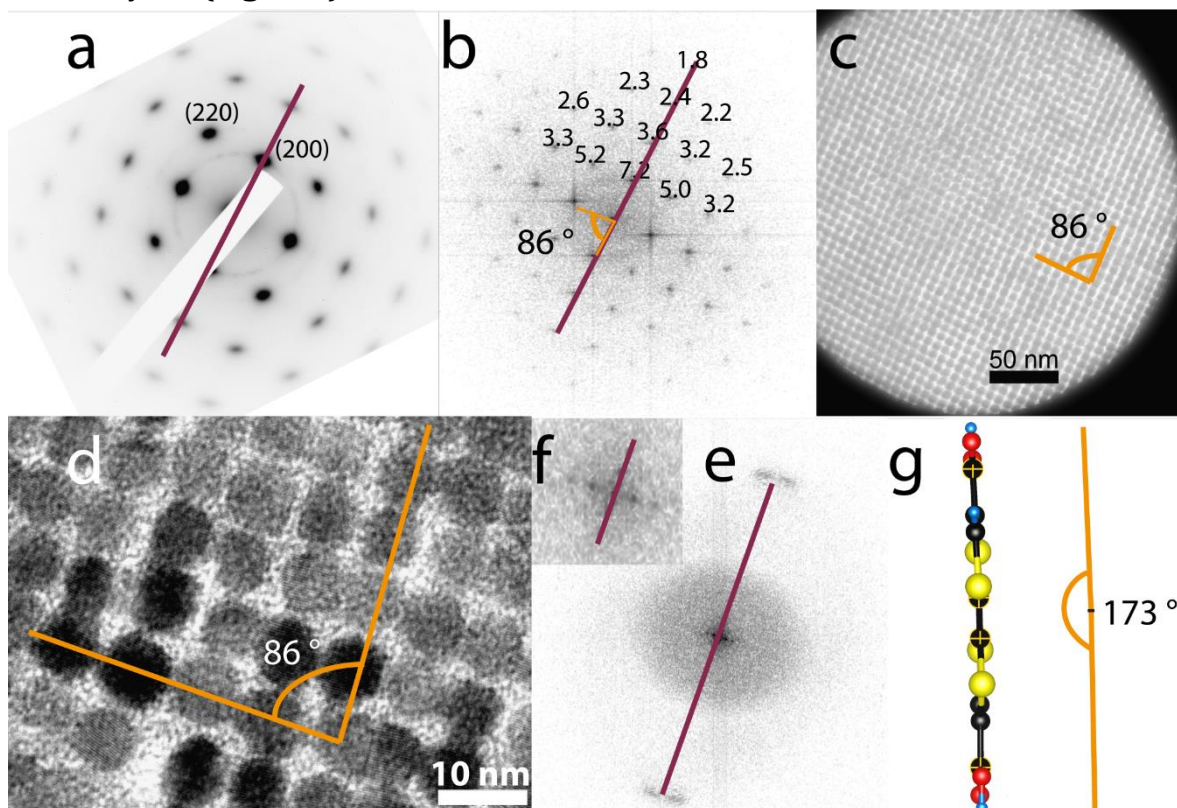


Figure A4 **a)** SAED and **b)** FFT of the real-space image in **c)**. The SAED is indexed according to rock-salt PbS. All distances in the FFT are in nm^{-1} . The purple lines are parallel and serve as guidance to the eye. The tilt of the SAED was manually corrected with an external standard of known orientation. **d)** Real space image of a PbS-TTFDA monolayer, **e)** FFT thereof and **f)** zoom into the center of the FFT. Again, purple lines are parallel and serve as guidance to the eye. **g)** Relaxed atomic positions and bonds of TTFDAH₂ according to DFT calculations and display of the dihedral angle of 173°.

In **Figure A4**, we examine the structural properties of PbS NCs exchanged with [TBA]₂TTFDA obtained with the liquid/air exchange by electron microscopy. We are particularly interested in NC periodicities due to self-assembly as well as any preferred directionality of such assembly. The former can be analyzed by an FFT of real-space micrographs, while the latter is obtained from selected area electron diffraction (SAED). **Fig. A4a** depicts the SAED of a circular area with 300 nm diameter of an NC film, the FFT and real-space image of which are displayed in **Figs. A4b+c**. The practically single-crystalline pattern in **Fig. A4a**, which is consistent with the [001] zone axis of rock-salt PbS, indicates that each atomic lattice of all NCs within the spot is aligned in the same direction. Therefore, films of PbS-TTFDA fulfill the definition of a mesocrystal.⁹⁸

From **Fig. A4b** we infer that the NCs assemble in a quasi-cubic structure with a center-to-center distance of 7.2 nm. However, the structure is not precisely cubic, rather we consistently find an in-plane angle of 86 (± 1) ° over several samples. To

calculate the interparticle spacing, we measure the average length along the [001] direction of 200 NCs as 6.1 (± 0.4) nm (see SI unit, **Figs. AS1b + AS2b**) and subtract it from the center-to-center distance. The interparticle spacing is therefore 1.1 nm which is close to the nominal length of TTFDA (1.0 nm) and significantly shorter than typical values for Pb[Oleate]₂ terminated NCs (1.8 - 2.4 nm).¹¹³

We also investigate the structure of monolayered PbS-TTFDA (**Fig. A4d-f**). We find the same in-plane angle of 86° (**Fig. A4d**) and the same preferential orientation of atomic lattices along the [001] direction (**Fig. A4e**). A magnification of the center of the FFT (**Fig. A4f**) reveals that the NCs are aligned uniaxially with the atomic lattices in the same way as in the multilayer example. Finally, the cartoon in **Fig. A4g** depicts the atomic structure with relaxed binding angles and distances of TTFDAH₂ according to our DFT calculations. We find that the dihedral angle, between terminal C-atoms and the C=C bond in the center of the molecule, is 173°.

In **Figure A5 a-b**, we depict typical structures resulting from the solid/air ligand exchange applied to the NCs with the narrowest size-distribution in **Table A1** ($d = 5.0 (\pm 0.2)$ nm). Rather than forming continuous films, these NCs assemble spontaneously into three-dimensional supercrystals of TTFDA-functionalized PbS NCs. A similar behavior has been reported by Sigman *et al.* for dodecanethiol-capped Au nanocrystals deposited from hexane solution, which was attributed to ligand-solvent interactions.¹¹⁴ In contrast, we find that PbS NCs deposited from hexane before ligand exchange do not typically show this assembly behavior, suggesting that the ligand exchange and the resulting volume contraction as well as cross-linkage are an important driving force in the assembly. Upon exchange with TTFDA of all other NC samples (with wider size distribution), the formation of continuous films is favored over that of supercrystals (see **Fig. A7d**).

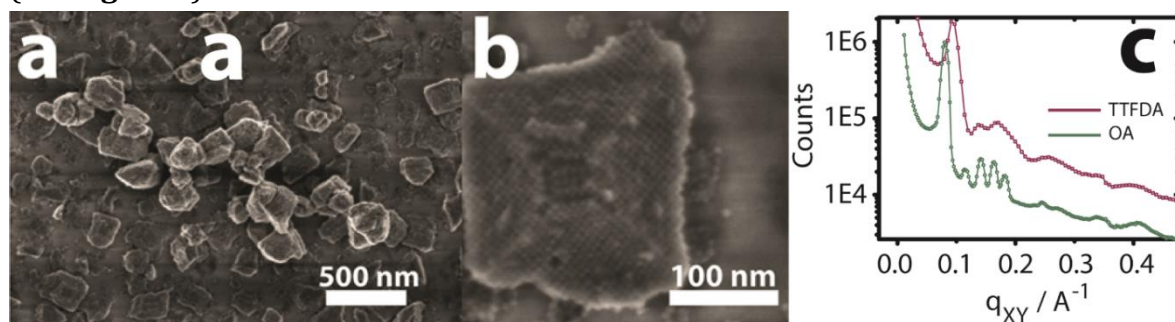


Figure A5 a) Typical low magnification SEM micrograph of 5.0 (± 0.2) nm PbS-TTFDA and **b)** high-magnification micrograph of a PbS-TTFDA supercrystal. **c)** Grazing incidence X-ray diffraction (GIXD) of a large ensemble of the same PbS-TTFDA supercrystals (purple, TTFDA) and comparison with an ordered film of the same NCs capped with Pb[Oleate]₂ (green, OA).

We monitor the volume contraction during ligand exchange with TTFDA by grazing incidence X-ray diffraction (GIXD) (**Fig. A5c**). While both patterns resemble a similar structure, after ligand exchange all reflections are shifted towards higher q -values, indicating a smaller unit cell and shorter interparticle spacing. The first prominent reflection, for instance, is shifted from 0.080 Å^{-1} to 0.092 Å^{-1} , translating into a real-space contraction of 1.0 nm. Further, as can be seen particularly in the q -range

Kapitel A: Toward Conductive Mesocrystalline Assemblies: PbS Nanocrystals Cross-Linked with Tetrathiafulvalene Dicarboxylate

0.1 - 0.2 \AA^{-1} , all reflections appear to broaden slightly, indicating a certain loss of structural coherence during ligand exchange. While a full quantitative analysis of the structural coherence and sources of disorder is beyond the scope of the present paper, we can provide estimates of the average coherence lengths. We find typical peak widths (FWHM) of $\Delta q = 0.012 \text{\AA}^{-1}$ (corresponding to about 54 nm, i.e. ~ 10 particles) before and $\Delta q = 0.018 \text{\AA}^{-1}$ (corresponding to about 34 nm, i.e. ~ 7 particles) after ligand exchange. We note, though, that the domains with the highest degree of order will exhibit substantially longer coherence lengths than these average numbers. Further, cumulative disorder due to the inherent size-distribution of NCs is known to complicate the relationship between coherence length and grain size.¹¹⁵

While conventional optical spectroscopy is typically not sensitive enough to detect transitions involving trap states, in **Fig. A6a** we use the extraordinary sensitivity of Photothermal Deflection Spectroscopy (PDS) to investigate optical transitions between 0.5 eV and the $1S_e \leftarrow 1S_h$ transition. For PbS NCs with a $1S_e \leftarrow 1S_h$ maximum of 0.83 eV and native ligand (Pb[Oleate]₂), we find moderate tailing and an absorption onset at 0.65 eV. After ligand exchange with TTFDA, the absorption onset is still positioned at 0.65 eV, but the $1S_e \leftarrow 1S_h$ maximum has undergone a hypsochromic shift towards ~ 0.86 eV. Following the model by Urbach, in **Figure 6b** we fit the absorption tails as $\exp(E/E_U)$, with the phonon energy E and the characteristic Urbach energy E_U .¹¹⁶ We observe a small decrease in E_U when exchanging the native ligand ($E_U = 34$ meV) with TTFDA ($E_U = 29$ meV).

We also carry out optical absorption spectroscopy in transmission of thin films of all samples in **Table A1** to investigate shifts in the $1S_e \leftarrow 1S_h$ transition. In agreement with the PDS data, we typically detect moderate hypsochromic shifts for PbS NCs with larger bandgaps (760 meV and 722 meV) and small bathochromic shifts for the NCs with the smallest bandgap (564 meV, see **Fig. AS3** in the SI unit), but no robust trends could be established. Our preliminary photoluminescence (PL) studies of PbS NCs capped with TTFDA using a Germanium detector with cut-off below 0.77 eV at 300 K indicate that small particles (4.2 nm, **Fig. AS4** in the SI unit) exhibit strong PL with largely unchanged peak positions and full width at half maxima as compared to the same NCs capped with Pb[Oleate]₂. In contrast, the PL signal of larger NCs (7.5 nm, data not shown) is quenched upon ligand exchange from Pb[Oleate]₂ to TTFDA.

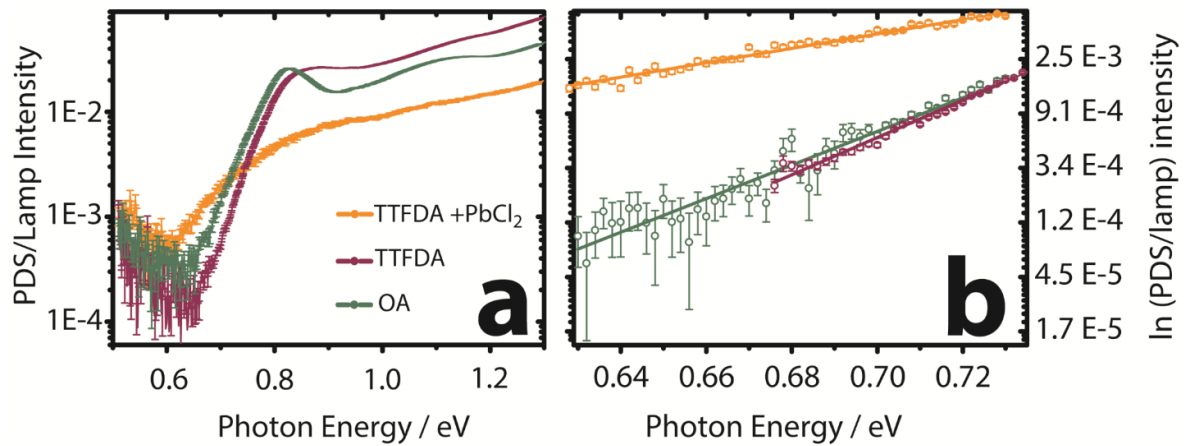


Figure A6 a) Photothermal deflection spectroscopy (PDS) of PbS NCs with a 1st excitonic transition maximum at 0.83 eV and various surface functionalization: OA (green) = native ligand (Pb[Oleate]₂), after ligand exchange with TTFDA (purple), and after TTFDA exchange followed by c-ALD with PbCl₂ (orange). Error bars are standard deviations of 20-1000 measurements per data point. **b)** Urbach fits of all three samples (same color code applies) of the PDS/lamp signal against the photon energy in the vicinity of the 1S_e←1S_h transition.

Oh *et al.* have demonstrated that films of PbS NCs undergo strong n-type doping when treated with a warm solution of PbCl₂ dissolved in oleylamine.¹¹⁷ Such colloidal atomic layer deposition (c-ALD) changes the stoichiometry of the NC surfaces towards a Pb-rich environment, which presumably creates filled in-gap states close to the 1S_e level. To test this hypothesis, we apply c-ALD with PbCl₂ to the same PbS NCs capped with TTFDA and measure PDS (**Fig. A6a**). The absorption onset is red-shifted to 0.61 eV, the 1S_e←1S_h transition substantially broadened with a relative maximum around 0.86 eV and strong tailing into the bandgap. The corresponding Urbach plot is presented in **Fig. A6b**, revealing a large Urbach energy of 76 meV. As verified by SEM, the size distribution of the NCs remains unchanged after treatment with PbCl₂. We note that previously brightly luminescent PbS NCs capped with TTFDA are entirely quenched upon c-ALD with PbCl₂.

To investigate the degree of electronic coupling in PbS-TTFDA, we use the field-effect mobility as an easily accessible measure for the efficiency of carrier transport. Field-effect transistors are fabricated on Si/SiO_x bottom-gate, bottom-contact substrates by spin-coating PbS NCs and subsequent exchange with [TBA]₂TTFDA at the solid/air interface. Typical I/V-curves at varying gate bias (V_G) are displayed in **Figure A7**, both for negative (**Fig. A7a**) and positive source-drain voltage (V_{DS}, **Fig. A7b**). While pinch-off is not reached in these devices at reasonable V_{DS} (presumably due to a relatively high carrier concentration), the film is clearly hole-conducting. The transconductance (**Fig. A7c**) at V_{DS} = 5 V for a full cycle of V_G = 0V→+40V→-40V→0V shows moderate hysteresis, which is commonly observed in PbS NC transistors and often attributed to electron trapping at the SiO_x/PbS interface. To extract the field-effect mobilities *via* the gradual channel approximation, we assume that charge transport will predominantly take place within the bottom single layer and

Kapitel A: Toward Conductive Mesocrystalline Assemblies: PbS Nanocrystals Cross-Linked with Tetrathiafulvalene Dicarboxylate

apply a correction method to account for the voids in the film to obtain an effective channel width (W). For details, see the Supporting Information.

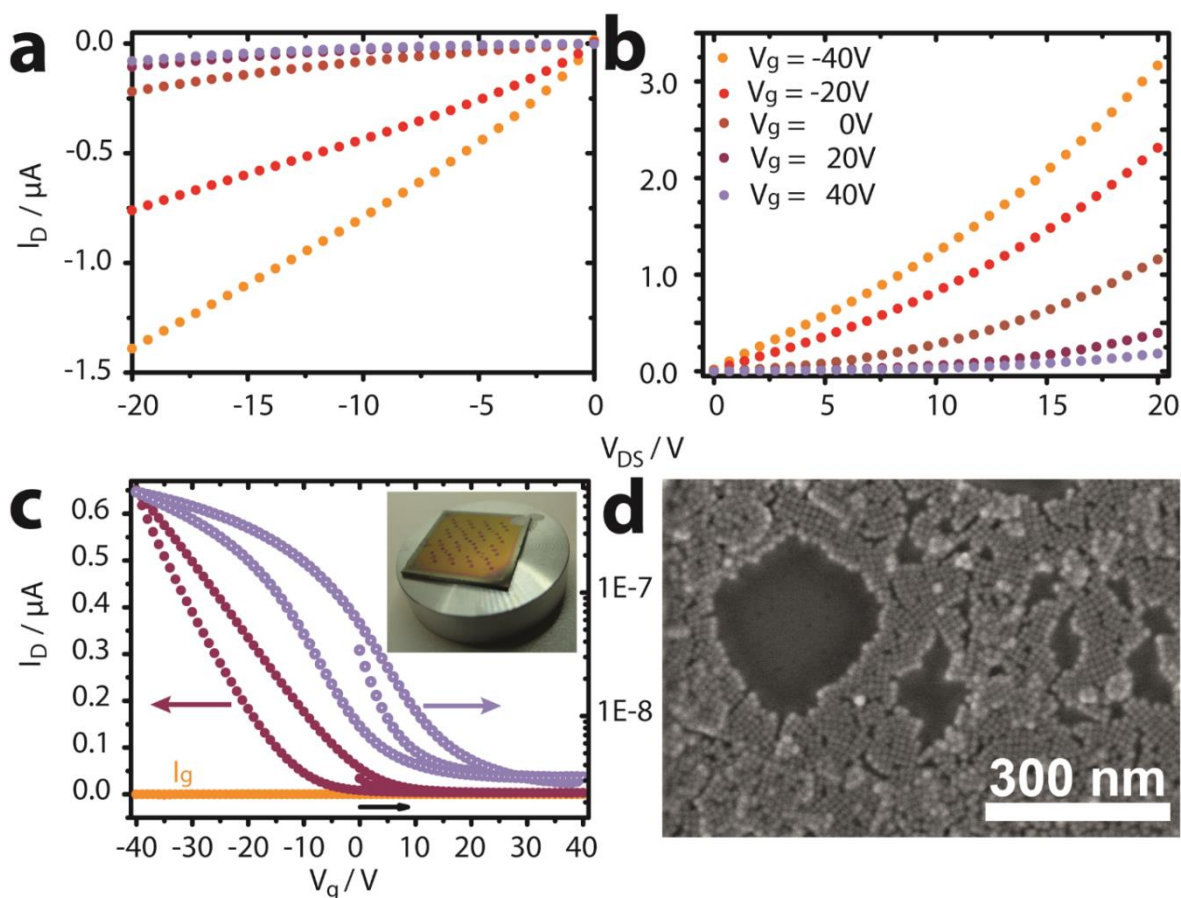


Figure A7 **a)** Negative and **b)** positive source-drain sweeps at the indicated gate voltages (V_g) of $9.7 (\pm 1.0)$ nm PbS-TTFDA thin films. **c)** Transconductance at a constant bias of 5 V in linear and logarithmic presentation together with the gate leakage (I_g). The inset depicts a photograph of the device. **d)** Typical SEM micrograph of part of a channel of the device after c-ALD with $PbCl_2$.

For the largest NCs ($d = 9.7$ nm) we find mobilities of up to $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. We note that mobilities extracted from FET measurements are *effective* mobilities which are prone to contact resistances, injection barriers, recombinations, etc. such that they do not necessarily reflect the real, *intrinsic* mobilities. Further, the choice of device architecture, such as bottom-gate, bottom-contact vs. top-gate, bottom-contact, different gate dielectrics or metal contacts can greatly influence the magnitude of the effective mobilities.^{118,119} Nonetheless, for the comparison of similar materials FET mobilities provide a good starting point. In this respect, we have also measured the transconductance of 6.3 nm PbS NCs after ligand exchange with 1,2-ethanedithiol (EDT, **Fig. AS5** in the SI unit). In contrast to the unipolar transport of the same NCs capped with TTFDA, here we find ambipolar behavior, which is consistent with previous reports. An average field-effect hole mobility of $4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ and a carrier concentration of $1.1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ are not substantially different from the values obtained for TTFDA functionalization. Osedach et al. have previously investigated EDT-capped

PbS NCs of sizes between 2.9 nm and 6.8 nm, reporting field-effect hole mobilities of $3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ using various dielectrics in a bottom-contact, top-gate geometry.¹²⁰

Fig. A7d depicts the morphology of a typical NC transistor channel. The film is mostly mono-layered with a substantial portion of voids. While these voids can be filled-in to grow thicker films, we generally find that this leads to poorly defined NC packing such that we avoid it intentionally. For a single monolayer, the packing is predominantly cubic, at least on short range.

In **Figure A8a**, we explore the effect of the size-dependent field-effect mobilities of the NCs with diameters and size-distribution listed in **Table A1**. The horizontal error bars reflect the size-distributions (exemplarily shown for one measurement set only) while the vertical error bars are the standard deviations over 16 measurements (for details on the error analysis see the SI unit). We were unable to fabricate thin, continuous films of the 5.0 (± 0.2) nm NCs as shown in **Fig. A5**, such that the transport properties of these NCs could not be assessed. As-exchanged PbS-TTFDA films are denoted in purple or turquoise, depending on the V_g scan direction. The differences in the extracted mobilities for both scan directions are a consequence of the hysteresis already described in **Fig. A7c**. Since the field-effect mobility is an effective mobility which includes the effect of traps, we also investigate how the mobility changes upon improving the NC surface passivation.¹²¹ For PbS NCs, this is conveniently achieved by the same c-ALD procedure as introduced around **Fig. A6b**.¹¹⁷ Mobilities after c-ALD are represented in orange or green in **Fig. 8a**, again depending on the scan direction. In general, the mobilities increase with respect to the untreated samples (by $\leq 50\%$). The field-effect mobilities range between $2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ for 6.3 nm PbS and $8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ for 9.7 nm PbS NCs.

The effect of PbCl_2 treatment is also apparent in the extracted carrier concentrations in **Figure A8b**. For untreated NCs, the general size-effect observed is an increase from $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ for the smallest NCs to $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ for the largest NCs. After PbCl_2 treatment, all carrier concentrations are observed to be lower with $8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ for the smallest and $9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ for the largest NCs.

To understand these results in more detail, we use DFT to calculate the $1S_e/\text{LUMO}$ and $1S_h/\text{HOMO}$ energetic alignment as a function of the PbS NC diameter in **Figure A8c**. As expected, the $1S_h/\text{HOMO}$ offset decreases with increasing diameter towards approx. 0.2 eV for large diameters (see also the inset of **Fig. A8c**), while the $1S_e/\text{LUMO}$ offset is large over the entire range of NC diameters. In addition, the HOMO-LUMO gap of TTFDA bound to the surface of PbS NCs decreases also with increasing diameter. This is predominantly a consequence of a change in the polarization exerted onto TTFDA by PbS NCs of varying sizes.

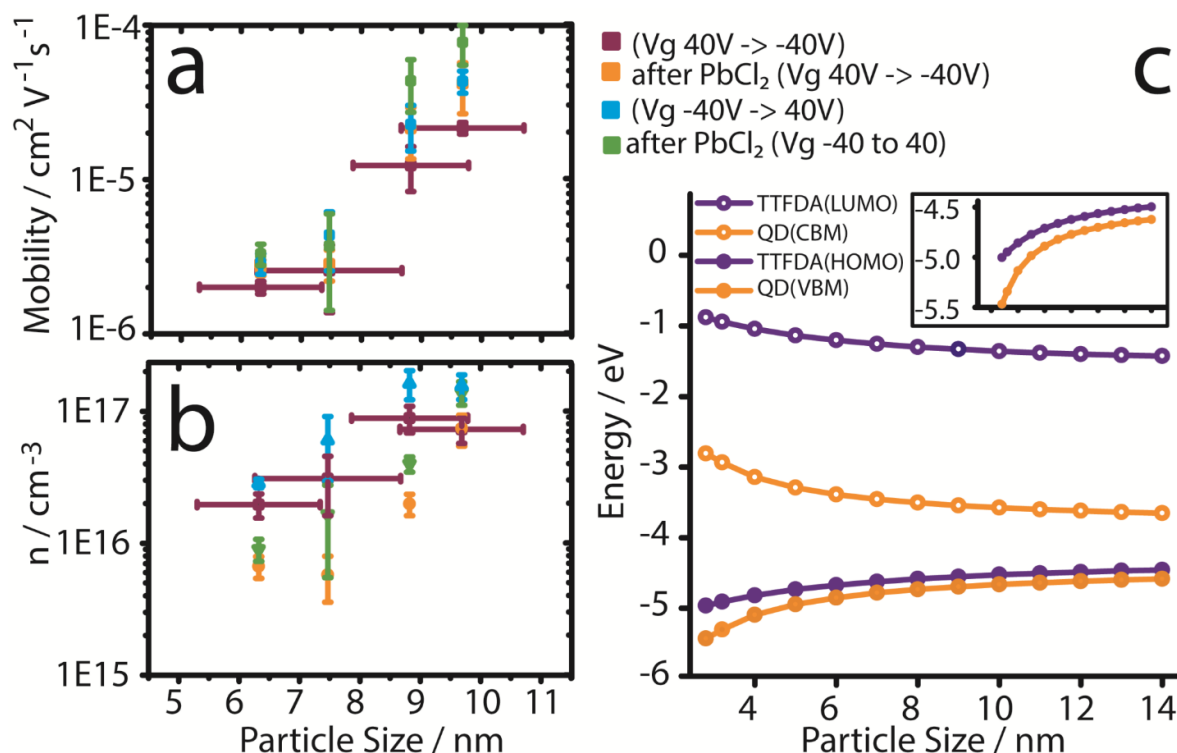


Figure A8 a) Size-dependent field-effect hole mobilities of PbS-TTFDA thin films before and after c-ALD with PbCl_2 and in the scan direction of the transconductance as indicated in the Figure legend. **b)** Hole concentrations inferred from the field-effect mobilities according to Ohm's law. Vertical error bars are standard deviations over 16 measurements. **c)** Calculated size-dependence of the absolute positions of the $1S_h$ and $1S_e$ state of PbS NCs as well as the HOMO and LUMO of TTFDA after surface functionalization. The inset is a zoom into the size-dependent HOMO- $1S_h$ offset.

Discussion

The tendency of PbS NCs to assemble into mesocrystals (**Fig. A4**) upon cross-linkage with TTFDA is a unique advantage over other ligand exchange strategies, particularly those operating with very short molecules. Our data implies that TTFDA strongly favors binding to PbS(001) and that the structural rigidity of the π -system invokes a static interparticle distance onto the NC lattice. Such structural rigidity is typically not encountered for PbS NCs functionalized with sp^3 -hybridized, monodendate ligands (such as $\text{Pb}[\text{Oleate}]_2$), where variations in the interparticle spacing and the orientation of atomic lattices within the NC lattice are frequently observed.^{100-103,113} The occurrence of the same iso-oriented structure in a single NC monolayer (**Fig. A4d-f**) supports our view of TTFDA as a rigid cross-linker which directs the NCs into the displayed structure by strong in-plane interactions. This is remarkable since PbS NCs functionalized with $\text{Pb}[\text{Oleate}]_2$ typically display poor directionality on the monolayer level even if the corresponding multilayer is truly mesocrystalline. We therefore conclude that for $[\text{Pb}]\text{TTFDA}$ functionalization the in-plane ligand interactions are already strong enough to induce directional assembly. In terms of the deviation from a truly cubic lattice (86° vs. 90°) for the PbS-TTFDA mesocrystals (**Fig. A4 b-d**), we speculate that the dihedral angle of 173° in TTFDA (**Fig. A4g**) may play a role here. This

angle could result in a relative displacement between the two axes of symmetry of connected NCs resulting in a $\frac{180^\circ-173^\circ}{2}$ deviation from ideal cubic packing, as observed in experiment.

The spontaneous assembly into 3D-mesocrystals of the 5.0 (± 0.2) nm PbS crystals upon solid/air exchange with TTFDA (**Fig. A5**) is another indication of the directional force exerted by TTFDA on PbS NC ensembles. Typically, such assemblies are obtained from samples of narrow size-distribution by slow (\sim several weeks), polarity-gradient driven crystallization in solution, as for instance demonstrated for Pb[Oleate]₂-capped PbS NCs.¹²² In the present work, the crystallization occurs within few seconds and in a single solvent, such that the crystallization mechanism is markedly different. We assume that the directional cross-linkage with TTFDA is primarily responsible for the crystallization. We speculate that for the other PbS NC samples crystallization does not occur under these conditions because of the relatively small lattice enthalpy released in the periodic assembly of inhomogeneous NC ensembles.

Our GIXD data (**Fig. A5c**) confirms that the high degree of local order in PbS-TTFDA mesocrystals examined by electron microscopy is also observed on a macroscopic length scale over several millimeters.

The PDS data (**Fig. A6**) indicates that TTFDA functionalization leads to a broadened 1S_e←1S_h transition and a slightly reduced disorder of the electronic structure close to the 1S_e/1S_h edges compared to Pb[Oleate]₂-capping. Disorder leading to Urbach tails can have a variety of origins such as strain, compositional fluctuations, but also defects.¹²³⁻¹²⁵ For silicon, Urbach energies typically vary between 10 meV for high-quality, single-crystal Si and >50 meV for amorphous Si.¹²⁶ For high-quality CdSe and PbSe NCs, Urbach energies of ~ 23 meV have been reported.^{125,127} Using intensity correlated photocurrent spectroscopy, Urbach energies between 13 – 5 meV were found for PbS NCs capped with EDT.¹²⁸ In this light, the slightly higher values measured in this work for TTFDA passivation (29 meV) supports the extracted free carrier concentrations (**Fig. A8b**) and the view of PbS-TTFDA as a moderately doped, yet well-passivated quantum dot solid. In contrast, the fact that the Urbach energy increases profoundly after c-ALD with PbCl₂ ("**TTFDA + PbCl₂**", 76 meV) provides supporting evidence for the introduction of a large density of defect states, probably by excess lead at the surface as reported by Oh et al.¹¹⁷

These findings are supported by our PL measurements of the same PbS NCs as those analyzed in **Fig. A6a**, which reveal largely preserved luminescence after TTFDA functionalization and complete quenching of the PL after c-ALD with PbCl₂.

Optical absorption spectroscopy before and after ligand exchange is often applied to monitor dipole-dipole interactions as well as electronic coupling in NC ensembles. When the interparticle distance between adjacent NCs shrinks, a bathochromic shift of the 1S_e←1S_h transition is often observed, the origin of which has been discussed controversially, particularly for PbSe NCs.^{92,129-131} Generally, the

bathochromic shift can originate from both, increased electronic coupling due to an increased transmission coefficient as well as transition dipole coupling due to decreased dielectric screening of excitons. For 1,2-ethanedithiol functionalized PbS NCs, bathochromic shifts of the $1S_e \leftarrow 1S_h$ transition by ~ 80 meV have been reported, and for S^{2-} treated PbS NCs the shift was ~ 100 meV.^{117,132} The transition dipole coupling energy (E_{Dipole}) is given by

$$E_{Dipole} = \frac{\mu_{tr}^2 \alpha}{\pi \epsilon_0} D^{-6},$$

where μ_{tr} is the transition dipole moment, α the polarizability volume, ϵ_0 the vacuum permittivity and D the interparticle spacing.¹³³ Since μ_{tr} is largely constant for the same NC sample, and the change in α is small unless drastic differences in the dielectric constants of the interchanged ligands exist, E_{Dipole} is first and foremost a function of the interparticle distance. However, the barely existent bathochromic shift after exchange with TTFDA for large PbS NCs (**Fig. AS3**) and the even hypsochromic shift for smaller PbS NCs (**Fig. A6a**) indicate a somewhat more complex origin of the optical shifts: As established by GIXD (**Fig. A5c**), ΔD - although smaller than for EDT or S^{2-} -capping - is still negative upon ligand exchange such that bathochromic shifts are expected for all samples. In this situation, a smaller effective dielectric constant after ligand exchange is the most likely explanation for a hypsochromic shift. (Note that great care was taken to prevent oxidation of all samples and that Cl-terminated PbS NCs tend to have robust optical absorption properties even after long-term exposure to air).

A central hypothesis in the concept of COINs is the tunability of interparticle electronic coupling via the energetic position of relevant states of the NC.²⁵ If the $1S_e$ state is in close energetic proximity to the LUMO of the OSC, a channel for electron transport can form, while a resonance between the $1S_h$ state and the HOMO can lead to efficient coupling of holes. Due to the quantum size effect in semiconductor NCs, these resonances may be tuned *via* the NC size. As already established for 10 nm PbS NCs by DFT in **Fig. A3a**, the $1S_e$ -LUMO offset is large compared to the $1S_h$ -HOMO offset such that hole transport should be favored over electron transport. This is in accordance with the unipolar hole transport displayed in **Fig. A7**, but since such transport characteristics could also be the result of other factors, such as surface vacancies, a more detailed discussion is required:²³ Firstly, we can rule out that electron transport in the NCs used in this study is generally suppressed by surface defects or an oxidative environment during transport measurements in light of the ambipolar transport characteristics observed upon EDT functionalization (**Fig. AS5**). To further elucidate the origin of unipolar transport for TTFDA capping, the results of the *c*-ALD after ligand exchange (**Fig. A8a-b**) are instructive: In the original paper by Oh *et al.*, *c*-ALD rapidly decreases the hole concentration in degenerately doped PbS NCs by removing Pb-vacancies on the surface and drives the system through an ambipolar state into n-type within 10 min.¹¹⁷ For TTFDA-functionalized PbS NCs, we have established by PDS (**Fig. A6b**) that the density of states within the $1S_h$ - $1S_e$ gap is indeed profoundly altered

during c-ALD. In addition, the complete quenching of PL resulting from this treatments also indicates the evolution of a large number of surface states, which - according to Oh *et al.*- should lead to n-type doping. However, the material remains p-type even after prolonged exposure to PbCl₂, the hole concentration decreases slightly and the hole mobility exhibits a moderate increase (compare **Fig. A8a** and **b**). This indicates that the origin of hole conduction is different from that in PbS NCs exchanged with S²⁻ or EDT for instance. We believe that the energetic proximity of the NC 1S_h state and the HOMO of TTFDA is responsible for the unipolar hole transport. In such a scenario, the surface stoichiometry of the NCs has only limited influence onto the predominant carrier type because holes are much more efficiently transmitted through the NC film than electrons.

Osedach *et al.* have found that the field-effect hole mobilities for EDT-capped PbS NCs increase dramatically with size until ~4.4 nm, after which they remain practically invariant with the diameter within the studied regime (6.8 nm max). In contrast, the mobilities of TTFDA-functionalized PbS NCs (**Fig. A8a**) are strongly size-dependent and follow the predicted trend of **Fig. A8c**, which could be interpreted with energy level tuning of the 1S_h-HOMO offset *via* the quantum size effect. In principal, one would expect an exponential increase with a linearly decreasing 1S_h-HOMO offset which is reflected by our data (**Fig. A8a**). It is worthwhile to note that Zhang *et al.* have recently shown how PL quantum yield measurements can be used to quantify electronic coupling in NC ensembles.⁹⁵ Briefly, enhanced coupling provides additional pathways for non-radiative carrier recombination and decreases the PL quantum yield. Therefore, our observation that small PbS-TTFDA particle films are luminescent, whereas films comprising of larger NCs are not, is also supportive of increased coupling with increasing NC diameter in this material. On the other hand, the size-dependent optoelectronic properties of NCs are rather complex: Semonin *et al.* have shown that the PL quantum yield of PbS NCs functionalized with oleic acid drops dramatically with increasing the NC diameter.¹³⁴ For PbSe NCs, Liu *et al.* report a 4-fold increase for the hole mobilities in the range of 6-10 nm, while with a slightly different surface functionalization the mobility can even drop by over an order of magnitude.^{91,131} Yazdani *et al.* use time-of-flight measurements to study the intrinsic (not effective) mobility of PbS NCs in the range of 2.4 - 4.8 nm and find a 20-fold *decrease* of the mobility with increasing size.¹²¹ Therefore, the size-dependent PL quenching and the effective mobilities in the present work need to be interpreted with care and would require further investigations to unambiguously proof that transport is dominated by the 1S_h-HOMO offset. Here, in-situ conductance measurements under electrochemical gating could be helpful to investigate the mobility of holes injected into the 1S_h state.¹³⁵ Also, an assessment of the intrinsic mobilities by contactless transport measurement techniques, such as time-resolved microwave conductance or Terahertz spectroscopy, should be considered in the future.¹³⁶⁻¹³⁸ In this regard, detailed knowledge about typical excitonic lifetimes would be beneficial, which may be extracted from transient absorption or time-resolved PL measurements. Nevertheless, the detected modulation

of the mobility is quite remarkable, particularly in view of the relatively poor energy level alignment displayed in **Fig. A8c**. We stress that the potential of COINs - such as the PbS-TTFDA material presented here - should not be solely evaluated by simply judging the field-effect mobilities. In fact, the large discrepancy in the magnitude of the hole mobility for EDT-capped PbS NCs obtained by Osedach *et al.* vs. that measured by us (using a rather simple bottom-gate, bottom-contact device architecture) underlines that optimizing the device geometry is mandatory to compete with other state-of-the-art examples of NCs treated by a short-ligand-exchange of choice.¹²⁰ Rather, it is the perspective to form conductive mesocrystals with the potential to allow for direction-dependent transport, which renders this system an interesting and under-explored alternative for the design of NC-based optoelectronic materials. Future studies will have to assess to which extent the effective mobilities can be optimized, for instance by considering different device architectures as already discussed. In addition, changes to the design of the surface molecule should be considered to lower the position of the HOMO and facilitate the occurrence of a resonance with the PbS $1S_h$ state, also for smaller NC diameter which would be particularly relevant for photovoltaic applications. This could be achieved, e.g. by using the TTF derivative tetrathiafulvalene tetrabenzoate and introducing electron-withdrawing substituents to the phenyl rings.¹³⁹

Conclusion

We have demonstrated that Tetrathiafulvalenedicarboxylate (TTFDA) serves as a rigid and directional cross-linker for PbS nanocrystals leading to the spontaneous assembly into conductive mesocrystals. Presumably due to near resonant alignment between the PbS $1S_h$ state and the HOMO of TTFDA, these mesocrystalline assemblies are unipolar and hole-conducting, and the carrier mobilities can be tuned *via* the nanocrystal diameter. The transport mode is robust against surface modifications which typically lead to n-type transport, indicating that an inherent preference for hole transport is indeed present in the material. Future linker molecules to fabricate conductive PbS mesocrystals should contain a HOMO situated significantly lower than that of TTFDA in order to optimize the resonance *via* the PbS diameter. Due to the smaller effective mass of electrons, π -systems with LUMO positions suitable for coupling to the PbS $1S_e$ state should also be considered.

Methods

Synthesis of PbS nanocrystals.

The PbS nanocrystal samples were synthesized by a previously reported method.⁵⁶ The nanocrystals were precipitated by the addition of anhydrous ethanol, the suspension centrifuged for 5 min at 4500 rpm, the supernatant discarded and the precipitate dissolved in anhydrous hexanes. It was washed two more times on adding anhydrous

ethanol and one more time with acetone. The nanocrystals were stored in anhydrous hexanes.

Synthesis of [TBA]₂TTFDA.

The neutral TTF dicarboxylic acid was synthesized as previously described.⁷⁸ The neutral diacid (1.0 g, 3.4 mmol, 1equiv.) was suspended in anhydrous MeOH (30 mL), to which tetrabutylammonium hydroxide (6.8 mL, 1.0 M solution in MeOH, 2 equiv.) was added. The resulting mixture was stirred at room temperature for 2 hrs, followed by filtration to remove the partially deprotonated TTF salts. The volume of the remaining filtrate was concentrated to 3 mL. Upon addition of ethyl ether (~100 mL), an oily precipitate was obtained, which was rinsed thoroughly with ether to give tetrabutylammonium tetrathiafulvalenedicarboxylate ([TBA]₂TTFDA) (1.77 g, 67% yield) as an orange semisolid.

Ligand exchange with TTFDA - Solid/Air Exchange.

3 mg of ([TBA]₂TTFDA) were dissolved with 3 mL methanol. Substrates for various characterization methods (FET, XPS, PDS, SEM, GIXD, etc.) were cleaned on using soap scrub, rinsing with distilled water, followed by isopropanol and acetone, blow-dried, UV/ozone cleaned for 5 min and mounted onto a spin-coater. One drop of a filtered hexanes solution of nanoparticles (roughly 1 mg/mL) was drop-cast onto the substrate and spun at 2000 rpm with a 1 sec ramp for 15 sec. At rest, the substrate was covered with the TTFDA solution (approximately 200 μ L) and allowed to dry completely within roughly 10 min. Whilst spinning at 2000 rpm, it was washed with methanol to spin-off excess TTFDA, followed by hexanes to wash off the oleate. This procedure was repeated one more time to yield a continuous film.

Ligand exchange with TTFDA - Liquid/Air Exchange.

3 mg of ([TBA]₂TTFDA) were dissolved with 3 mL methanol in a Teflon well. 200 μ L of a dilute solution of PbS nanocrystals in hexane (~0.1 mg/mL) were carefully deposited on top of the methanol solution and allowed to dry under a glass slide cover. The barely visible, floating membrane of nanocrystals which formed on top of the methanolic TTFDA solution was allowed to ligand exchange and assemble over night.

The TTFDA-exchanged membrane was carefully “stamped” onto a desired support (Si substrate or Cu/C grid) by holding the substrate upside-down and approaching the membrane from the top. The transferred membrane was mildly annealed at 80 °C for 20 min and the film carefully rinsed with methanol to remove excess TTFDA.

Acknowledgment

Financial support of AA, MSK and MS has been provided in equal parts by the Institutional Strategy of the University of Tübingen (Deutsche Forschungsgemeinschaft, ZUK 63) and the Baden-Württemberg Stiftung by the Eliteprogram for Postdocs. Y.L. and B.H. acknowledge the support from the Self-

Kapitel A: Toward Conductive Mesocrystalline Assemblies: PbS Nanocrystals Cross-Linked with Tetrathiafulvalene Dicarboxylate

Assembly of Organic/Inorganic Nanocomposite Materials program, and the synthesis of TTFDA and optical spectroscopy were performed as a User Project at the Molecular Foundry, Lawrence Berkeley National Laboratory, all supported by the Office of Science, Office of Basic Energy Sciences, U.S. Department of Energy, under contract DE-AC02-05CH11231. DH was supported in part by an award from The Paul and Daisy Soros Fellowship for New Americans and NSF-GFRP. We are grateful to Horst Weller for allowance to use a JEM-Jeol-1011 microscope. Rupak Banerjee and Jiri Novak are acknowledged for help with the GIXD measurements. PDS experiments were partially supported by the Ministry for Science, Research and the Arts, Baden-Württemberg.

Supporting Information

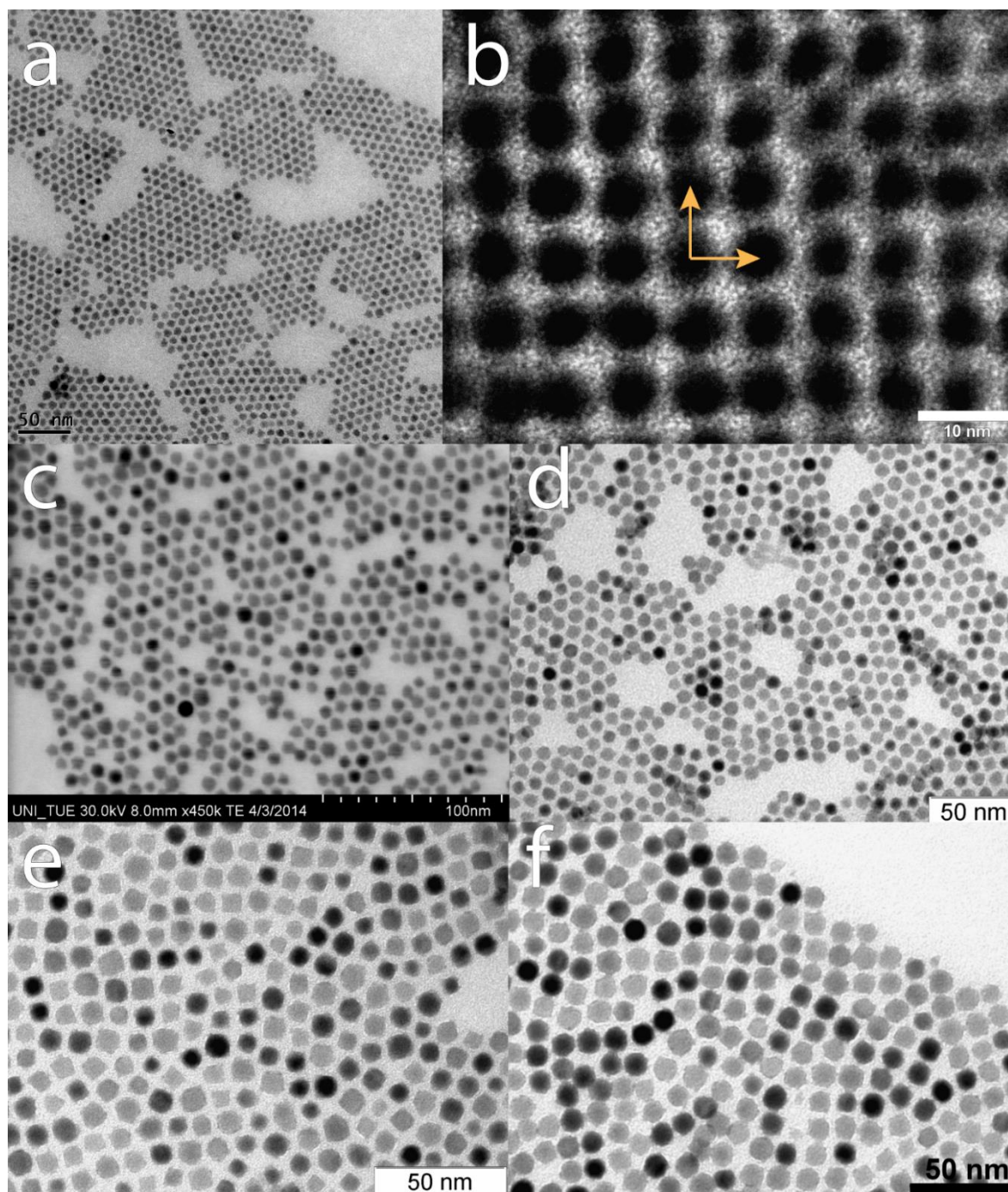


Figure AS1 Electron microscopy micrographs of the five PbS nanocrystal samples used in this work. **a)** and **b)** 5.0 (\pm 0.2) nm, **c)** 6.3 (\pm 1.0) nm, **d)** 7.5 (\pm 1.2) nm, **e)** 8.8 (\pm 1.0) nm and **f)** 9.7 (\pm 1.0) nm. Except for **b)**, all images were analyzed to derive the mean diameter assuming a spherical nanocrystal shape. The nanocrystals displayed in **b)** are the same crystals as in **a)** but after ligand exchange with TTFDA. Here, the particle length is measured alongside the [001] direction of the nanocrystal superlattice indicated by the orange arrows. This value is used in conjunction with the center-to-center distance derived in **Fig. A4b)** in the main body of the manuscript to obtain the interparticle distance.

Kapitel A: Toward Conductive Mesocrystalline Assemblies: PbS Nanocrystals Cross-Linked with Tetrathiafulvalene Dicarboxylate

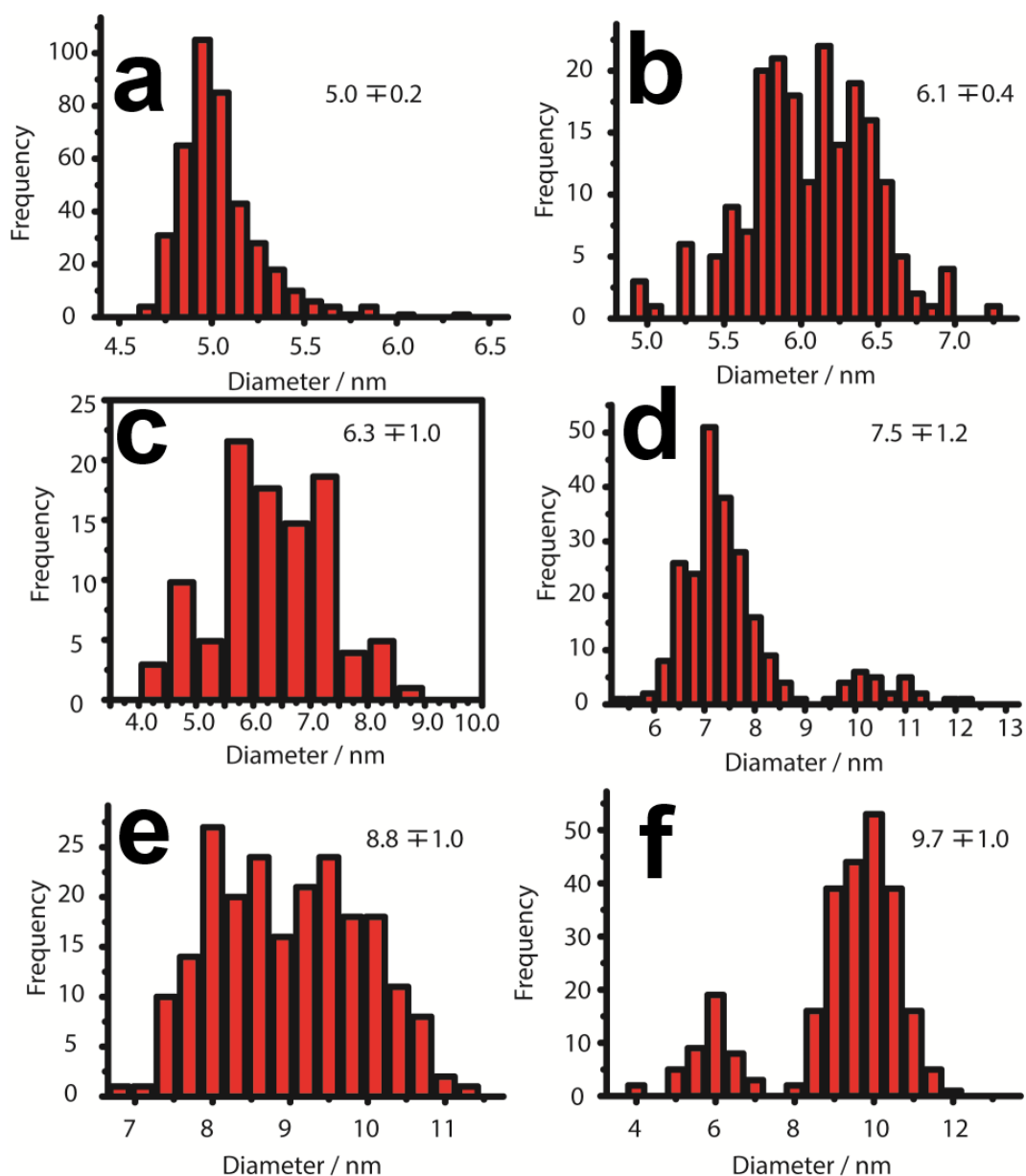


Figure AS2 Size-distribution of the PbS nanocrystal samples used in this work (compare also to **Table A1** in the main body of the manuscript). The analysis was performed with ImageJ on TEM micrographs similar to those displayed in **Figure AS1**. The assignment of **a-f**) is the same as in **Figure AS1**.

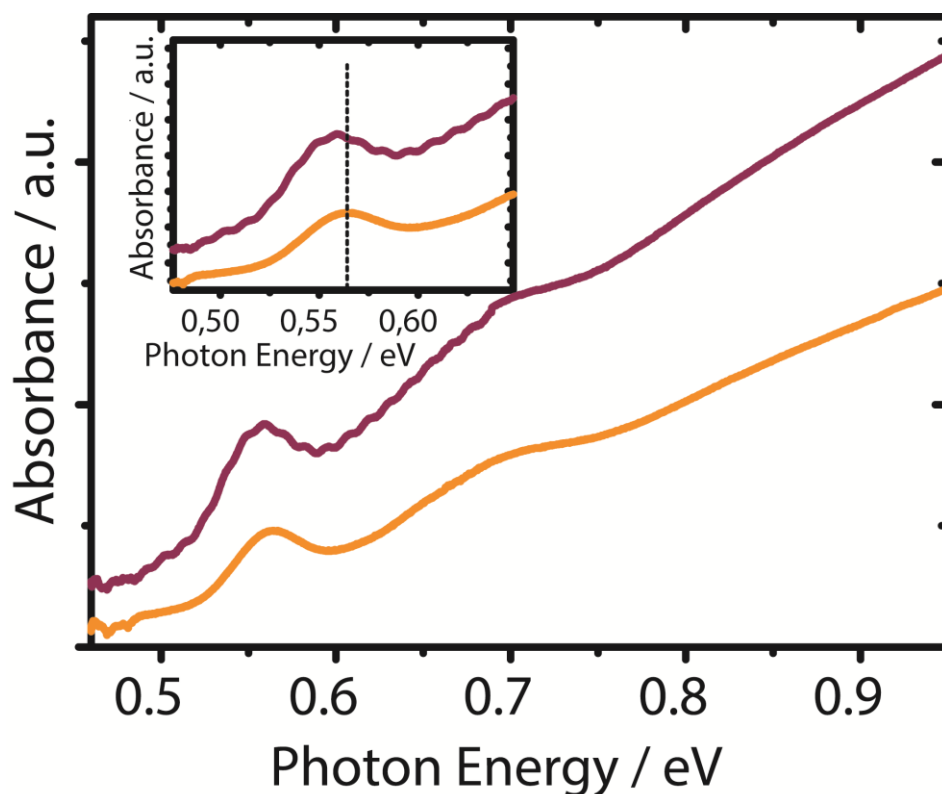


Figure AS3 Optical absorption spectrum of an optically thick film of 9.7 (± 1.0) nm PbS NCs on glass functionalized with (orange) Pb[Oleate]₂ and (purple) TTFDA. The inset magnifies the region of the $1S_e \leftarrow 1S_h$ transition.

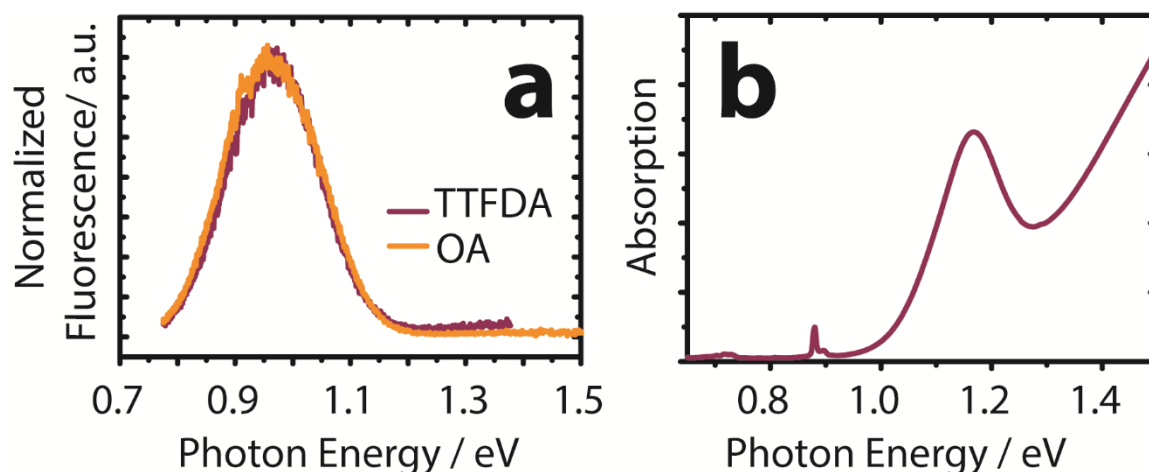


Figure AS4 a) Normalized photoluminescence (PL) of a ~ 100 nm film of 4.2 nm PbS NCs capped with (orange) Pb[Oleate]₂ and (purple) TTFDA. **b)** Absorption spectrum of the same PbS NCs capped with Pb[Oleate]₂ dissolved in tetrachloroethylene. Note: We have also performed preliminary PL measurements of TTFDA-exchanged PbS NCs with larger diameter, such as the 7.5 nm sample reported in **Table A1** in the main body of the manuscript (data not shown here). While the PL signal of these samples is already at the edge of the detector window (Germanium, cut-off at 0.77 eV), PL of Pb[Oleate]₂-capped NCs is still visible. In contrast to **Fig. AS4a**, such larger PbS NCs do not exhibit detectable PL after exchange with TTFDA.

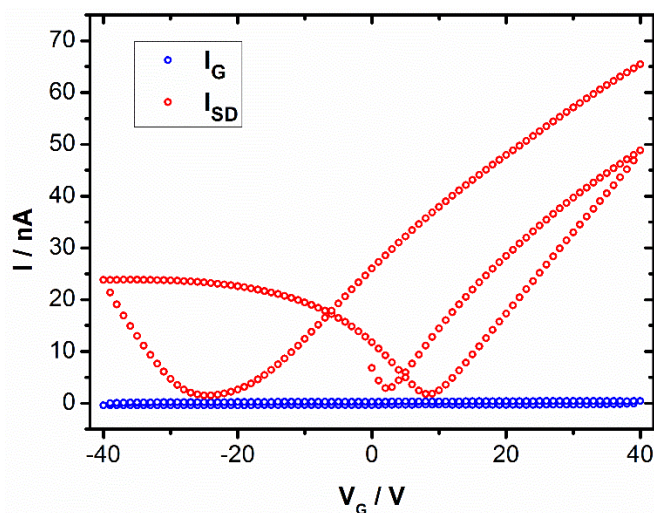


Figure AS5 Transconductance of 6.3 nm PbS NCs exchanged with 1,2-ethanedithiol. We find ambipolar behavior and hole (electron) field-effect mobilities of $4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ($6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) as well as hole (electron) concentrations of $1.1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ($1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$).

Vis-IR spectroscopy

For Vis-IR spectra in solution, the nanocrystals were precipitated with ethanol and dissolved in anhydrous tetrachloroethylene. N-IR cuvettes with spectral window to 2700 nm and path length of 10 mm were used to record spectra in a Perkin-Elmer Lambda 1050 spectrometer.

FT-IR spectroscopy

FT-IR spectroscopy was performed with a Vertex70 and IFS48 FT-IR Spectrometer (Bruker). Nanoparticle samples were spin-cast onto polished CaF_2 plates and exchanged as described under “Ligand exchange with TTFDA - solid/air exchange”.

Photoelectron spectroscopy

Silicon substrates were cleaned, coated with PbS nanoparticles and ligand exchanged with TTFDA as described under “ligand exchange with TTFDA” in the main body of the manuscript.

XPS measurements were carried out using a SPECS spectrometer which was equipped with a XR50 X-ray source (Al K_{α} , working at 12.5 kV and 20 mA, 1486.61 eV) and a PHOIBOS 100 MCD analyzer. The pressure in the analyzer chamber was maintained below 5×10^{-10} mbar during the measurements. All survey spectra, scans of 1000 eV, were taken at analyzer pass energy of 50 eV. High resolution scans were performed at the pass energy of 20 eV and steps of 0.05 eV. The binding energies were corrected for electrical charge effects by referencing to the Au 4f $_{7/2}$ peak which was assumed to have a binding energy of 84.0 eV. The photoelectrons were detected at a takeoff angle of $\Phi = 0^\circ$ with respect to the surface normal. Acquisition and storage of data were accomplished using SpecsLab software version 2.35-r13657. Data were converted to VAMAS format and processed using Unifit2014 software. Each spectrum

Kapitel A: Toward Conductive Mesocrystalline Assemblies: PbS Nanocrystals Cross-Linked with Tetrathiafulvalene Dicarboxylate

was also corrected for the satellite peaks (9.8 and 11.8 eV from $K_{\alpha 3}$ and $K_{\alpha 4}$ respectively).

Electron microscopy

For TEM imaging, one drop of the hexanes solution of PbS nanocrystals was cast on a gold grid coated with a thin amorphous carbon film and allowed to dry. Images were acquired with JEM-Jeol-1011 microscope at 100 kV with a CCD camera.

For SEM imaging, heavily doped silicon substrates with native oxide were cleaned on using soap scrub, rinsing with distilled water, then cleaned in an ultrasonic bath first with deionized water, acetone and ethanol (for each solvent two runs of 5 min were performed), then blow-dried and plasma-cleaned for 10 min. Hexanes solutions of nanoparticles were drop-cast onto the freshly cleaned substrates and allowed to dry. Where desired, the nanocrystals were surface-functionalized as described under "ligand exchange with TTFDA".

Cyclovoltammetry

Cyclovoltammetric measurements of TTFDA were carried out in a 0.05 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate solution in dry methanol on using a glassy carbon working electrode together with a calomel reference and platinum counter electrode. 3 mg of $[TBA]_2TTFDA$ were dissolved in 3 mL of the electrolyte. The scans were taken at a 100 mV/sec rate starting at the open circuit potential with Ferrocene as a reference substance. All displayed scans were reproducible over at least ten consecutive cycles. We assume 4.9 eV to be the electrochemical energy difference between the midpoint of the Ferrocene/Ferrocenium⁺ redox couple and vacuum. We note that the precise position of this species is debatable and estimate the error in the levels reported here to ± 0.2 eV due to this uncertainty.

Grazing Incidence X-ray Diffraction

GIXD scans were recorded at beamline ID03 at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) on Si(111) substrates using a MaxiPix detector, an energy of 12.9 keV and an incidence angle of 0.1 deg -i.e. well above the critical angle of total external reflection.

The respective resolutions taking into account the beam size and the pixel to pixel distance were 0.05 deg corresponding to 0.0055 \AA^{-1} for the laterally slitted down Maxipix detector ("GIXD regime") - i.e. the in-plane resolution of the line scans made in GIXD regime made via moving the delta arm (i.e. detector horizontal angle arm).

Description of the Photothermal Deflection Spectrometer (PDS):

PDS measurements were performed on a home-built set-up described by Vandewal *et al.*¹⁴⁰ Measurements were taken using a mechanically chopped (3.333Hz) monochromatic light using a 100W tungsten halogen pump beam with 5nm spectral resolution focused onto the sample. Degassed and filtered perflourohexane (C_6F_{14} , 3M Flourinert FC-72) was used as the deflection medium. Samples were spin coated onto

a quartz substrates that were stored and transferred in a nitrogen environment with < 1ppm of oxygen.

Urbach Energies (Eu) were determined from fittings of the absorption tails with 2meV step size. Each energy was averaged for 3 seconds per data point with a standard error of < 5% or averaged for over at least 500 points.

Field effect transistors

Preparation of PbS nanocrystal field-effect transistors. All fabrication and measurement were carried out in a nitrogen glovebox. Commercially available bottom-gate, bottom-contact transistor substrates (n-doped silicon ($n = 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ with 230 nm thermal oxide, Fraunhofer Institute for Photonic Microsystems, Dresden, Germany) with interdigitated Au electrodes of 10 mm width and varying channel lengths (2.5 μm , 5 μm , 10 μm and 20 μm) were coated with roughly one monolayer of PbS-TTFDA as described under "Ligand-exchange with TTFDA - solide/air exchange.

Correction for voids in the nanoparticle film. The area between the contacts can be seen as covered by a 2D network of wires of the same material but with varying width. Cutting this network into N stripes parallel to the contacts of height l will result in M wire segments connected in parallel if the stripes are small enough. With the resistance of a wire

$$R = \frac{\rho * l}{A} = \frac{\rho * l}{D * W} \quad (1)$$

we can assume D, l and ρ to be constant. For M resistors in parallel, we have

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \dots + \frac{1}{R_M} \quad (2),$$

and by inserting (1) into (2) we obtain:

$$\begin{aligned} \frac{1}{R} &= \frac{1}{\frac{\rho * l}{D * W_1}} + \frac{1}{\frac{\rho * l}{D * W_2}} + \dots + \frac{1}{\frac{\rho * l}{D * W_M}} = \frac{D * W_1}{\rho * l} + \frac{D * W_2}{\rho * l} + \dots + \frac{D * W_M}{\rho * l} \\ &= \frac{D}{\rho * l} * \sum_{i=1}^{i=M} W_i \quad (3) \end{aligned}$$

Since $\sum_{i=1}^{i=M} W_i = W_{effective}$, we need to know the effective width of each cut. For the whole area between the contacts, the film can be treated as N cuts connected in series:

$$\begin{aligned} R_{total} = R_1 + R_2 + \dots + R_N &= \frac{\rho * l}{D * W_{effect.1}} + \frac{\rho * l}{D * W_{effect.2}} + \dots + \frac{\rho * l}{D * W_{effect.N}} \\ &= \frac{\rho * l}{D} * \sum_{i=1}^{i=N} \frac{1}{W_{effect.i}} \quad (4) \end{aligned}$$

Applying equation (1) on R_{total} we get:

$$R_{total} = \frac{\rho * L}{D * W_{total}} = \frac{\rho * l}{D} * \sum_{i=1}^{i=N} \frac{1}{W_{effect.i}}$$

$$W_{total} = \frac{L}{l * \sum_{i=1}^{i=N} \frac{1}{W_{effect.i}}} = \frac{N}{\sum_{i=1}^{i=N} \frac{1}{W_{effect.i}}} \quad (5)$$

In order to determine $W_{effect.i}$, we take SEM micrographs of five inter-contact area spots (mid, top right, top left, bottom right and bottom left) for each different contact distance. This procedure is repeated for each sample. Using ImageJ, the micrographs are converted into binaries with a pixel value of 0 for the blank substrate and 255 for the film covered parts. For each horizontal pixel line the average pixel value $avg.pixel$ is calculated. The effective width of each pixel line is then calculated using:

$$W_{effect.i} = \frac{avg.pixel}{255} * W_{abs} \quad (6)$$

And the total width of the area could therefore be calculated using:

$$W_{total} = \frac{N}{\sum_{i=1}^{i=N} \frac{255}{avg.pixel}} * W_{abs} \quad (7)$$

For each sample and contact distance L the mean value of W_{total} from all 5 measurement spots is used as a corrected value of W .

Measurement of FETs. Electrical measurements were conducted using a Keithley 2634B dual source-meter unit, controlled by the included test script builder program. Substrates were contacted using a home-built probe station enclosed in a nitrogen glovebox. To ensure operation in the linear regime, a low source-drain bias ($V_{DS} = 5V$) was employed compared to the gate voltages swept ($V_{GS} = 0-40 V$), allowing the extraction of linear field-effect mobilities of the injected carriers (μ_{lin}) under the gradual-channel approximation,

$$\left. \frac{\partial I_{DS}}{\partial V_{GS}} \right|_{V_{DS}} = \frac{WC_{ox}V_{DS}}{L} \mu_{lin}$$

where W is the channel width, L is the channel length, I_{DS} is the source-drain current, C_{ox} is the capacitance per unit area of the gate oxide. Consistent with previous studies, these PbS quantum dot films exhibit transient decays of current due to trapping of injected carriers.⁹¹ Thus, voltages must be swept quickly ($0.1 V ms^{-1}$) to minimize the influence of trapping and ensure repeatable, history-independent measurements. For transfer curves exhibiting a small degree of nonlinearity, the average of the transconductance was used for mobility extraction.

Error analysis of FET measurements. Error analysis was performed for all mobility measurements and subsequent calculations of charge carrier concentrations. The systematic error was calculated for each measurement point using the linear error propagation. For mobility calculations we need to take into account systematic error originating from:

- Uncertainty of the gate oxide thickness as specified by the manufacturer
- The accuracy of the channel length estimated with the help of SEM measurements

Kapitel A: Toward Conductive Mesocrystalline Assemblies: PbS Nanocrystals Cross-Linked with Tetrathiafulvalene Dicarboxylate

- The systematic error of the output voltages as specified by the manufacturer
- The systematic error of the measured current

This gives us the formula for systematic errors of the mobility:

$$\Delta_{syst \mu} = \left| \frac{\partial I_{SD}}{\partial V_G} * \frac{1}{W * \epsilon_{SiO_2} * V_{SD}} \right| * \left[\left| \frac{L * t_{OX}}{V_{SD}} \right| * \Delta V_{SD} + |L| * \Delta t_{OX} + |t_{OX}| * \Delta L \right]$$

With I_{SD} the drain current, V_G the gate voltage, W the contact width of the FET, ϵ_{SiO_2} the gate oxide permittivity, V_{SD} the source to drain voltage, L the contact distance and t_{OX} the gate oxide thickness. The corresponding errors are:

- $\Delta V_{SD} = \pm(0.0002 * V_{SD} + 0.005 V)$ (as specified by the manufacturer)
- $\Delta t_{OX} = \pm 10 \text{ nm}$ (as specified by the manufacturer)
- $\Delta L = \pm 100 \text{ nm}$ (carefully estimated based on SEM images)

We also have to take into account the statistical error Δ_{stat} of the measurement which depends on $\frac{\partial I_{SD}}{\partial V_G} * \frac{L}{W}$ and represents the variation in the film quality over the sample's surface (amount of holes in the film, order of the NCs etc.) This is why W and $\frac{\partial I_{SD}}{\partial V_G}$ depend on the same error. In order to assess the statistical error of our measurement we performed a set of 16 measurements for each particle size. Within this set we varied the FETs channel length L . For each channel length ($L = \{2.5 \mu\text{m}; 5 \mu\text{m}; 10 \mu\text{m}; 20 \mu\text{m}\}$) 4 different FETs were measured. The uncertainty was chosen to be the 95% confidence interval around the series' mean value, which itself was taken as our final measurement value.

The mean $\Delta_{syst \mu}$ over all 16 measurements and $\Delta_{stat \mu}$ were then combined quadratically:

$$\Delta_{\mu} = \sqrt{\Delta_{syst \mu}^2 * \Delta_{stat \mu}^2}$$

Uncertainties for the charge carrier concentration were obtained in the same way. Systematic errors depended on:

- The systematic error of the mobility $\Delta_{syst \mu}$ as calculated before
- The systematic error of the conductivity $\Delta_{syst \sigma}$

This give us the formula for the systematic errors of the charge carrier concentration:

$$\Delta_{syst n} = \left| \frac{1}{e * \mu} \right| * \Delta_{syst \sigma} * \left| \frac{\sigma}{e * \mu^2} \right| * \Delta_{syst \mu}$$

With e the elementary charge and $\Delta_{syst \sigma}$ the systematic error of the conductivity, obtained from the conductance measurement performed parallel to each mobility measurement:

$$\Delta_{syst \sigma} = \left| \frac{\partial I_{SD}}{\partial V_{SD}} * \frac{1}{D * W} \right| * \Delta_L + \left| \frac{\partial I_{SD}}{\partial V_{SD}} * \frac{L}{D^2 * W} \right| * \Delta_D$$

With D the film thickness approximated to 30 nm with an estimated error of 10% and L the channel length with an estimated error of 100 nm. The statistical error and its combination to the systematic error was performed as described for the mobility.

Description of the Theoretical calculations

1. *Motivation for DFT calculations.* Explanation and prediction of the energy level alignment between organic molecules on solid surfaces using density functional theory (DFT) opens a lot of possibilities for designing new materials. However, electronic level alignment calculated using standard DFT formalism within the local density approximation (LDA) or generalized gradient approximation (GGA) frequently doesn't agree with experiment.¹⁴¹⁻¹⁴⁵ Typically, the highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) are too close to the Fermi level, resulting to an overestimated conductivity of molecule-surface junction. This failure happens due to several facts (Scheele2014): First, the molecular Kohn-Sham gap is smaller than the fundamental gap by the derivative discontinuity.¹⁴⁶ Second, since solid surfaces are modeled by a slab with a finite thickness, one dimensional quantum confinement effect takes place resulting to an increase of the surface band gap. Nevertheless, the quantum confinement effect has to be appropriately included during calculations of nanoparticles, nanowires, 2D materials, thin films and other nanostructured materials. Third, relativistic effects contribute significantly to the total energy and eigen-energies in heavy elements systems. Fourth, surface polarization, a nonlocal correlation effect, is absent from mean-field Kohn-Sham states. If these effects are correctly included, then the band alignment could have the correct qualitative behavior.

2. *Slab Calculations.* As it is shown experimentally, the PbS nanoparticles are connected via {100} facets, therefore geometry optimization of the TTFDA molecules is performed on (001) surface with first-principles periodic system calculations using VASP software package.¹⁴⁷ The projector augmented wave (PAW) method is utilized to construct the basis set for the one-electron wave-functions with the plane-wave basis set limited by the cutoff energy of 400 eV.¹⁴⁸ For the constructed slabs that contain 6 layers each with 4 PbS pairs (48 atoms), 4x4x1 gamma-centered k-point grid is used. The electronic steps are carried out with the energy convergence of 10⁻⁵ eV while the force convergence of ionic steps is set to be 5*10⁻³ eV/Å. Geometry optimization was performed using the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) functional in generalized gradient approximation (GGA) (9, 10).¹⁴⁸ The optimized structure is presented in **Figure A3b+c** in the main body of the manuscript.

However, the PBE functional does not provide the correct band gap for the bulk PbS, while hybrid Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE03) functional¹⁴⁹ together with spin-orbit coupling describes the band gap of the bulk PbS correctly.¹⁵⁰ The HSE03 functional is PBE based short-range version of PBE0.¹⁵¹ Therefore, we expect that generally geometries optimized using PBE and HSE03 functionals are very similar and use PBE geometries for all calculations.

Kapitel A: Toward Conductive Mesocrystalline Assemblies: PbS Nanocrystals Cross-Linked with Tetrathiafulvalene Dicarboxylate

It is necessary to account for the slab confinement effect due to the finite thickness of the slab. Generally, the electrostatic potential converges very rapidly relative to a vacuum level in slab calculations. Hence, the true bulk energy levels can be aligned with the ligand levels. On the other hand, slab calculations provide the vacuum level that is used to determine the absolute energy levels. Using the potentials alignment and the vacuum energy level, we derive the bulk valence band maximum (VBM) of -3.917 eV and conduction band minimum (CBM) of -3.250 eV, marked as HSE03 **Figure A3a** in the main body of the manuscript.

Spin-orbit coupling corrections are -0.014 eV and -0.371 eV to the VBM and CBM, respectively. Here and further, “-” sign means that the electronic levels lower their energy due to the correction. The resulting band gap becomes 0.310 eV consisting with the experimental optical band gap.¹⁵⁰

However, we are interested in the charge transfer and not in the optical excitations. Because electronic level alignment at a semiconductor-molecule interface must depend on the ionization potential (IP) and the electron affinity (EA),¹⁵² it is necessary to go beyond Kohn-Sham approximation. The widely used approach for calculations of IP and EA is many-body perturbation theory in the G0W0 approximation.¹⁵³⁻¹⁶¹ The VBM and CBM reach the convergence at G0W0 level when the number of states used to for calculations of quasiparticle energies is 480 for the PbS bulk and 1152 for the TTFDA molecule. The G0W0 corrections of VBM/HOMO and CBM/LUMO are -0.500/-1.068 eV and -0.264/+2.597 eV, respectively, for PbS/TTFDA.

3. Quantum confinement effect. Quantum confinement effect was calculated previously for PbSe nanoparticles of different sizes and analytical formula is derived as $\Delta E_g = 31.253/d^{1.032}$,¹⁶² where d is the effective size of the nanoparticle in Å. The same coefficients can be obtained for PbS nanoparticles if the experimental band gap¹⁶³ is fitted. Hence, the correction due to the quantum confinement effect can be estimated for experimental 9.8 nm nanoparticles as 0.27 eV and the corrections of -0.135 eV and 0.135 eV have to be added to the HOMO and LUMO, respectively.

4. Large Scale Calculations. It is well-known that a charge inside or outside of a dielectric media causes polarization of this media and its surface. In the GW calculations the screened potential W is calculated explicitly for the PbS bulk. On the basis of a classical electrostatic arguments the surface polarization potential is defined as¹⁶¹

$$P(r) = \frac{1}{2} \lim_{r' \rightarrow r} [W(r', r) - W_{\text{bulk}}(r', r)] \quad (\text{T1}),$$

where $W(r', r)$ is the screened electrostatic potential of the nanosystem at r' given an point charge at r and $W_{\text{bulk}}(r', r)$ is the same quantity if the whole space is a bulk. Currently, it is not possible to calculate the surface polarization potential using GW calculations for large systems like TTFDA molecule on nanoparticle surface or even on PbS(001) surface. Hence, the polarization corrections have to be calculated separately.

Kapitel A: Toward Conductive Mesocrystalline Assemblies: PbS Nanocrystals Cross-Linked with Tetrathiafulvalene Dicarboxylate

Due to the limited capabilities of DFT methods with respect to the system size, our approach to this problem is to calculate VBM and CBM wavefunctions of a smaller PbS nanoparticle using LS3DF method^{164,165} at the first step, and then scale its properties to the experimental size. Having analyzed TEM images, we constructed the cuboctahedron model of PbS nanoparticle with the size of 3 nm and Wulff ratio of 0.82.¹⁶⁶ Dangling bonds of the surface Pb and S atoms are passivated with with 5/3H and 1/3H pseudo-H atoms.¹⁶² This nanoparticle contains 1121 atoms and can be calculated at DFT level using LS3DF method.

On the second step, we calculate polarization corrections inside the nanoparticle^{161,167} using (T1) and where the screening potential for a charge inside a dielectric media is

$$W_{in}(\mathbf{r}',\mathbf{r}) = \frac{q}{\epsilon_i |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{q}{\epsilon_i a} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{\epsilon_i(n+1) - \epsilon_o(n+1)}{\epsilon_i n + \epsilon_o(n+1)} \right) \times \left(\frac{r r'}{a^2} \right)^n P_n(\cos \theta) \quad . \quad (T2)$$

Here, charge density q is distributed over the calculated VBM/CBM wavefunction and the atomic structure of nanoparticle is used, ϵ_i, o is the dielectric constant inside and outside the nanoparticle and a is the effective radius of the nanoparticle. The polarization corrections after scaling them to the nanoparticle of 10 nm size are -0.273 eV and +0.273 eV for VBM and CBM, respectively.

On the third step, we calculate polarization corrections to the HOMO and LUMO of TTFDA molecule using screening potential for a charge outside a dielectric media

$$W_{out}(\mathbf{r}',\mathbf{r}) = \frac{q}{4\pi \epsilon_o} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{r_{<}^n}{r_{>}^{n+1}} + \frac{(\frac{\epsilon_o}{\epsilon_i} - 1)n}{n + \frac{\epsilon_o}{\epsilon_i}(n+1)} \frac{a^{2n+1}}{(r r')^{n+1}} \right] P_n(\cos \theta) \quad . \quad (T3)$$

Here, the charge is distributed over molecular HOMO/LUMO outside the nanoparticle media at the same distance as TTFDA molecule on PbS(100) surface and $r_{<} = \min(r; r')$ and $r_{>} = \max(r; r')$. The calculated screening correction for the 10nm nanoparticle is 1.106 eV and -1.106 eV for HOMO and LUMO, respectively. It should be noted that each TTFDA molecule connects two nanoparticles. Hence, both nanoparticles are polarized due to the external charge and, therefore, the screening correction on the molecule has to be doubled.

Finally, it should be noted, that the absolute VBM and CBM levels for the nanoparticles of various sizes agree well with the experimentally measured ionization potential.¹¹² In conclusion, the energy alignment with the inclusion of these effects is given at the **Figure A8c**. This result confirms the experimentally suggested approaching of the QD(VBM) and TTFDA(HOMO).

Kapitel A: Toward Conductive Mesocrystalline Assemblies: PbS Nanocrystals Cross-Linked with Tetrathiafulvalene Dicarboxylate

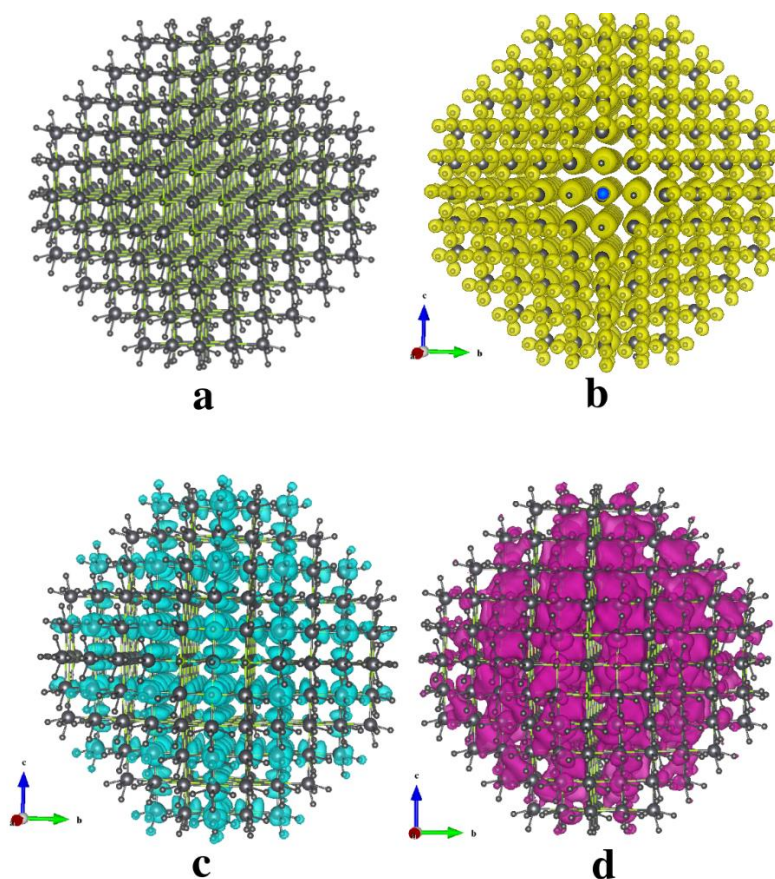


Figure AS6 Atomic structure (a), total charge density (b), HOMO (c) and LUMO (d) wavefunctions of the cuboctahedra PbS nanoparticle (passivated with pseudo-H) with the size of 3 nm calculated from first-principle LS3DF method.

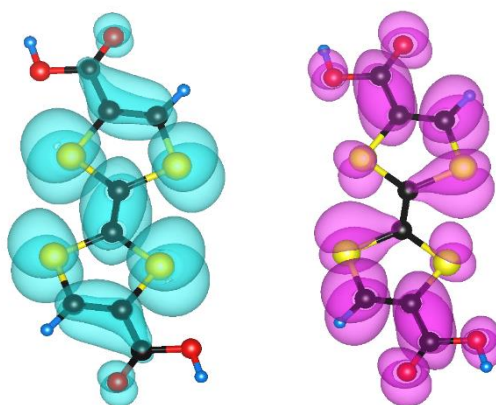


Figure AS7 HOMO (a) and LUMO (b) charge densities of the TTFDA molecule calculated using HSE03 functional (VASP).

Kapitel B: Site-Specific Ligand Interaction Favor the Tetragonal Distortion of PbS Nanocrystal Superlattices

Jiri Novak^{†,1,2}, Rupak Banerjee^{†,3}, Andreas Kornowski⁴, Maciej Jankowski⁵, Alexander André⁶, Horst Weller⁴, Frank Schreiber^{7,8}, and Marcus Scheele^{6,8}

¹ Central European Institute of Technology, Masaryk University, Kamenice 5, CZ-62500 Brno, Czech Republic

² Department of Condensed Matter Physics, Masaryk University, Kotlářská 2, CZ-61137 Brno, Czech Republic

³ Department of Physics, Indian Institute of Technology Gandhinagar, Ahmedabad 382424, India.

⁴ Institute of Physical Chemistry and The Hamburg Centre for Ultrafast Imaging, University of Hamburg, Grindelallee 117, 20146 Hamburg, Germany.

⁵ Beamline ID03, European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Grenoble F-38043, France

⁶ Institute of Physical and Theoretical Chemistry, University of Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen, Germany.

⁷ Institute of Applied Physics, University of Tübingen, Auf der Morgenstelle 10, 72076 Tübingen, Germany.

⁸ Center for Light-Matter Interaction, Sensors & Analytics LISA+, University of Tübingen, Auf der Morgenstelle 15, 72076 Tübingen, Germany.

We analyze the structure and morphology of mesocrystalline, body-centered tetragonal (bct) superlattices of PbS nanocrystals functionalized with oleic acid. Based on combined scattering and real space imaging, we derive a 3D model of the superlattice and show that the bct structure benefits from a balanced combination of $\{100\}_{\text{PbS}}\text{-}\{100\}_{\text{PbS}}$ as well as $\{111\}_{\text{PbS}}\text{-}\{111\}_{\text{PbS}}$ interactions between neighboring layers of nanocrystals, which uniquely stabilizes this structure. These interactions are enabled by the coaxial alignment of the atomic lattices of PbS with the superlattice. In addition, we find that this preferential orientation is already weakly present within isolated monolayers. By adding excess oleic acid to the nanocrystal solution, the tetragonal distortion is suppressed and we observe the assembly into a bi-layered hexagonal lattice reminiscent of a honeycomb with grain sizes of several micrometers.

Introduction

Bottom-up engineering of nanocrystal (NC) superlattices with novel electronic properties requires deep insights into the fundamental processes guiding the NCs into a preferred superlattice phase. Of particular importance is the question whether the NCs assemble randomly with respect to their atomic planes or along a certain direction of the atomic lattice, and what facilitates such iso-oriented attachment.^{22,100,113,168} Superlattices consisting of iso-oriented, single-crystalline NCs are referred to as “mesocrystals”,^{97,98,169} which are highly sought-after candidates for application as photonic crystals, as magnetic storage media and in technical devices where large stiffness in combination with a high elasticity are desired.¹⁷⁰⁻¹⁷² It is expected that the electronic properties of mesocrystals change dramatically depending on how the atomic lattices are oriented with respect to the NC lattice.¹⁰⁴ This is especially relevant in light of recent attempts to synthesize conductive mesocrystals with the potential to experimentally exploit these so far theoretical predictions.²⁵

For NC ensembles with a sufficiently narrow size-distribution, one often observes a closed-packed sphere-type assembly into superlattices, which resembles the preferred assembly of metal atoms into body-centered cubic (bcc) or face-centered cubic (fcc) structures.^{99,122,173} However, recent studies have demonstrated that superlattices with a reduced symmetry following a tetragonal distortion along the Bain path are also frequently observed.^{100,113,174-176} Such body-centered tetragonal (bct) superlattices resemble the packing of iron atoms in steel (martensite phase) and pose an intermediate between the two highly symmetric extremes of the bcc and fcc structure. Every rational design of a mesocrystalline superlattice of NCs with tuned electronic properties will benefit greatly from an improved understanding of the origin of this distortion, which despite recent time-resolved X-ray scattering studies continues to pose many open questions.¹⁷⁶

Recently, Boneschanscher *et al.* reported on a new mesocrystalline phase of PbSe NCs, which resembles a honeycomb NC superlattice.²² Such honeycomb superlattices are an excellent example of how controlled self-assembly of a seemingly simple system like rocksalt-PbSe NCs can lead to entirely new, rather complex superlattices. Honeycomb superlattices of CdSe (which are easily obtained from PbSe superlattices via cation exchange) bear the potential to be “graphene-like” since their electronic structure is expected to contain Dirac cones which gives rise to advanced electronic applications such as topological insulators.^{177,178} However, insights into the formation mechanism of the honeycomb phase remain limited.

In this article, we show that the bct phase benefits from a unique combination of ligand interactions between specific NC facets, suggesting an explanation why this phase is often favored over cubic structures in PbS NC superstructures. While these interactions can be tracked to a significant degree already within the first monolayer, they become very pronounced upon adding the second monolayer. The addition of excess oleic acid disrupts these site-specific interactions and leads to the

disappearance of the bct phase. Instead, we observe the occurrence of a honeycomb-like, bi-layered hexagonal lattice which lacks any orientational order of atomic lattices.

Results

PbS NCs capped with oleic acid/ Cl^- , cuboctahedral NC shape, and a 1st excitonic transition maximum at 0.76 eV are prepared following Weidman et al.⁷⁵ We use established sizing curves from literature to derive the effective particle diameter via the energy of the 1st excitonic transition maximum, which gives 6.3 nm.¹⁶³ The NCs appear to be partially covered with amorphous clusters of a material with high Z-contrast (**Fig. BS1**). We hypothesize that these clusters consist of a lead-species, presumably lead oleate, and note a recent study on the role of lead oleate nanoparticles during the early stages of lead chalcogenide NC synthesis under similar conditions.¹⁷⁹ For a sample prepared according to the established method of Shevchenko *et al.* (evaporation-induced self-assembly from a tilted substrate) at an NC concentration of 0.5 mg/mL we obtain the 2D grazing incidence small angle X-ray scattering (GISAXS) pattern displayed in **Figure B1**.⁹³

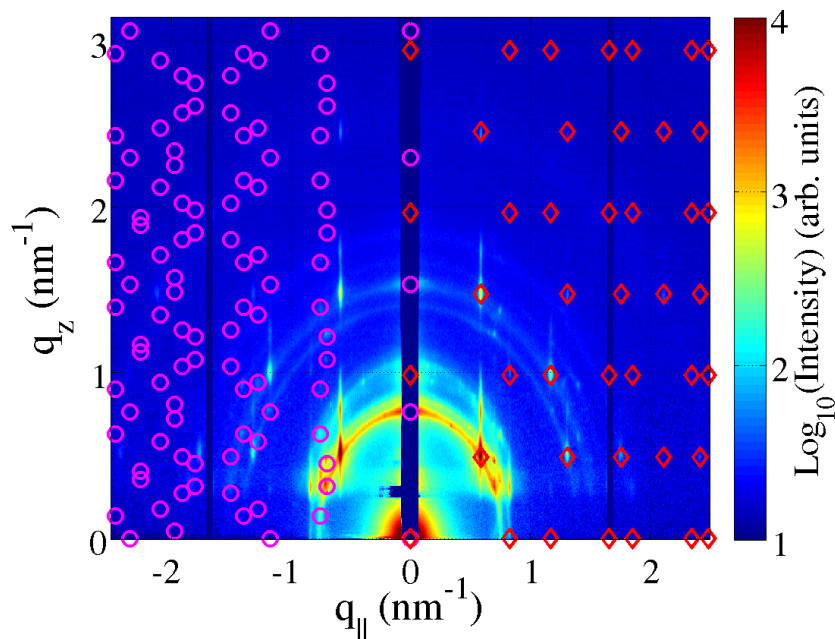


Figure B1 GISAXS image measured on NC superlattices (SL). The distinct diffraction spots are simulated according to the NCs body-centered tetragonal SL oriented with the $[011]_{\text{SL}}$ (magenta circular markers in the left hand side part of the image) and $[001]_{\text{SL}}$ (red rhombohedral markers on the right hand side) zone axis parallel to surface normal, respectively.

We find that a typical diffraction pattern is best fit to a bct structure with $a = b = 10.7 \text{ nm}$ and $c = 12.8 \text{ nm}$, confirming previous observations that superlattices of oleic acid functionalized PbS NCs are often tetragonally distorted.^{100,113} (From here on, we will denote all crystallographic attributions of the NC superlattices with an “SL”-subscript and those attributed to the PbS atomic lattice with an “PbS”-subscript.) The pattern can be attributed to NC crystallites oriented with the $[011]_{\text{SL}}$ and $[001]_{\text{SL}}$ zone

Kapitel B: Site-Specific Ligand Interaction Favor the Tetragonal Distortion of PbS Nanocrystal Superlattices

axes, respectively, parallel to the sample surface normal. Additionally, we observe a series of weaker powder rings pointing out that some parts of the NCs SLs are randomly oriented with respect to the surface normal, however with the same lattice constants.*

From the width of the Bragg reflections along the q_z direction and the Scherrer formula, we can estimate the average thickness of the superlattices to be 80 nm, i.e. 6 to 7 unit cells thick.¹⁸⁰

While X-ray scattering is a powerful technique to verify the long-range order of such NC-assemblies and to obtain a meaningful statistical distribution of the ordering and crystallinity of such NCs, electron microscopy is most successful in probing structural features on a local scale. This is demonstrated for the same NCs assembled under similar conditions on an amorphous carbon film in **Figure B2a** using a high angle annular darkfield detector in scanning transmission electron microscopy mode (HAADF-STEM). The first monolayer (red circles in the inset to **Fig. B2a**) resembles a $\text{bcc-[011]}_{\text{SL}}$ surface, but the second monolayer (green circles) attaches in a hybrid fashion which is neither entirely bcc- nor fcc-like. Periodic rod-shaped voids remain in the structure if precisely two monolayers are assembled on top of each other (black spaces in the upper third of **Fig. B2a**), forming a centered-rectangular 2D direct lattice. When a third monolayer is assembled (cyan circles in the inset to **Fig. B2a**), it does so by occupying sites slightly shifted from those of the first monolayer. Thus, the pattern deviates from pure $\text{bcc-[011]}_{\text{SL}}$ packing. This assembly splits the rod-shaped voids observed for the bi-layer in the middle, leaving behind a periodic pattern of almost spherical voids (center of **Fig. B2a**) in a simple rectangular 2D direct lattice. (For an illustrative example of 1-7 monolayers see **Fig. BS2**.) Such packing principle confirms the body-centered tetragonal (bct) structure, which in this case occurs almost exclusively with the $[011]_{\text{SL}}$ zone axis oriented along the surface normal. As apparent from selected area electron diffraction (SAED, **Fig. B2b**), the assembly is highly directional with the atomic lattices of all NCs aligned with the $[011]_{\text{PbS}}$ zone axis.

* The additional four diffraction spots at the truncation rods at $q_{\parallel}=\pm 0.59 \text{ nm}^{-1}$ and weaker Debye rings, not centered around the origin at $q = 0 \text{ nm}^{-1}$ and not covered by the simulated peaks (see markers in **Fig. B1**), correspond to the diffracted waves which were additionally reflected on the NCs layer/Si substrate interface. Thus, these diffraction spots and Debye rings are vertically shifted by $\Delta q_z=0.25 \text{ nm}^{-1}$ with respect to diffraction features of equal Miller indices which are formed by waves not-reflected on the interface.

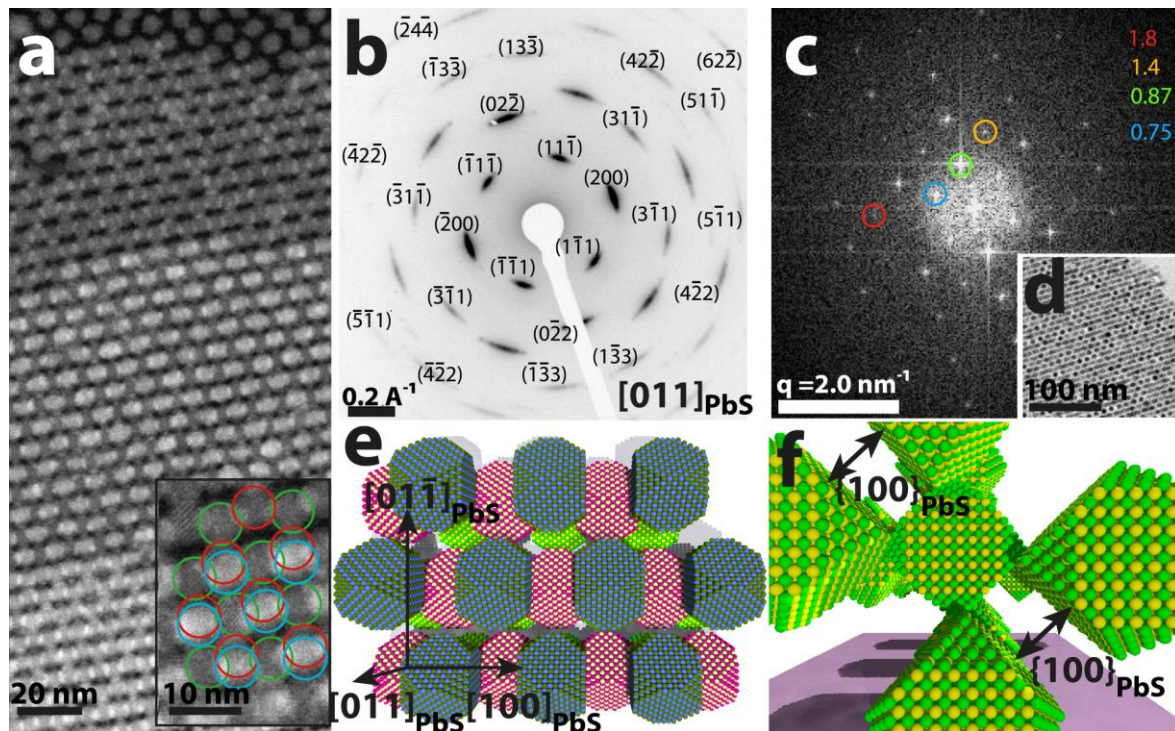


Figure B2 Directional assembly into bct superlattices. **a)** HAADF-STEM micrograph of a mesocrystal in the bct phase. From top to bottom, the thickness of the superlattice increases from 1 to 4 layers. The inset illustrates the packing principle for three consecutive monolayers of NCs marked by the colored circles in red, green and cyan. **b)** SAED pattern of 2-3 monolayers indexed according to the $[011]_{\text{PbS}}$ zone axis. All diffraction spots originate from atomic periodicities. **c)** FFT of the bright field image of the selected area **(d)** from where the diffraction is recorded. All values are in q space in units of nm^{-1} . **e)** Top-view of an idealized schematics of a trilayered mesocrystal in the bct phase. Surface ligands are omitted for clarity and NCs in each layer are displayed in the same color. The crystallographic directions of the PbS lattices are displayed. **f)** Side-view of the same illustration. The labeled $\{100\}_{\text{PbS}}$ facets of the PbS atomic lattice are directly facing each other.

Since the dominant $[011]_{\text{SL}}$ orientation found in TEM is somewhat in contradiction to the mixed $[011]_{\text{SL}}$ and $[001]_{\text{SL}}$ orientation derived from GISAXS (**Fig. B1**), we note that our X-ray data shows diffraction images statistically averaged over a much larger sample area compared to TEM, amounting to approximately $8500 \mu\text{m} \times 30 \mu\text{m}$. The large area necessarily contains also thicker NC grains (of many unit cells), while TEM measurements are mostly constricted to parts of the sample with thicknesses of few monolayers. We conclude that for thin superlattices, there is a strong preference for a $[011]_{\text{SL}}$ and $[011]_{\text{PbS}}$ orientation relative to the surface normal of NC grains and atomic lattices, respectively, which becomes weakened as the thickness of the superlattice increases. Such preferred orientation is in line with recent observations by Weidman *et al.* as well as with additional X-ray reflectivity data which we have taken of a similar, but significantly thinner NC superlattice sample assembled from the same set of NCs (**Fig. BS3** in the SI unit).¹⁷⁶

The evolution of the voids in the bct phase is also tracked by the Fast Fourier Transform (FFT, **Fig. B2c**) of a region with 2-3 monolayers (Real-space image: **Fig. B2d**): The reciprocal lattice is mostly simple rectangular with lattice parameters

Kapitel B: Site-Specific Ligand Interaction Favor the Tetragonal Distortion of PbS Nanocrystal Superlattices

$a = 7.2$ nm and $b = 5.2$ nm, but additional periodicities (namely at $q = 0.75$ nm⁻¹, 1.4 nm⁻¹ and 1.8 nm⁻¹) are also observed. These periodicities originate from regions with only two layers, representing the centered-rectangular lattice with otherwise identical lattice parameters. Analyzing the lattice of voids also helps in understanding the superstructure of the assembled NCs as it should contain the same periodicities. All the direct 2D lattices of NCs displayed in **Fig. B2** can be seen as $[011]_{\text{SL}}$ orientations of a body-centered structure with $a = 10.4$ nm. Upon comparing the SAED, FFT and corresponding superlattice reconstruction in **Fig. B2b, c and e**, it follows that the $\{100\}_{\text{PbS}}$ planes are parallel to the $\{100\}_{\text{SL}}$ planes of the bct-NC superlattice.

Overall, this real space analysis is in good agreement with the structural data extracted by X-ray scattering in that 1) we find qualitative evidence for a tetragonal distortion, 2) the cell parameter for the basal plane ($a = 10.4$ nm) is in good agreement with the parameter extracted by GISAXS fitting ($a = 10.7$ nm) and 3) the preferred orientation normal to the substrate is the $[011]_{\text{SL}}$. We note that slight differences in the self-assembly conditions of oleic acid functionalized PbS NCs (such as drying time, solvent vapor pressure above the surface, the nature of the substrate, etc.) are well-known to change the lattice constant of the resulting superstructures by several Å, even if the NC sample, utilized solvent and concentrations are identical.^{100,113,181} In addition and based on the limited resolution, we estimate the measurement inaccuracy for the lattice parameters extracted from the FFT images to be on the order of ~ 1 Å.

Figure B2e displays a schematic top-view on a tri-layer of PbS NCs in the bct phase, taking into account all the experimental data from above. It is evident that upon assembly of two layers on top of each other, the $\{111\}_{\text{PbS}}$ -facets of the NCs in both layers come in very close contact. Since this interaction would be maximized for pure bcc- $[110]_{\text{SL}}$ packing, we suspect an additional interaction between the surface ligands of NCs of adjacent monolayers to be operative. A possible explanation is given in **Fig. B2f**, a side view perpendicular to that in **Fig. B2e**: In the bct phase, a favorable interaction between the surface ligands of $\{100\}_{\text{PbS}}$ -facets of NCs diagonally opposite to each other emerges.

Previous studies have revealed the pivotal role of the ligand shell thickness onto the crystal structure of PbS superlattices obtained from evaporation-induced self-assembly:¹⁰³ For increasing thickness, the resulting lattice is expected to change from mesocrystalline bcc to mesocrystalline face-centered cubic fcc and finally non-directional bcc. We expand these studies by investigating the effect of a large excess of ligand onto the assembly of PbS NCs and add 0.3 mol/L oleic acid to the solution of PbS NC in hexanes. On the assumption of roughly spherical NCs, this corresponds to an excess of $4 \cdot 10^6$ oleic acid molecules per NC. A substrate (either Si or carbon-coated Cu-grids) is mounted in the upper part at the bottom of a tilted vial to ensure that oleic acid is present during NC assembly but does not dry on the substrate itself. Although the results reported below are also largely observed upon just adding oleic acid, we find it beneficial to simultaneously lower the NC concentration to 0.05 mg/mL. Under these conditions, we observe the assembly into a bi-layered hexagonal lattice with

domain sizes on the μm -scale as demonstrated in **Figures B3 and B4**. While the similarities of the superlattice to a recent work on the assembly of PbSe NCs by Boneschanscher *et al.* are obvious, we note an important difference: In the present work, the assembly is entirely non-directional, leading to a random orientation of the individual NCs' atomic lattices as apparent from SAED (**Fig. B3b**). This kind of lattice has recently been demonstrated by Cargnello *et al.* for PbSe NCs, but assembled under different conditions at the liquid/air interface.¹⁸² The FFT (**Fig. B3c**) of the bright-field TEM image (**Fig. B3a**) reveals the periodicities in the film, which can be described as hexagonally closed-packed voids with a hole-to-hole distance of 9.6 nm. With HAADF-STEM imaging (**Fig. B3d+f**), we deduce the building principle of the lattice, which is similar to that reported in ref. ¹⁸²: Two hexagonally closed-packed monolayers of NCs are stacked on top of each other such that each NC has three close neighbors in the other monolayer. The non-directional assembly of the NCs is again visible in the FFT (**Fig. B3e**) and the corresponding HAADF-STEM image at higher magnification (**Fig. B3f**) in terms of a random orientation of atomic lattice planes. Based on these observations, we hypothesize the microstructure depicted in the idealized schematics in **Fig. B3g**: We suggest that nanoclusters of excess oleic acid reside at the center of the honeycomb voids. This view is supported by the following facts: 1) Oleic acid is well-known to form nanoscale islands upon slow deposition onto a wide range of different substrates.¹⁸³ In the presence of NCs, such islands could act as templates for the formation of the honeycomb NC lattice, which would restrict the growth of oleic acid clusters to the size of a honeycomb void. 2) Such hypothetical nanoclusters of oleic acid are expected to show a broad scattering signal around 1.4 \AA^{-1} , corresponding to the average distance ($\sim 4.5 \text{ \AA}$) of neighboring oleic acid molecules, which are typically found up-right standing on substrates even in the liquid phase.¹⁸⁴ We indeed find a broad feature centered about 1.38 \AA^{-1} (full width at half maximum $\sim 0.34 \text{ \AA}^{-1}$) in grazing incidence x-ray diffraction (GIXD, **Fig. B3h**) in line with the expected value for cis-9-octadecenoic acid (oleic acid) at 298 K.¹⁸⁴ This feature is quite specific first due to its width, which is larger than for the diffraction peaks originating from both the NCs superlattice and the 111 reflection of the PbS lattice. The peak width, which is indirectly proportional to the crystal grain size, indicates that the feature originates from an object which is much smaller or at least much less ordered than the PbS NCs. Second, the peak position around 1.38 \AA^{-1} is on the one hand far above the q_x range where the SL diffraction peaks are observed (i.e. below 0.5 \AA^{-1}) and on the other hand it is below the position of the first allowed reflection of the PbS fcc lattice (111 reflection at $q_{\text{PbS}, 111} = 1.83 \text{ \AA}^{-1}$). 3) The presence of oleic acid nanoclusters could potentially explain the non-oriented assembly of NCs into the bi-layered hexagonal lattice: The nanoclusters would come rather close to the ligand sphere of the surrounding NCs, and intercalation between the two organic layers might inhibit an unhindered oriented attachment of the NCs in the lattice. As an alternative explanation, we note the previously mentioned effect of a thick ligand shell which can also prevent oriented attachment without the presence of nanoclusters of the free ligand. Under

Kapitel B: Site-Specific Ligand Interaction Favor the Tetragonal Distortion of PbS Nanocrystal Superlattices

such circumstances, one typically observes assembly into fcc superlattices without a preferred orientation of the atomic lattices.¹⁰¹ However, this would not explain the occurrence of the scattering feature at 1.38 \AA^{-1} , which is a clear indication for oleic acid clusters. In addition, the roughly 10^6 -fold excess of free oleic acid molecules per NC should facilitate the formation of such clusters in the present case considerably.

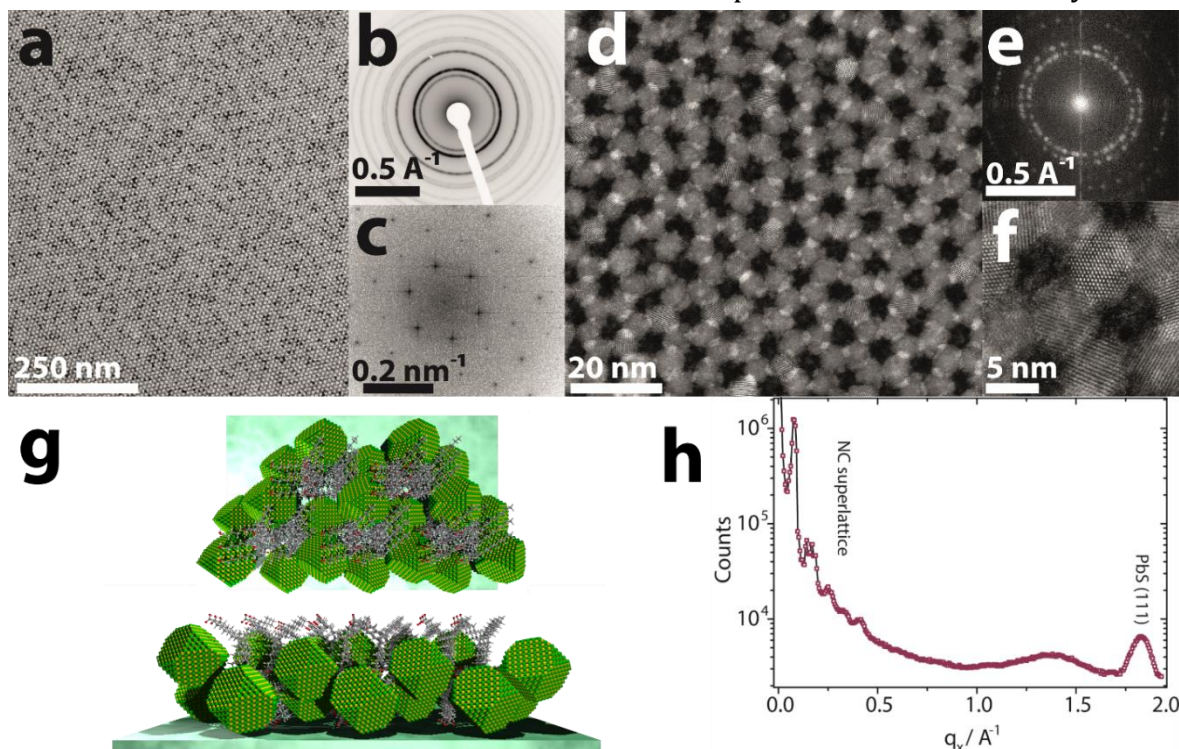


Figure B3 Non-directional assembly into bi-layered hexagonal superlattices. **a)** TEM micrograph, **b)** $\sim 1 \mu\text{m}^2$ SAED and **c)** FFT of a typical lattice. **d)** HAADF-STEM micrograph of a hexagonal bi-layer, where NCs are white and the background appears in black and **e)** corresponding FFT. The random orientation of lattice planes indicates a non-directional assembly. **f)** High-resolution HAADF-STEM micrograph to illustrate the random orientation of individual NCs. **g)** Idealized schematics of a hexagonal bi-layer in top- and sideview with nanoclusters of free oleic acid inside the honeycomb-like voids. NC-bound oleic acid molecules are omitted for clarity. **h)** GIXD of a macroscopic sample area of a PbS NC superlattice assembled under conditions favoring the bi-layered hexagonal superlattices phase. The broad feature around $q = 1.4 \text{ \AA}^{-1}$ may be related to oleic acid.

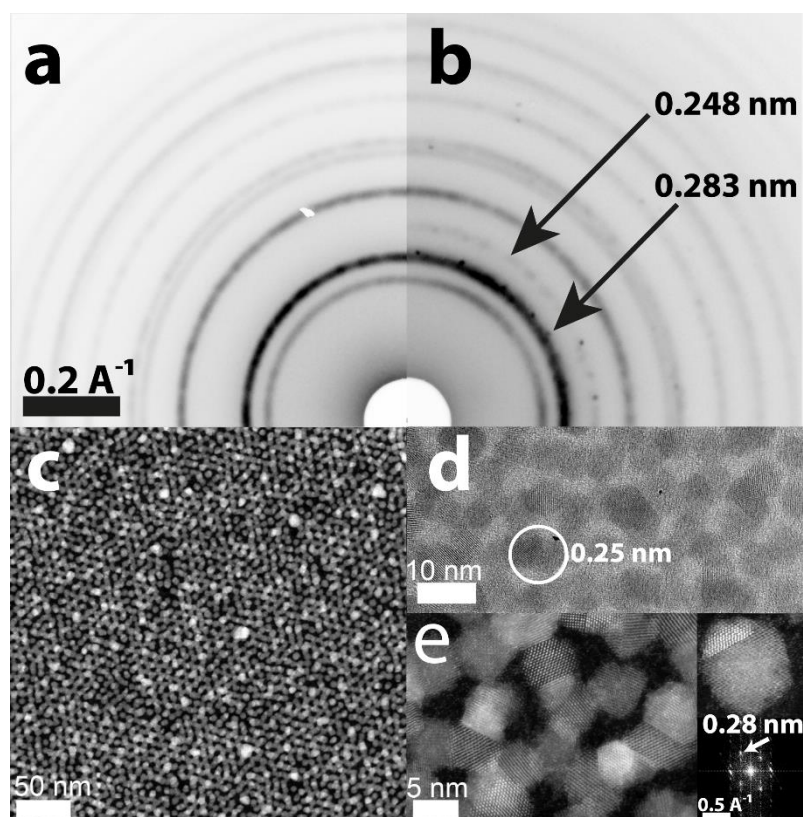


Figure B4 Comparison of the SAED of the bi-layered hexagonal superlattice depicted in Fig. 3 **(a)** vs. the same area after in-situ heating to 200 °C in ultra-high vacuum (inside the TEM) **(b)**. Two additional reflections appear at $d = 2.48 \text{ \AA}$ and 2.83 \AA , which are not part of the PbS lattice. The bi-layered hexagonal superlattice is found to be structurally stable until about 170 °C, but at 200 °C the ordered superlattice is destroyed as shown in STEM image **(c)**. The new lattice fringes are also found on individual quantum dots in HRTEM micrographs **(d)** and the HAADF-STEM image (including its FFT) **(e)**.

To investigate whether the directional assembly into true honeycomb lattices (such as those reported in ref. ²²) under the conditions specified above is just kinetically hindered, we heat the same sample in ultra-high vacuum stepwise to 200 °C and record in-situ TEM, SAED and HAADF-STEM images (**Fig. B4**). First structural as well as crystallographic changes become apparent at 170 °C and quickly develop at 200 °C: The superlattice is destroyed (**Fig. B4c**) and the random orientation of atomic lattices prevails. This is consistent with an earlier work by Goodfellow et al. on annealing of PbSe superlattices under similar conditions.¹⁸⁵ A comparison of the SAED pattern before heating (**Fig. B4a**) with the pattern after heating (**Fig. B4b**) reveals two new reflections at $d = 0.248 \text{ nm}$ and 0.283 nm which are both not part of galena (rock-salt PbS). We attribute this new crystallographic phase in the material to elemental lead (relevant d -spacings: $0.244/0.281 \text{ nm}$) and emphasize that the necessary reduction of Pb^{2+} to Pb^0 is facilitated by the reducing nature of the electron beam and the UHV conditions as well as the tendency of sulfur to evaporate under such conditions.

In **Fig. B5** we study the differences between the bct and the bi-layered hexagonal phase in more detail. A comparison between a monolayer of NCs in a sample bearing mainly bi-layered hexagonal structures (**Fig. B5a-b**) with that in a sample with mainly

Kapitel B: Site-Specific Ligand Interaction Favor the Tetragonal Distortion of PbS Nanocrystal Superlattices

bct assembly (**Fig. B5c-d**) illustrates that the directional assembly of the latter structure is already partially present in the first monolayer: The FFT (**Fig. B5d**) shows a small but significant degree of atomic lattice ordering along the $[011]_{\text{PbS}}$ zone axis. In the analogous FFT of the sample exhibiting a bi-layered hexagonal superlattice (**Fig. B5b**), the atomic lattices are randomly distributed.

When a second layer is deposited onto the partially oriented monolayer leading to the bct-structure (HR-TEM in **Fig. B5e** and the corresponding FFT in **Fig. B5f**), almost single-crystalline alignment of the atomic lattices of the PbS NCs is observed. This indicates that inter-layer interactions, such as those suggested in **Fig. B2f**, are indeed important for the mesocrystalline nature of the bct phase.

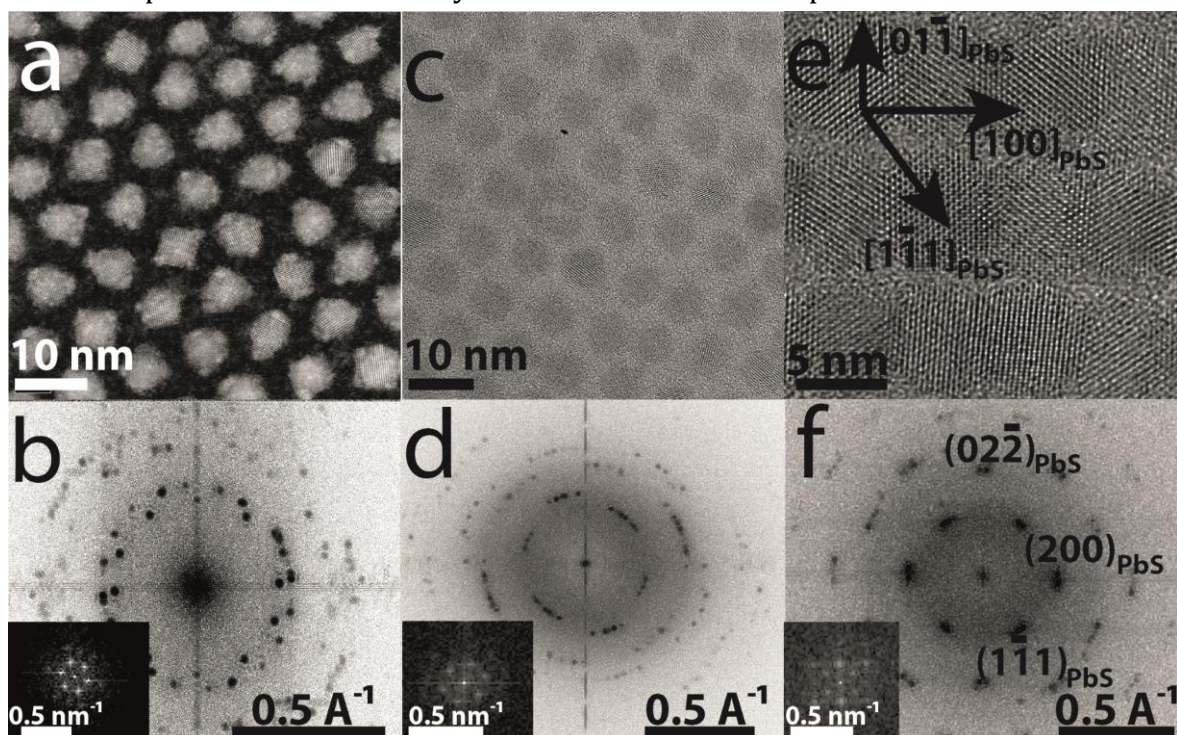


Figure B5 Comparison of the degree of orientation in NC monolayers. **a)** HAADF-STEM micrograph of a monolayer in a sample where bi-layered hexagonal superlattices are predominant and **b)** FFT of the image displaying the random orientation of atomic lattice planes. **c)** TEM micrograph of a monolayer in a sample where the bct phase is predominant and **d)** the corresponding FFT thereof. **e)** High-resolution TEM micrograph of a bilayered mesocrystal in the bct phase. The displayed crystallographic directions are based on the measured lattice plane spacings. **f)** FFT of the image in **e)**; indexing according to the $[011]_{\text{PbS}}$ zone axis. The three insets in **b**, **d** and **f** are magnifications of the center of the corresponding FFT, revealing the periodicities of the evolving superlattice.

Discussion

The results of this work highlight the limitations of the often cited analogy between atoms and NCs: Because NCs are faceted and the binding energy of ligands varies considerably for different facets, complex superlattice structures evolve which go far beyond the highly symmetric cubic structures of metals for instance.¹⁸⁶ Our results suggest the following conclusions:

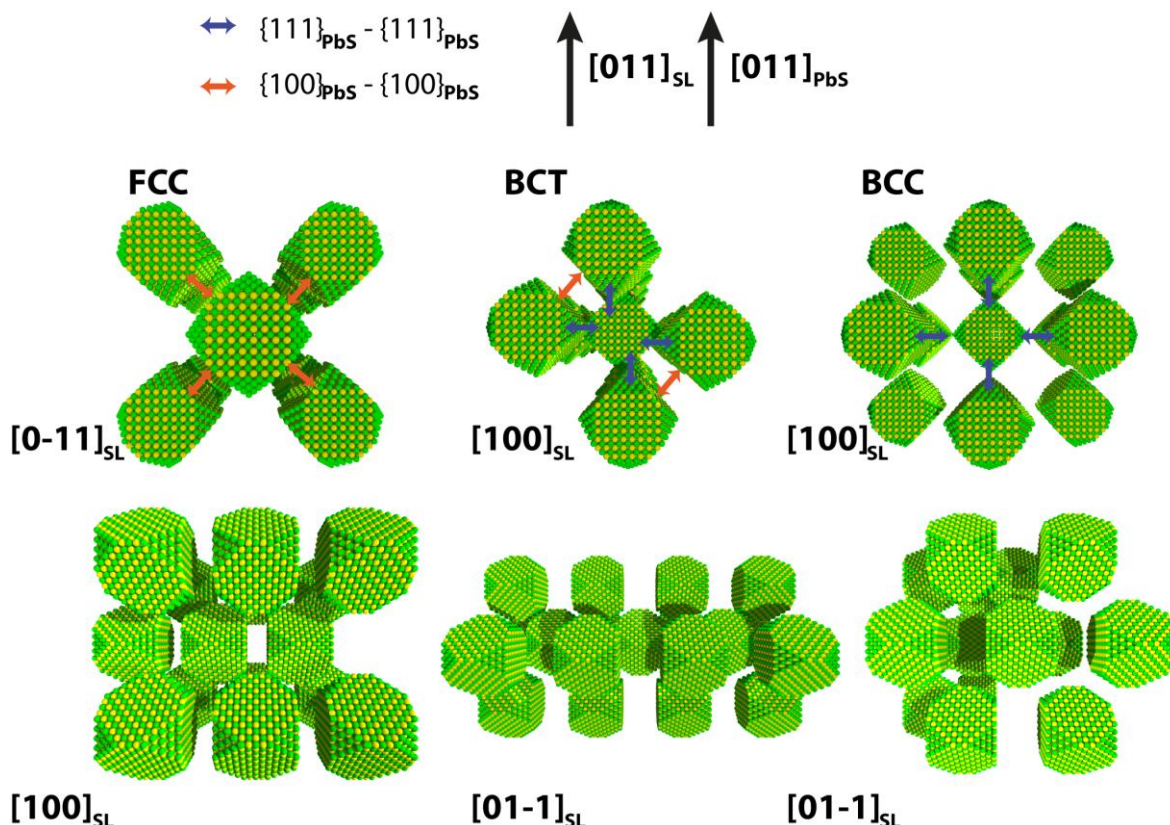


Figure B6 Illustration of the predominant ligand-ligand interactions on neighboring facets in cuboctahedral PbS NC superlattices for fcc, bct and bcc packing, respectively.

The NC superlattices as well as the atomic lattices are oriented vertically with the $[011]_{\text{SL}}$ and $[011]_{\text{PbS}}$, respectively. Each column of cartoons represents the NC ordering in one of the three packing types. The top row of cartoons represents an in-plane view (i.e. side view with respect to the sample) of a PbS mesocrystals with the specified superlattice direction along the view direction. The bottom row of cartoons is obtained by a 90 °-in plane rotation of the structures in the top row around the vertical axis. Interactions between ligands on the $\{111\}_{\text{PbS}}$ -facets of the NCs are denoted in blue, interactions of ligands on the $\{100\}_{\text{PbS}}$ -facets are marked in red. Ligand spheres are omitted for clarity.

Preference for $\{111\}_{\text{PbS}}-\{111\}_{\text{PbS}}$ surface ligand interactions.

Simon *et al.* have shown that PbS/Oleic acid NCs preferably align in the $[011]_{\text{PbS}}$ direction due to fibrillation and favorable $\{111\}_{\text{PbS}}-\{111\}_{\text{PbS}}$ interactions between adjacent NCs within the layer.¹⁶⁸ We find that similar interactions may also be operational between two individual layers on top of each other (**Figs. B2+B5**). Such

Kapitel B: Site-Specific Ligand Interaction Favor the Tetragonal Distortion of PbS Nanocrystal Superlattices

interactions would render the NCs a “patchy particle” system and explain the pronounced mesocrystallinity, which is often observed in superlattices of PbS/Oleic acid NCs.¹⁸⁷ Under the assembly conditions specified in this work, there is a strong preference for the superlattices to grow with the $[011]_{\text{SL}}$ direction normal to the substrate. As illustrated in **Fig. B2e** this preference is readily explained by $\{111\}_{\text{PbS}}$ - $\{111\}_{\text{PbS}}$ interactions. This is in full accordance with time-resolved X-ray scattering studies of the assembly of PbS superlattices, one of them published during writing of the present manuscript, which showed that alignment of neighboring $\{111\}_{\text{PbS}}$ occurs very early on during the assembly.^{100,176}

Regarding the nature of such interactions, we suspect that it is mainly van-der-Waals forces (vdW) between the ligand spheres of neighboring facets – sometimes also referred to as “organic fibrillation” - which are responsible for the attractions.¹⁶⁸ This is based on the fact that superlattices are assembled at room temperature and from stable colloidal solutions stored under inert conditions. For such samples, vdW interactions between ligand shells are often seen to dominate.^{100,168,181} For aged samples, oxidation-induced ligand desorption (preferentially from $\{100\}_{\text{PbS}}$ facets) is known to favor direct NC-NC interactions, whereas mild annealing can lead to thin PbS bridges between neighboring NCs;^{101,168} but these scenarios are less likely in the present case. For very large ligand coverage of the NC surface, the facet-specificity of the ligand-ligand vdW interactions, that is, the “patchiness” of the NCs appears to be lost and the bct structure is no longer observed in accordance with earlier reports.^{101,176} The potential additional role of oleic acid clusters in this respect has already been discussed in the context of **Fig. B3**.

Origin of the tetragonal distortion.

Bain distortions from pure body-centered ($a = c$) or face-centered ($\sqrt{2}a = c$) cubic packing in superlattices of NCs can have various reasons. Bian *et al.* as well as Wang *et al.*, held particle-substrate interactions (e.g. with the walls of a glass vial) during evaporation-induced self-assembly responsible for the occurrence of a bct structure.^{100,113} Concentration gradients during solvent evaporation are known to induce shear forces and residual strain in the assembled superlattices, which can also impact the structure. While we cannot rule out that such effects play a role in our case, too, we emphasize that we repeatedly obtain a bct structure even on different substrates and with or without interactions with the wall of the vial. Therefore, the possible role of ligand-ligand interactions from neighboring $\{100\}_{\text{PbS}}$ facets as detailed in **Fig. B2f** should also be considered in order to explain the Bain distortion. We note again the recent study by Weidman *et al.*, showing that an alignment of $\{100\}$ facets occurs immediately before the Bain distortion is observed. To further illustrate this, we summarize the most important facet-facet interactions and their differences for the fcc, bct and bcc structure in **Figure B6**. For a 3D superlattice of PbS NCs with $[011]_{\text{SL}}$ orientation and coaxially oriented atomic lattices, $\{100\}_{\text{PbS}}$ facets from opposite-above only exhibit significant overlap for fcc or bct packing. In a bcc lattice, the overlap would be zero (e.g. the facets are too far away). On the other hand, a notable overlap between $\{111\}_{\text{PbS}}$

Kapitel B: Site-Specific Ligand Interaction Favor the Tetragonal Distortion of PbS Nanocrystal Superlattices

facets of different layers is only present in bcc (maximized) or bct packing. Thus, only in the bct structure a good balance is achieved for ligand interactions between $\{100\}_{\text{PbS}}$ - $\{100\}_{\text{PbS}}$ and $\{111\}_{\text{PbS}}$ - $\{111\}_{\text{PbS}}$ facets, which we believe to be an important driving force for the occurrence of the tetragonal distortion.

This also follows from a general consideration of the coordination number (CN) in bcc structures and its evolution along the Bain path: In pure bcc packing, the nearest neighbor distance is the cube diagonal or half the spacing of the $\{111\}_{\text{PbS}}$ planes, resulting in a CN of 8. As a result of a Bain distortion, the CN increases to 8+4 with eight interactions in the $\{111\}_{\text{SL}}$ directions and four interactions in the $\{100\}_{\text{SL}}$ directions, which are next nearest neighbors. Since the atomic lattices in the present structure are coaxially aligned, this translates into eight $\{111\}_{\text{PbS}}$ - $\{111\}_{\text{PbS}}$ and four $\{100\}_{\text{PbS}}$ - $\{100\}_{\text{PbS}}$ interactions between NC facets within one unit cell. In an fcc structure, the CN is 12 and thus largest, but for coaxial alignment this exclusively involves $\{100\}_{\text{PbS}}$ - $\{100\}_{\text{PbS}}$ and no $\{111\}_{\text{PbS}}$ - $\{111\}_{\text{PbS}}$ interactions. (Note that there are diverging results in literature how fcc-packed superlattices of PbS NCs align atomically: coaxially, partially $111_{\text{SL}} \parallel 110_{\text{PbS}}$ or not at all.^{101,103,176})

For the present bct structure, the nearest neighbor spacing, given by $N.N._{\text{bct}} = \frac{\sqrt{2a^2+c^2}}{2}$, is 9.9 nm, while the four next nearest neighbors are $a = 10.7$ nm apart. These distances mark the spacings between adjacent $\{111\}_{\text{PbS}}$ - and $\{100\}_{\text{PbS}}$ -facets, respectively. For a bcc structure with the same nearest neighbor spacing, the $\{111\}_{\text{PbS}}$ -facets would be 9.9 nm and the $\{100\}_{\text{PbS}}$ -facets 11.4 nm apart. This comparison further illustrates the good balance between the two type of interactions in the bct vs. bcc structure.

For completeness, the situation may change for oleic acid-deficient NC surfaces like those utilized by Boneschanscher *et al.*²² Under such conditions, the larger surface energy of the $\{100\}$ -facet of PbS(e) NCs seems to become the dominating factor, and the now partially ligand-depleted NCs are believed to fuse with their $\{100\}$ -facets.^{35,188}

Hindrance of oriented attachment in bi-layered hexagonal superlattices:

Figure B3 demonstrates that it is possible to obtain extended honeycomb-like structures of PbS NCs without the need for the Langmuir-type liquid/air assembly procedure utilized in other studies.^{22,182} Different from previous suggestions, oriented attachment is apparently not necessary to favor the assembly into this lattice.²² While further investigations are necessary to truly understand the driving force for this assembly, the present work suggests that the packing type itself is energetically favorable under certain conditions, and that templating effects due to nanoclusters of excess ligand may play a pivotal role. Our in-situ heating studies show that oriented attachment in the presence of such oleic acid clusters is strongly hindered and cannot easily be activated by a post-assembly annealing step.

Conclusion

We describe the microstructure of mesocrystalline, body-centered tetragonal superlattices (bct) of cuboctahedral PbS nanocrystals functionalized with oleic acid.

Kapitel B: Site-Specific Ligand Interaction Favor the Tetragonal Distortion of PbS Nanocrystal Superlattices

Due to the coaxial alignment of the atomic lattices within the superlattice of nanocrystals, the bct structure benefits from a combination of favorable $\{100\}_{\text{PbS}}$ - $\{100\}_{\text{PbS}}$ and $\{111\}_{\text{PbS}}$ - $\{111\}_{\text{PbS}}$ interactions, which we believe to be one of the main driving forces for its formation. Adding excess oleic acid suppresses this driving force and leads to the formation of a bi-layered hexagonal superlattice with randomly oriented atomic lattices. This suggests that oriented attachment is not a prerequisite for the formation of honeycomb-like lattices of nanocrystals with rock-salt structure. We discuss an alternative mechanism of formation, which involves the potential templating effect of nanoclusters of excess ligand.

Methods

Synthesis of PbS.

The PbS nanocrystal samples are synthesized by a previously reported method.⁷⁵ The nanocrystals are precipitated by the addition of anhydrous ethanol, the suspension is centrifuged for 5 min at 4500 rpm, the supernatant discarded and the precipitate dissolved in anhydrous hexanes. It is washed two more times on adding anhydrous ethanol and one more time with acetone. The nanocrystals are stored in anhydrous hexanes. This procedure typically leads to a surface coverage of ~ 3 ligands/nm².

Self-assembly:

Self-assembly is achieved by slow evaporation of the solvent from the nanocrystal suspension placed on a standard carbon coated 400 mesh TEM copper grid (bottom of the vial) or a plane Si wafer of 1 cm x 1 cm as substrate at room temperature. In a typical preparation of a bct lattice, 500 μL of PbS nanocrystal hexane dispersion (0.5 mg/mL) are mixed with 50 μL of toluene in a vial. To obtain bi-layered hexagonal superlattices, 0.3 mol/L oleic acid are added to a 0.05 mg/mL nanocrystal solution in 500 μL /50 μL toluene. As briefly described earlier, the substrate is dried in a tilted vial to ensure that no residual oleic acid remains on top of the substrate after the solvent meniscus has fallen below the height level of the substrate during drying of the solvent. Due to the large excess, a substantial amount of oleic acid will remain at the bottom of the vial after drying but not on the substrate itself if it is placed in the upper part of the vial.

In both cases, the vial is loosely capped with a wet lid with hexane and the solvent allowed to evaporate at room temperature for at least 16 h.

X-ray Scattering:

The GISAXS and GIXD measurements are performed at the ID03 beamline of the ESRF (Grenoble, France). For GISAXS, the X-ray beam impinges under a grazing angle of 0.2° on the sample surface and the scattering pattern is detected using a 2D Pilatus 300K detector with the pixel size of 172 μm at a distance of 170 cm from the sample. The energy of X-rays is 12.9 keV with a band-width of 0.01%. The size of the beam was approximately $30 \times 30 \mu\text{m}^2$ and the beam divergence was 25 μrad and 200 μrad providing scattering vector resolution of $1.6 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ and $1.3 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ in the vertical

Kapitel B: Site-Specific Ligand Interaction Favor the Tetragonal Distortion of PbS Nanocrystal Superlattices

and horizontal direction, respectively. GIXD scans are recorded at the same energy using a MaxiPix detector and an incidence angle of 0.1 deg - i.e. well below the critical angle of total external reflection. The respective resolutions taking into account the beam size and the pixel to pixel distance were 0.05 deg corresponding to 0.0055 \AA^{-1} for the laterally slitted down Maxipix detector ("GIXD regime") - i.e. the in-plane resolution of the line scans in the GIXD regime made via moving the delta arm (i.e. detector horizontal angle arm).

Electron microscopy:

TEM and STEM measurements were carried out on a JEOL JEM 2200 FS (Field Emission Transmission Electron Microscope, with an in-column energy filter) operating at 200kV, equipped with two CEOS Cs correctors for TEM and STEM mode (CETCOR, CESCOR), a High Angle Annular Dark-Field (HAADF) detector and a Gatan 4K UltraScan 1000 camera. The in-situ heating experiments were performed on a Gatan single tilt heating holder (628.Ta).

Acknowledgment

Financial support of MS has been provided in equal parts by the Institutional Strategy of the University of Tübingen (Deutsche Forschungsgemeinschaft, ZUK 63) and the Baden-Württemberg Stiftung by the Eliteprogram for Postdocs. JN wants to acknowledge financial support from the project CEITEC 2020 (grant No. LQ1601 financed by the MEYS of the Czech Republic). We thank Zheng Liu for his contribution during an early stage of this project and Hans-Joachim Schöpe for fruitful discussions.

Supporting Information

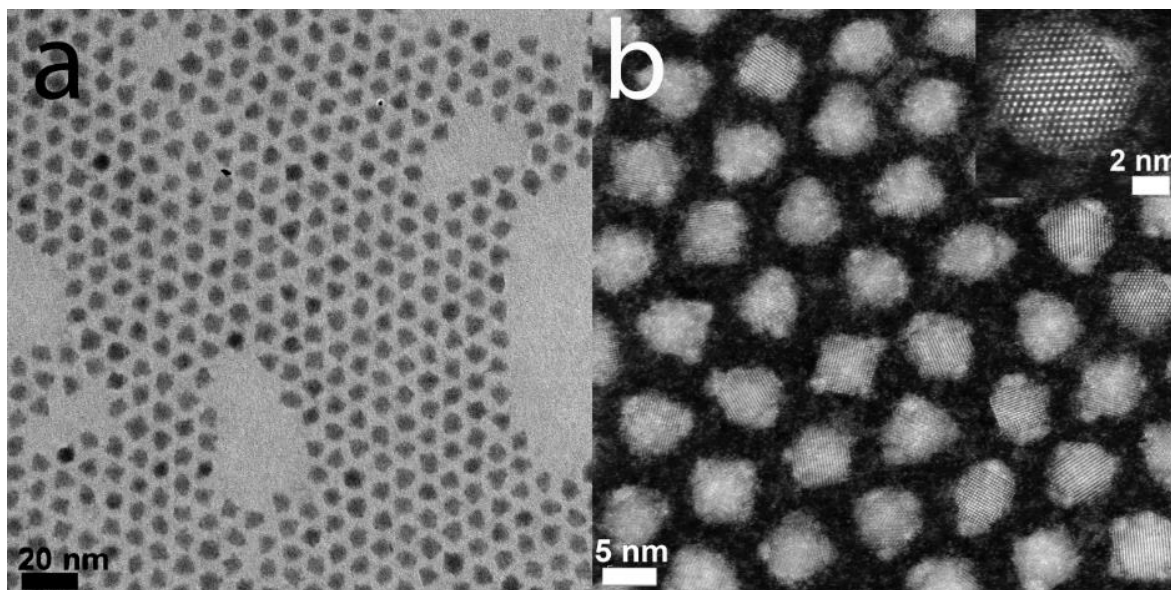


Figure BS1 a) TEM and b) STEM-HAADF micrograph of the NCs used in this work.

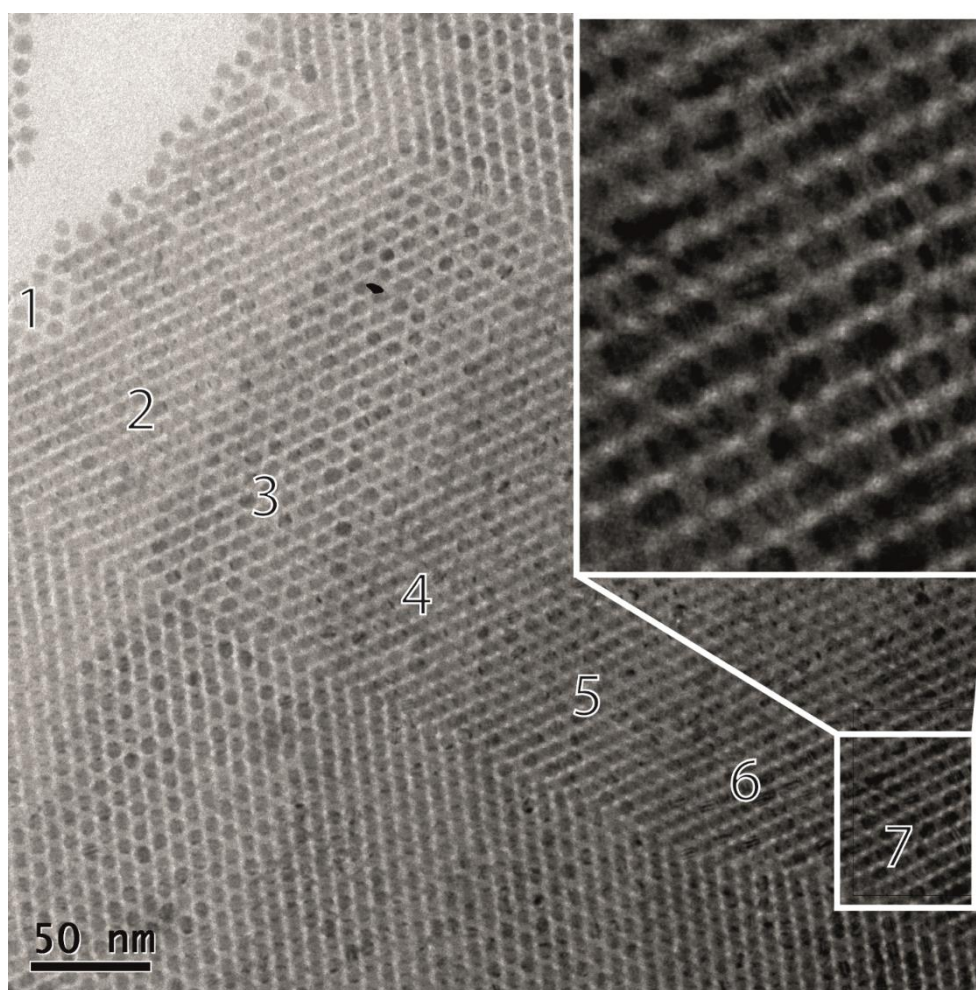


Figure BS2 TEM micrograph of PbS NCs with increasing layer thickness as indicated by the numbers. The inset is a magnification of the seven-layered area.

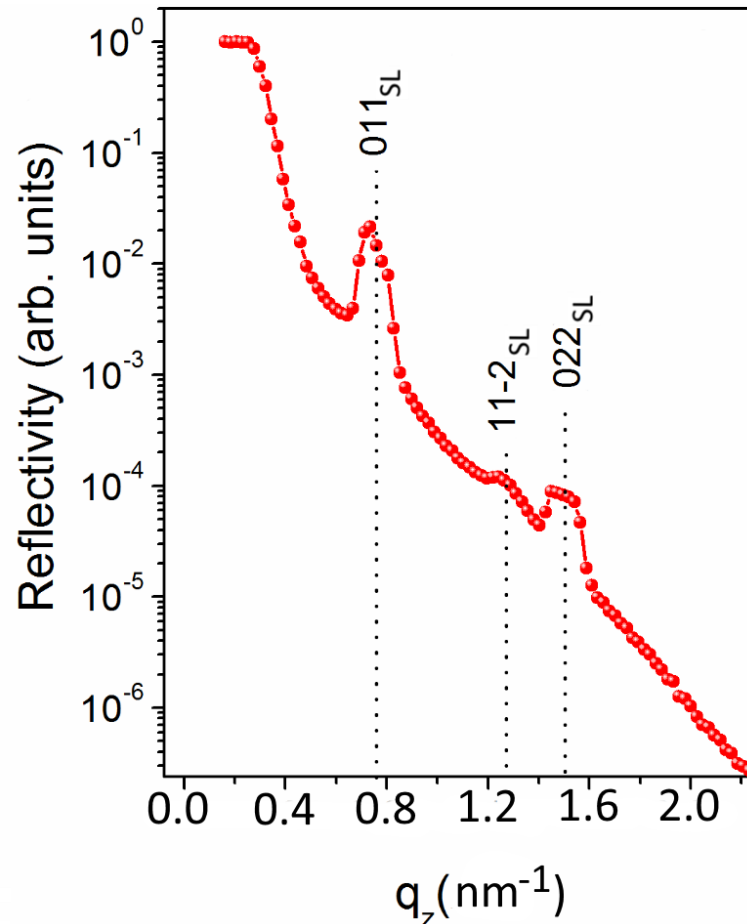


Figure BS3 To investigate the orientation of the superlattice with respect to the substrate for relatively thin coverages (few monolayers on average), we also perform X-ray reflectivity (XRR) measurements. XRR probes electron density variations along the q_z direction (i.e. the out-of-plane component of the momentum transfer vector q), which is given by $\frac{2\pi}{\lambda} (\sin \alpha_i + \sin \alpha_f)$, with α_i and α_f being the incidence and exit angles of the X-ray beam. We find three out-of-plane Bragg reflections at q_z values of 0.075 \AA^{-1} , 0.125 \AA^{-1} and 0.150 \AA^{-1} , which are identified as the (011), (11-2) and (022) reflections of the bct structure specified above. This corroborates our conclusion from electron microscopy that, at least for thin coverages, most of the grains of NC superlattices are oriented with their [011]_{SL} zone axis normal to the substrate. The XRR measurements are performed at the material science beamline (MS04) at the SLS with an energy of 13 keV. The data are recorded in specular geometry (incident angle = exit angle). A two dimensional Pilatus area detector with 487×195 pixels (each pixel being $172 \mu\text{m}^2$ in size) is used for data acquisition. The data are corrected for the background and the beam footprint.

Kapitel B: Site-Specific Ligand Interaction Favor the Tetragonal Distortion of PbS Nanocrystal Superlattices

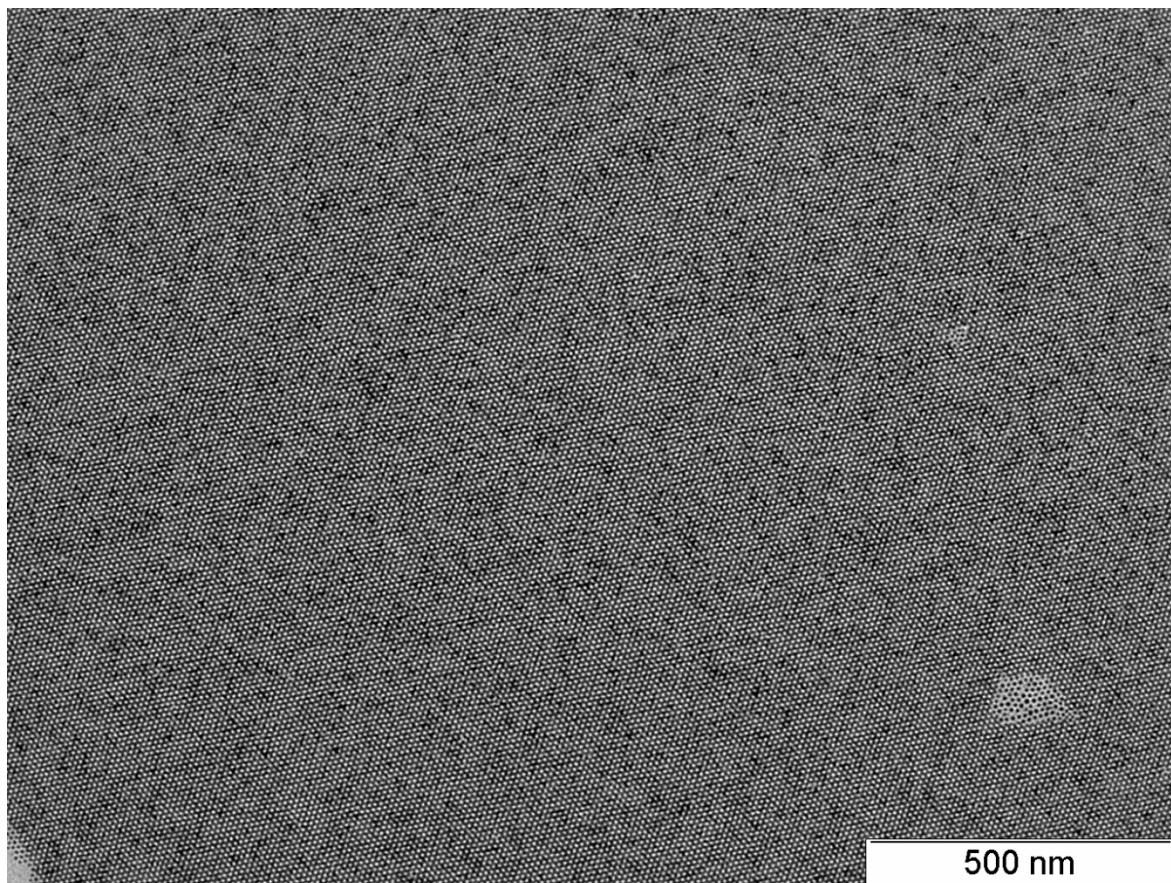


Figure BS4 Low magnification TEM micrograph of a typical assembly in the honeycomb phase.

Kapitel C: Structure, transport and photoconductance of PbS quantum dot monolayers functionalized with a Copper Phthalocyanine derivative

A. André^a, C. Theurer^a, J. Lauth^b, S. Maiti^c, M. Hodas^c, M. Samadi Khoshkhoo^a, S. Kinge^d, A. J. Meixner^{a,e}, F. Schreiber^{c,e}, L. D. A. Siebbeles^b, K. Braun^a, M. Scheele^{a,e}

^a Institute of Physical and Theoretical Chemistry, University of Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen, Germany

^b Chemical Engineering Department, Delft University of Technology, Van der Maasweg 9, 2619 HZ Delft, The Netherlands

^c Institute of Applied Physics, University of Tübingen, Auf der Morgenstelle 10, 72076 Tübingen, Germany

^d Toyota Motor Europe, Materials Research & Development, Hoge Wei 33, B-1930, Zaventem, Belgium

^e Center for Light-Matter Interaction, Sensors & Analytics LISA+, University of Tübingen, Auf der Morgenstelle 15, 72076 Tübingen, Germany

We simultaneously surface-functionalize PbS nanocrystals with Cu 4,4',4'',4'''-tetraaminophthalocyanine and assemble this hybrid material into macroscopic monolayers. Electron microscopy and X-ray scattering reveal a granular mesocrystalline structure with strong coherence between the atomic lattice and the superlattice of nanocrystals within each domain. Terahertz spectroscopy and field-effect transistor measurements indicate efficient coupling of holes throughout the hybrid thin film, in conjunction with a pronounced photoresponse. We demonstrate the potential of this material for optoelectronic applications by fabricating a light-effect transistor.

Introduction

Combining semiconductor nanocrystals (NC) and organic semiconductor molecules into coupled organic-inorganic nanostructures (COIN) gives access to hybrid materials with entirely new properties.^{25,189-192} To name only a few, some key questions in COIN materials involve the nature of the exciton (Frenkel or Wannier-Mott type), the speed of charge transfer across the organic/inorganic interface, the tunability of electronic coupling via the quantum size effect as well as the efficiency of singlet fission.^{1,193-195} In particular, COINs based on PbS nanocrystals have demonstrated excellent potential for applications as photodetectors.¹⁹⁵⁻¹⁹⁷ In the same context, the photoconductivity in metal phthalocyanines, its selective response to vapour and the application as molecular noses have been extensively studied.^{34,198} Thus, we see great potential for a hybrid material comprising of well-dispersed PbS NCs and phthalocyanines with many frequent interfaces for optoelectronic applications. In addition, the energies of the first excited hole state in PbS NCs and the highest occupied molecular orbital in Pcs are rather similar which bears the prospect of resonant coupling for holes in this hybrid material.^{34,199}

In this work, we develop a chemical procedure to fabricate ordered monolayers of PbS NCs surface-functionalized with Cu 4,4',4'',4'''-tetraaminophthalocyanine (Cu-4APc). We monitor the ligand exchange at the NC surface, characterize the structure of the hybrid film, measure important electric transport parameters and assess the potential of this COIN for photodetection.

Results

Thin films of oleic acid-capped PbS NCs are assembled at the liquid/air interface and simultaneously ligand-exchanged with Cu-4APc in a closed cell, using acetonitrile as the liquid substrate. (For details, the reader is referred to the SI unit.) The surface-functionalization with Cu-4APc is verified via X-ray photoemission spectroscopy (XPS) and vibrational spectroscopy (FT-IR) (see **Fig. CS1** in the SI unit).

The real-space structure of Cu-4APc functionalized PbS NC thin films is characterized by transmission and scanning electron microscopy (TEM and SEM) in **Fig. C1**. The fast Fourier transform (FFT) of a single superlattice domain (**Fig. C1a + inset**) indicates structural coherence between the (200) atomic lattice planes of the PbS NCs (3.4 nm^{-1} in reciprocal space). This is supported by the high-resolution TEM image in **Fig. C1b** bearing mainly the typical (200) lattice spacing of 3 \AA . The low-magnification SE micrograph in **Fig. C1c** indicates that structural coherence is also preserved over length scales on the order of micrometers. In terms of the film morphology, the TE micrographs in **Figs. C1a+b** indicate a mostly mono-layered structure with average particle spacing of 1.3 nm to 1.5 nm , which matches the estimated length of a Cu-4APc molecule. **Fig. C1d** depicts a typical PbS-Cu4APc thin film with an area of approx. $100 \mu\text{m}^2$, smooth surface and almost no voids.

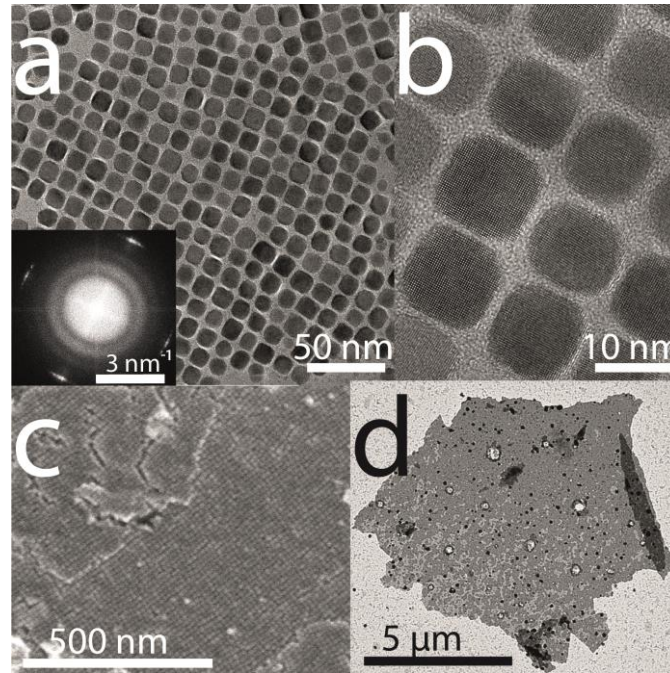


Figure C1 **a)** Transmission electron micrograph of a typical Cu-4APc functionalized PbS NC film. The inset represents the FFT of the same image; the four white spots at 3.4 nm^{-1} represent the 200_{PbS} lattice planes. **b)** High-resolution TEM of the same NC film. **c)** Scanning electron micrograph of a similar NC film showing long-range structural coherence. **d)** Low-magnification micrograph of a thin film.

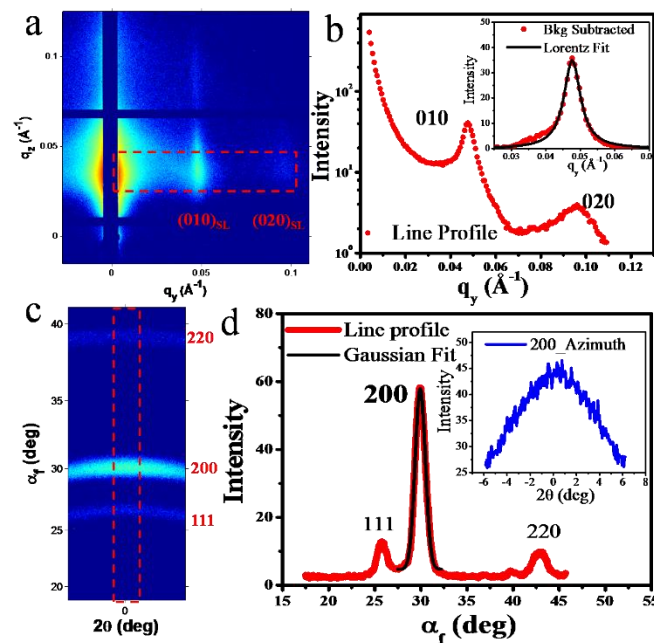


Figure C2 **a)** GISAXS of a typical Cu-4APc functionalized PbS NC film. The image is indexed on the assumption of a $[001]$ zone axis. **b)** The extracted line profiles from the GISAXS image as a function of in-plane wave vector q_y (red dotted box). Inset: Background subtracted 010 peak and its Lorentz fit. **c)** GIWAXS image of the same film obtained by employing a 100K Pilatus detector. The peaks are indexed according to the atomic lattice of rock salt PbS. **d)** The extracted line profile of the GIWAXS image along the out-going angle α_f (red dotted box). Inset: Azimuthal profile of the 200 atomic lattice peak.

Kapitel C: Structure, transport and photoconductance of PbS quantum dot monolayers functionalized with a Copper Phthalocyanine derivative

For a macroscopically averaged characterization of the structural properties of Cu-4APc functionalized PbS NC thin films, we perform simultaneous grazing incidence small-angle and wide-angle X-ray scattering (GISAXS and GIWAXS) as well as X-ray reflectivity (XRR) measurements. The GISAXS image (**Fig. C2a**) and its extracted line profile (**Fig. C2b**) as a function of the in-plane wave vector q_y show in-plane correlation peaks at $q_y = 0.0475 \text{ \AA}^{-1}$, and its higher order at $q_y = 0.0953 \text{ \AA}^{-1}$, indicating the formation of a highly ordered two-dimensional (2D) cubic superlattice. These values correspond to an average lattice spacing and domain size of approx. 13.2 nm ($\zeta = 2\pi/q_y$) and 110 nm, respectively. GIWAXS data (**Fig. C2c**) and its extracted line profile (**Fig. C2d**) shows the 111, 200 and 220 diffraction peaks of the PbS atomic lattice. The “arc” like 200 Bragg peak and its finite azimuthal angular distribution (inset of **Fig. C2d**) indicates significant angular correlation between the planes in the superlattice and the atomic lattice of PbS. This supports the real-space analysis in **Fig. C1**, but on a much larger scale (the typical footprint is on the order of 500 μm). In addition, XRR data on the same film (SI unit, **Fig. CS3**) is in good agreement with a single layer of PbS-Cu4APc.

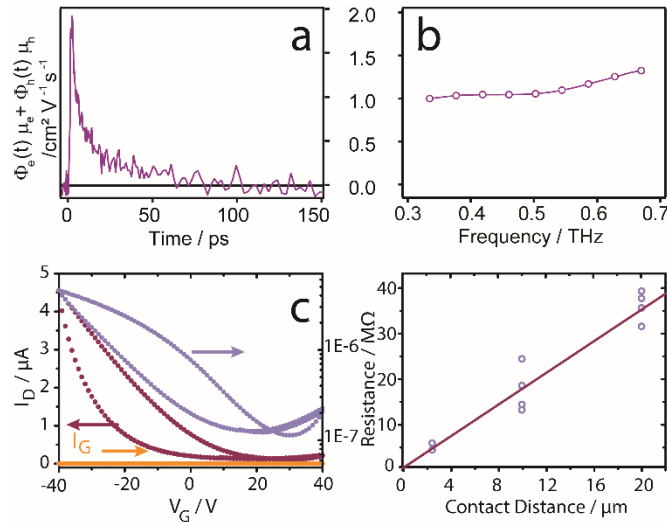


Figure C3 a) Sum of the product of the quantum yield Φ of electrons and holes in PbS NCs functionalized with Cu-4APc and the real part of the mobility, averaged over a frequency range of 0.3 – 0.7 THz at photoexcitation density of $3.3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. **b)** Frequency dependence of the charge mobility in photoexcited PbS-Cu-4APc films. **c)** Linear and Semi-log presentation of the transconductance of a typical Cu-4APc functionalized PbS NC film at a constant drain voltage of +5 V. The negligible gate leakage is also displayed. **d)** Plot of the total resistance vs. channel length in a typical FET. The contact resistance is extracted by a linear fit to this data as detailed in the text.

The electrical transport properties of Cu4APC functionalized PbS NC monolayers are assessed by AC and DC transport characterization, using transient terahertz (THz) spectroscopy and field-effect transistor (FET) measurements, respectively, in **Fig. C3**. The laser system used for THz conductivity measurements has been described earlier and data acquisition and evaluation is briefly discussed in the SI unit.^{136,200,201} **Fig. C3a** shows time-resolved THz measurements of Cu-4APc functionalized PbS NC films. The plotted function $S(t) = \Phi_e(t)\mu_e + \Phi_h(t)\mu_h$ with the time t after photoexcitation at 800 nm includes the sum of the product of the quantum yield of electrons, $\Phi_e(t)$ and

Kapitel C: Structure, transport and photoconductance of PbS quantum dot monolayers functionalized with a Copper Phthalocyanine derivative

holes, $\Phi_h(t)$, and the real mobility component of their mobility, (μ_e and μ_h), averaged over a frequency range of 0.3-0.7 THz. After peaking at early times of the measurement during which hot charge carriers relax to the band edge (≤ 4 ps), the THz conductivity yields $S(t) = 1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (photoexcitation density $N_a = 3.3 \times 10^{14}$ photons/cm²). The sum of the electron and hole mobility as a function of frequency (after relaxation of hot charges, time interval 8-12 ps) is additionally shown in **Fig. C3b**. The increase of the mobility with frequency is a typical sign for backscattering of mobile charges.

FET gate sweeps between -40 V to 40 V (**Fig. C3c**) reveal mostly unipolar hole conduction with threshold voltages of 10-20 V. Using the gradual channel approximation in the linear regime, we derive an FET hole mobility on the order of $10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. The typical concentration of free holes is on the order of 10^{17} cm^{-3} .

Significantly higher mobilities probed by time-resolved THz spectroscopy can be explained by the short time- and length-scales over which the THz conductivity is determined (~ 1 ps, < 5 nm).²⁰² In this respect, THz conductivity is not sensitive to charge carrier scattering over longer distances and represents the intrinsic upper limit for charge transport.²⁰³ Possible reasons for carrier scattering under the conditions applied in FET measurements include contact resistance, defect/trap state-mediated scattering as well as scattering at grain boundaries. To verify whether contact resistance inhibits the FET performance, we apply the transmission line method (TLM) by measuring and linear fitting of the total resistance for varying contact distances. The y-axis intercept and slope in **Fig. C3d** yield the contact resistance and channel sheet resistance of the FET, respectively.²⁰⁴ The extracted contact resistance is orders of magnitude lower than the active layer's sheet resistance, indicating that its effect on the device is negligible.

The large extinction coefficients of PbS NCs and Cu4APc lead to strong optical absorption through the visible regime (400-700 nm) with various resonances, which we seek to exploit for constructing a Light Effect Transistors (LET).²⁰⁵ Such a device works similarly to an FET but instead of a gate voltage, light illumination is used to modulate the current flow.²⁰⁶ **Fig. C4** displays photocurrent measurements performed on PbS-Cu-4APc thin films with a stage-scanning confocal microscope equipped with a 633 nm laser (for more details see the SI unit).²⁰⁷ The luminescence image (**Fig. C4a**) shows the two electrodes and the illuminated channel. On gold, the luminescence of the NC monolayer is quenched and the electrodes appear dark, while on glass a weak signal is detected. We assume that the very low quantum efficiency of the optically excited states on glass is due to efficient charge carrier separation inside the NC monolayer. This phenomenon is a promising property for the optical driven current flow. For each point in the optical image the current is measured as well, resulting in a current image (**Fig. C4b**). We find that the current undergoes strong modulation by illuminating the junction. To verify this, we measure charge carrier transport across the channel with different optical intensities (**Fig. C4c**) at a constant bias of 3 V. For each intensity, an image is taken and a line section at the same location is displayed.

Kapitel C: Structure, transport and photoconductance of PbS quantum dot monolayers functionalized with a Copper Phthalocyanine derivative

We also determine the dark current for the junction by blocking the laser. With the confocal microscope, only a small sample area (500 nm^2) is illuminated. Furthermore, the current is fluctuating along the junction, due to contact discrepancies from the NC monolayer to the gold electrodes. Therefore, we calculate the averaged current and in addition the integrated current for the complete device (**Fig. C4d**). For the full device we obtain an $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ ratio of ≤ 250 .

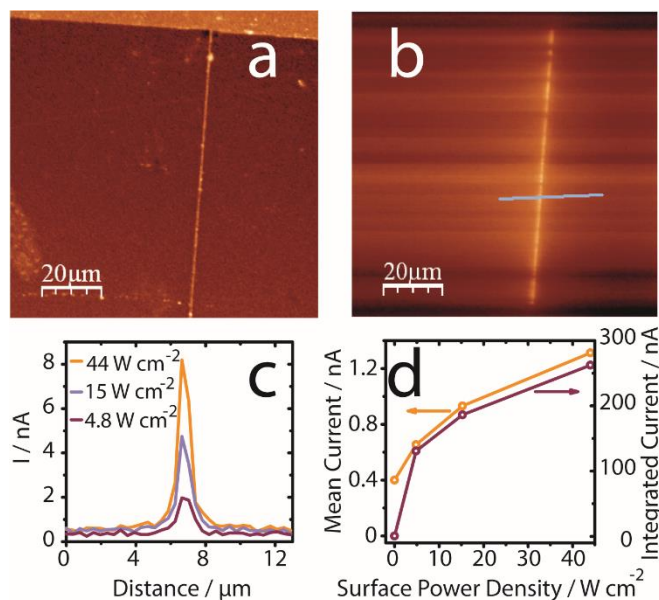


Figure C4 Confocal photocurrent measurement on a Cu-4APc functionalized PbS NC film, deposited on gold electrodes with a separation of $\sim 250 \text{ nm}$. Simultaneously to the photoluminescence image **a)** a current image is acquired **b)**. Both images clearly show the channel and an increased current flow when the trench is illuminated. **c)** Plot of linecuts over the channel with different illumination intensities. **d)** Averaged current over a single spot and integrated current flow over the whole junction.

Discussion

Simultaneous self-assembly and ligand exchange of NCs at the liquid-air interface is a powerful means to obtain macroscopic monolayers with pronounced long-range order of NCs. On a shorter range (approx. 110 nm on average), strong iso-orientation of the atomic lattices of individual NCs with the superlattice of NCs is achieved such that these films can be described as granular mesocrystals.^{97,98} While such structural coherence has been studied extensively for PbS NCs functionalized with their native ligand oleic acid, preserving the coherence during ligand exchange is typically very challenging.^{2,94,96,101,102,176} This is a clear advantage of the liquid/air assembly procedure. In contrast to most other phthalocyanines, tetraaminophthalocyanines are soluble in organic solvents, which allows us to apply Cu-4APc directly as part of the liquid substrate. This holds for a statistical distribution of the molecule within the NC thin film and the fabrication of a truly hybrid material with a maximized number of organic/inorganic interfaces. The potential merits of such a material are plentiful and have been reviewed previously.^{25,189} Our electrical and photoconductance data in **Figs. C3+4** is only one example for a future application to highlight the advantages of

Kapitel C: Structure, transport and photoconductance of PbS quantum dot monolayers functionalized with a Copper Phthalocyanine derivative

coupled organic-inorganic nanostructures and the challenges to overcome in the future. The AC mobility on the order of $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ shows that efficient carrier transport in NC films with sizable tunneling barrier widths of 1.5 nm is feasible. While THz spectroscopy cannot reveal the type of mobile carrier directly, our FET measurements suggest that holes are the majority carriers, which fits the picture of resonant alignment of hole states at the interface between PbS NCs and Cu-4APc. The DC-mobility of $10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ underlines that carrier scattering over time and length scales relevant for devices is still an issue. In consideration of our structural characterization in **Figs. C1+2**, we believe that transport within individual mesocrystalline domains is indeed efficient and responsible for the high AC mobilities. For a probing length exceeding the average grain size of 110 nm, scattering at grain boundaries and/or voids or cracks in the film inhibits carrier motion. In addition, future studies will address the question of the electronic structure at the organic/inorganic interface in PbS-Cu4APc which may not only give rise to efficient charge transfer but also to carrier trapping. If trapping is slower than ~ 10 ps, it would only affect the FET- but not the THz-mobilities. Carrier trapping would also explain the elevated hole concentration extracted by the FET measurements. We therefore expect that further improvements of the structural coherence in the NC films and/or suppressing carrier trapping will also increase the modulation of the LET device. For the latter, the presented material is particularly appealing as variations of the NC diameter and substituting the metal center of the phthalocyanine offer many opportunities for tuning.

Conclusions

We use the soluble organic semiconductor Cu 4,4',4'',4'''-tetraaminophthalocyanine to functionalize PbS nanocrystals at the liquid/air interface. These hybrid nanocrystal films are mostly mono-layered and consist of mesocrystalline domains. THz spectroscopy reveals AC mobilities on the order of $1 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ over length scales similar to a typical domain size. For larger length and time scales for which carrier scattering is relevant, the mobility is substantially reduced. We demonstrate the potential of phthalocyanine-capped PbS nanocrystal films for Light Effect Transistors and obtain an $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ ratio of ≤ 250 for an unoptimized device.

Acknowledgements

TEM was performed as a user project at the Molecular Foundry, which was supported by the Office of Science, Office of Basic Energy Sciences, of the U.S. Department of Energy under Contract No. DE-AC02-05CH11231. MS acknowledges the Carl-Zeiss Foundation for a postdoctoral fellowship. JL acknowledges funding by Toyota Motor Europe. MS and FS thank the DFG for support under grant SCHE1905/4 and SCHR700/25.

Supporting Information

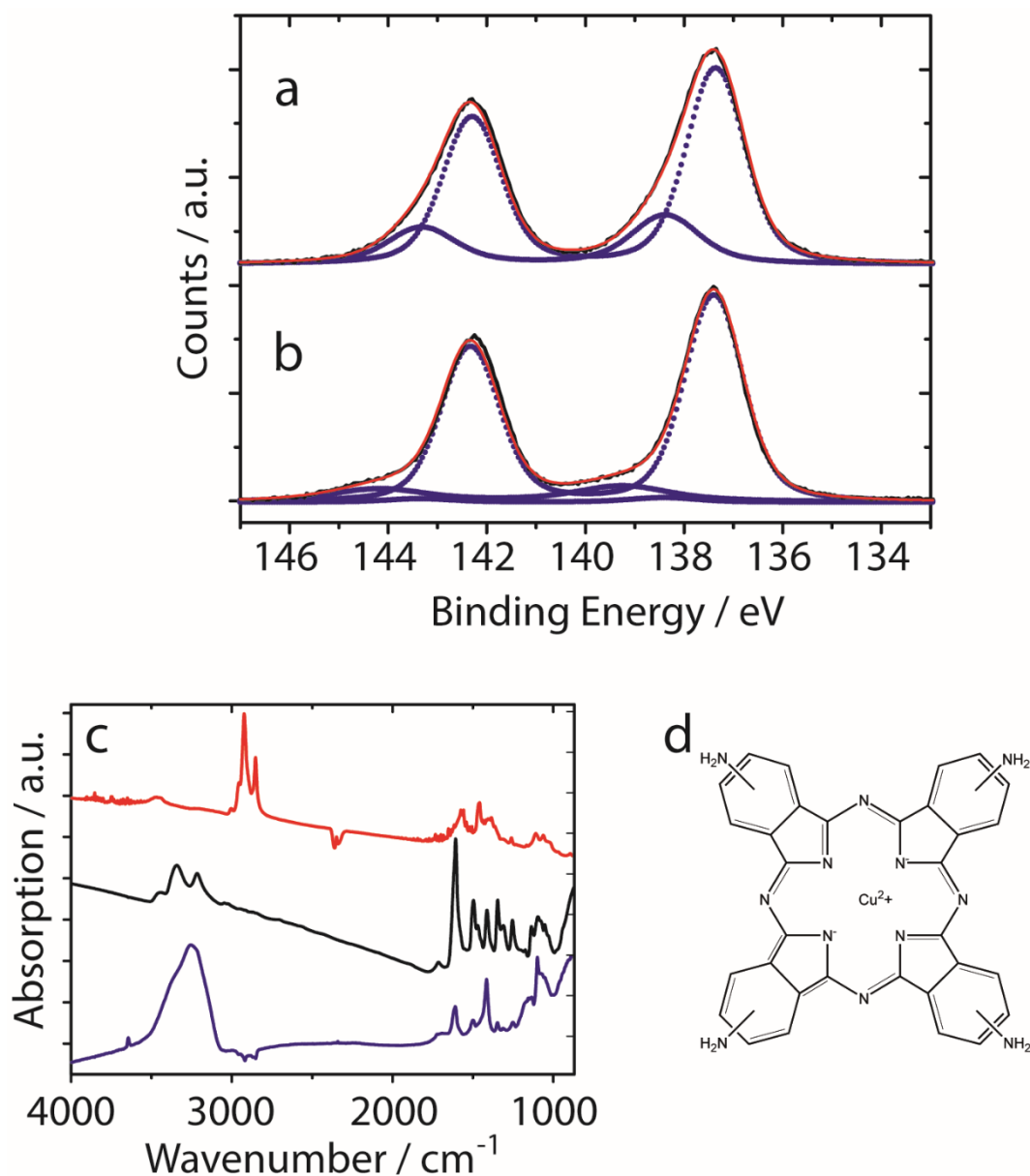


Figure CS1 XPS spectra of the Pb 4f region of a) PbS NCs functionalized with Pb[Oleate]2 and b) PbS NCs after ligand exchange with Cu-4APc. c) FT-IR spectra of the same compounds (“1” with oleate capping and “3” with Cu-4APc, respectively) including pure Cu-4APc (2). d) Structural formula of Cu-4APc.

XPS measurements in the Pb-4f_{5/2} and Pb-4f_{7/2} spectral region of the same PbS NC sample before (**Fig. CS1a**) and after exchange with CuTAPc (**Fig. CS1b**) reveal the occurrence of two Pb species before and three Pb species after ligand exchange. The strong signals at 142.7 eV and 137.8 eV for Pb-4f_{5/2} and Pb-4f_{7/2}, respectively, are consistent with bulk PbS from the interior of the NCs. The weaker signals at 143.8 eV and 138.8 eV can be assigned to surface Pb bound to oleic acid/oleate. After ligand exchange, the latter signal is significantly reduced and a new species at 144.8 eV and

Kapitel C: Structure, transport and photoconductance of PbS quantum dot monolayers functionalized with a Copper Phthalocyanine derivative

139.8 eV appears, which we attribute to surface Pb, bound to Cu-4APc. Moreover, a nitrogen signal appeared in the N-1s spectral region after ligand exchange.

FT-IR results (**Fig. CS1c**) show good agreement between the spectrum of Cu-4APc functionalized NCs and the spectrum of pristine Cu-4APc. For the pure molecule (see **Fig. CS1d** for the chemical structure), most notable IR bands are in good agreement with literature for non-functionalized Cu-phthalocyanine. We additionally find the N-H-vibrations at 3444, 3342 and 3216 cm^{-1} . For the Cu-4APc functionalized PbS NC sample after ligand exchange, we observe the strong bands at 1608 cm^{-1} ($\nu(\text{C-C})$ stretch in pyrrol), 1496 cm^{-1} ($\beta(\text{C-H})$ aryl), 1412 cm^{-1} ($\nu(\text{C-H})$ in plane), 1348 cm^{-1} ($\nu(\text{C-C})$ in isoindole), 1253 cm^{-1} ($\nu(\text{C-N})$ in isoindole) as well as at 1096 cm^{-1} ($\beta(\text{C-H})$ in plane deformation). Most of these bands are slightly shifted with respect to the corresponding bands in the pure molecule. This is often observed for surface-bound molecules. The amino group vibrations are heavily broadened, which points toward their role as bonding groups. The remaining vibrations are probably not visible due to either lower signal intensity or damping due to spatial constraints in the COINS.

Synthetic procedures.

Cu 4,4',4'',4'''-Tetraaminophthalocyanine (Cu-4APc) was synthesized in two steps following Jung et al., and oleic acid-capped PbS QDs were obtained according to Weidman et al.^{75,79} All materials were processed and characterized under inert conditions in a glovebox.

Particle size distribution was investigated with the help of TEM images. The diameter of a set of about 500 particles was measured. The sizing curve is shown in **Fig. CS2**. Absorption data was measured in order to estimate the size distribution of a batch of smaller particles (**Fig. CS2**).

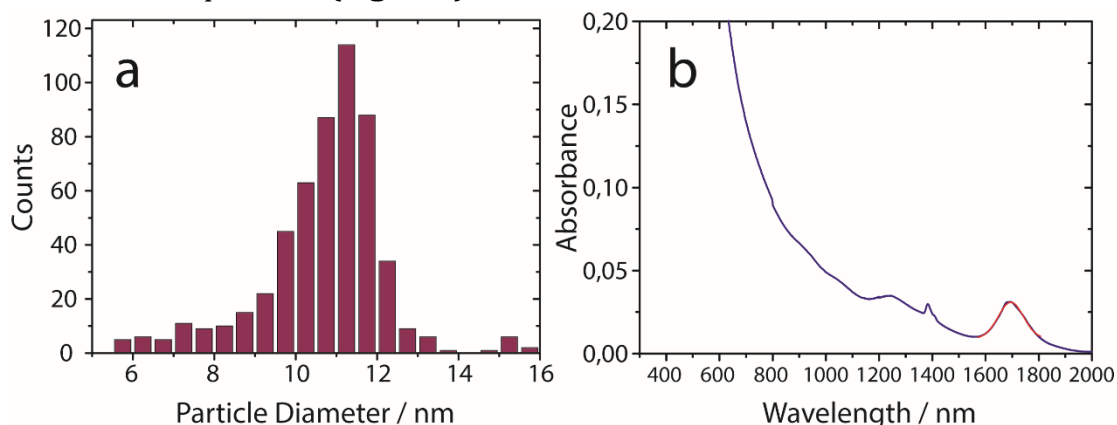


Figure CS2 a) sizing histogram of the 11 nm diameter particles used, and **b)** absorption spectrum of the used particles of 6.5 nm diameter.

Ligand exchange at the liquid-air interface.

The substrate to be coated was put onto a slanted substrate holder in the a home-made, sealable reaction chamber filled with 8 ml acetonitrile (**Fig. S3**). The inclined sample position greatly improves the drying procedure of the deposited film. After sealing the

Kapitel C: Structure, transport and photoconductance of PbS quantum dot monolayers functionalized with a Copper Phthalocyanine derivative

chamber, 80 μl of a PbS nanocrystal solution in a 2:1 mixture of octane and hexane were deposited on top of the acetonitrile. The particle deposition rate is one of the most critical parameters and was therefore controlled by using a syringe pump. Low rates around 0.2 ml/min yielded uniform monolayered thin-films, while higher rates (i.e. 1.0 ml/min) yielded thicker and rougher films. The nanoparticle concentration (typically around 3 μM as determined spectroscopically)⁷⁶ was chosen so as to have enough particles to completely cover the acetonitrile surface.

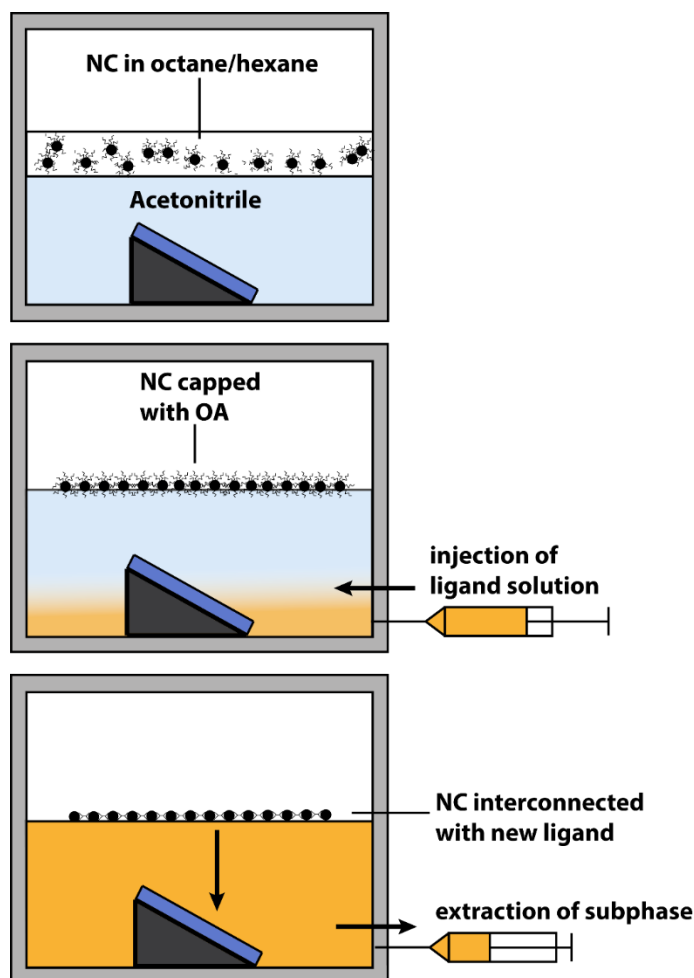


Figure CS3 Basic scheme of the thin film preparation procedure in the closed reaction chamber.

The octane/hexane completely evaporated within ~ 2 min and the nanoparticles formed a thin film floating on top of the acetonitrile phase. 200 μl of a solution of 1mg/ml Cu₄APc in dimethylsulfoxide (DMSO) were carefully injected into the subphase and the ligand was allowed to diffuse over the duration of 2 hours. We carefully removed the now homogeneously coloured solution to deposit the nanocrystal film on top of the substrate. The substrate was slowly dried, washed with DMSO to remove excess ligand, baked out at 100°C for 1min and kept under vacuum overnight.

Characterization techniques.

FT-IR spectroscopy.

FT-IR spectroscopy was performed with a Vertex70 and IFS48 FT-IR Spectrometer (Bruker). Nanoparticle samples were exchange and deposited onto polished CaF₂ windows as described under “Ligand exchange at the liquid-air interface”. In order to increase the signal-to-noise ratio, two nanocrystal thin films were deposited on top of each other. Reference spectra were measured on a sample of drop-cast Cu-TAPc and a double layer of the pristine PbS nanocrystals.

X-ray photoemission spectroscopy (XPS).

XPS measurements were carried out using a SPECS spectrometer equipped with an XR50 X-ray source (Al K α , working at 12.5 kV and 20 mA, 1486.61 eV) and a PHOIBOS 100 MCD analyzer. Samples were prepared as described under “Ligand Exchange”. The pressure in the analyzer chamber was maintained below 3×10^{-10} mbar during the measurements. No changes in the core level signals of the as-prepared films and the films under X-ray irradiation were observed, underlining the stability of the molecules during data acquisition. The resolution in XPS measurements is determined as 0.8 eV (calculated from the width of Fermi edge on the Au substrate). The binding energies were corrected for electrical charge effects by referencing to the Au 4f peak, which was assumed to have a binding energy of 84.0 eV. The photoelectrons were detected at a takeoff angle of $\Phi = 0^\circ$ with respect to the surface normal. Data were converted to VAMAS format and processed using Unifit2014 software. Data fitting was performed using Gauss-Lorentz profiles. The background was calculated and subtracted using the Shirley method. Each spectrum was also corrected for satellite peaks ($\Delta = 9.8$ and 11.8 eV from K α_3 and K α_4 , respectively).

Small-angle X-ray scattering (GISAXS, XRR, GIWAXS).

Grazing angle small angle and wide angle x-ray scattering (GISAXS, GIWAXS) and reflectivity measurements were performed on commercially available tabletop systems. GISAXS and GIWAXS measurements were performed at a small angle X-ray diffractometer, Xeuss 2.0 laboratory beamline from Xenocs, France, with a fine focus source of wavelength 1.5419 Å (CuK α). An incident beam of size 0.5 x 0.5 (V x H) mm² was used with a grazing incidence of 0.2° which is below the critical angle of the Si-substrate. A 2D 300K-Pilatus detector was employed at a distance of 2.5 m from the sample center to collect GISAXS data and another kept at a distance of 0.158 m with an off-set of 36 degree to cover a wide range of momentum wave-vector transfer (q) values. Each sample was measured for 1 hour to improve statistics. To improve the statistics of the line profiles, the ROI (red dotted box in the main body of the manuscript) was integrated along the q_z direction. The average domain size of the superlattices was extracted by Lorentzian fitting of the background-subtracted correlation peak at q_y = 0.0475 Å⁻¹ (**Fig. C2b**). Fitting of the second correlation peak is shown in **Fig. CS4**. GISAXS and GIWAXS scans were taken at the same angle of incidence at 0.2°.

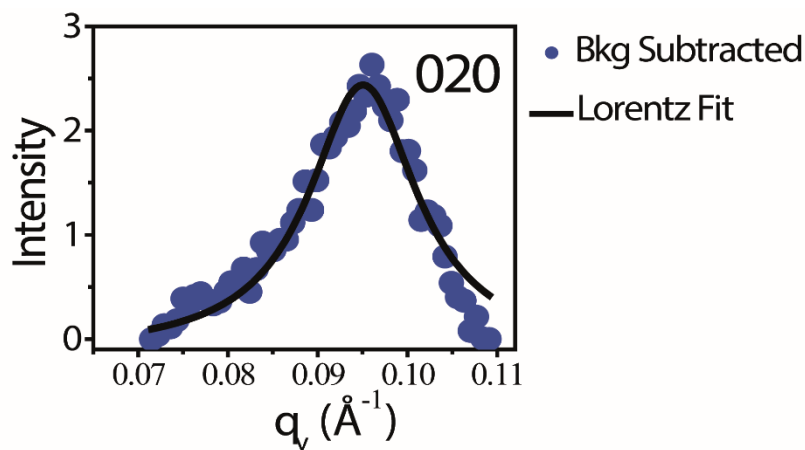


Figure CS4 Lorentzian fit of the second background-subtracted correlation peak at $q_y=0.095 \text{ \AA}^{-1}$.

The XRR data and the corresponding electron density profile in **Fig. CS5** obtained by fitting are in good agreement with a single layer of Cu-4APc functionalized PbS NC film (e.g. the average height of the film extracted from XRR is $\sim 13 \text{ nm}$.)

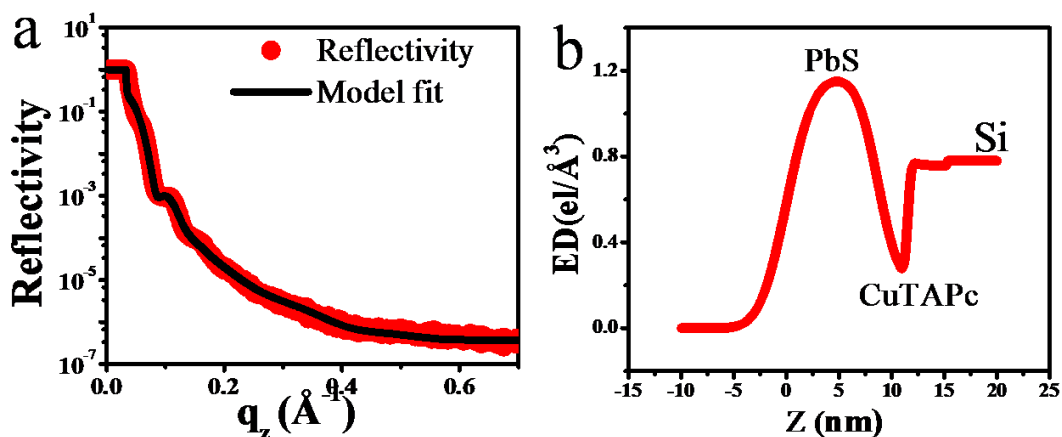


Figure CS5 a) XRR profile of a typical PbS-Cu4APc film and its fit. **b)** Electron density profile of the film along depth of the film (z), obtained from the XRR fitting.

Field-effect transistor (FET) measurements.

Electrical measurements were conducted using a Keithley 2634B dual source-meter unit, controlled by the included test script builder program. Substrates were contacted using a home-built probe station enclosed in a nitrogen glovebox. To ensure operation in the linear regime, a low source-drain bias ($V_{DS} = 5 \text{ V}$) was employed compared to the gate voltages swept ($V_{GS} = 0\text{-}40 \text{ V}$), allowing the extraction of linear field-effect mobilities of the injected carriers (μ_{lin}) under the gradual-channel approximation,

$$\left. \frac{\partial I_{DS}}{\partial V_{GS}} \right|_{V_{DS}} = \frac{WC_{ox}V_{DS}}{L} \mu_{lin} \quad (1)$$

where W is the channel width, L is the channel length, I_{DS} is the source-drain current, C_{ox} is the capacitance per unit area of the gate oxide. Consistent with previous studies, these PbS quantum dot films exhibit transient decays of current due to trapping of

Kapitel C: Structure, transport and photoconductance of PbS quantum dot monolayers functionalized with a Copper Phthalocyanine derivative

injected carriers. Thus, voltages must be swept quickly (0.1 V ms^{-1}) to minimize the influence of trapping and ensure repeatable, history-independent measurements. For transfer curves exhibiting a small degree of nonlinearity, the average of the transconductance was used for mobility extraction.

Transmission Line Method (TLM).

The transmission line method allows to determine the parasitic resistances and the sheet resistance of thin films. The principle is based on the change of the total device resistance with varying contact distances. This total device resistance comprises of the materials sheet resistance R_{sheet} and the parasitic resistances R_p , especially due to contact resistance (i.e. injection barriers).

$$R_{on} = R_{sheet} + R_p \quad (2)$$

The TLM method can be used for measurements in the saturation regime or, as in our case, in the linear regime. The advantage of the linear regime is that R_p has a much higher impact on the measured values²⁰⁴ and can thus be determined with higher accuracy. The specific resistance is measured for devices of different channel lengths. The resulting plot is fitted linearly.^{204,208} The fit function's slope yields the contact width dependent sheet resistance $\frac{R_{sheet}}{W}$, while the y-axis intercept yields the total contact resistance R_p . For our measurements we used the same contacts as for the FET set-up and varied between 3 different lengths: $2.5 \mu\text{m}$, $10 \mu\text{m}$ and $20 \mu\text{m}$. This allows to extract the contact and sheet resistance of the active layers used for transport properties measurements. The results shown in the main body of the manuscript have been taken on a single substrate with 4 contacts of each size.

THz Conductivity Measurements

The frequency dependent mobility of charge carriers in Cu4APc functionalized PbS NCs was determined by time-domain THz spectroscopy. The laser system used has been described for transient absorption and THz conductivity measurements previously^{136,200,201} and data acquisition is briefly discussed here.^{55,136,137,200,201} PbS NCs functionalized with Cu4APC are excited with 60 fs laser pulses and the conductivity is probed by measuring the change of the amplitude and phase of the THz electric field waveform. This yields the conductivity $\Delta\sigma(\omega, t)$ as a function of the frequency, $f = \omega/2\pi$, of the probing THz field at a varying time t after the pump pulse.

A home-built set-up includes the detection of the transmitted THz probe by a single-cycle THz pulse, generated in a LiNbO_3 crystal and detected in a ZnTe crystal. A chirped optical pulse used for spectral encoding, allows a single shot detection of the THz waveform. From the measurements we obtain the differential transmission of the THz waveform $\Delta E(t_p, t) = E_{excited}(t_p, t) - E_0(t_p)$ with $E_{excited}(t_p, t)$ the transmitted THz electric field after photoexcitation of the sample and $E_0(t_p)$ the transmitted THz electric field in absence of photoexcitation, t_p is the time between generating and detecting the THz field and t the time delay between the photoexcitation pump pulse and the THz probe pulse. $\Delta E(t_p, t)$ is normalized to E_{max} , the maximum amplitude of

Kapitel C: Structure, transport and photoconductance of PbS quantum dot monolayers functionalized with a Copper Phthalocyanine derivative

the transmitted THz field in absence of pumping. The complex, frequency-dependent conductivity with respect to the THz time delay t_p is then extracted by applying the Fourier transform $F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t_p) e^{i\omega t_p} dt_p$ and yields:

$$\frac{\Delta E(\omega, t)}{E_0(\omega)} = -\frac{\Delta\sigma(\omega, t)L}{2c\varepsilon_0\sqrt{\varepsilon(\omega)}} \quad (3)$$

where c is the speed of light, L is the thickness of the sample, ε_0 is the vacuum permittivity, and $\varepsilon(\omega)$ is the dielectric function of the sample. $\sqrt{\varepsilon(\omega)} = n_{eff} = 13.6$ is the effective refractive index of PbS at THz frequencies applied in our evaluation.²⁰⁹ The real conductivity due to free charges only is given by $\Delta\sigma = e(n_e\mu_e + n_h\mu_h)$ with e the elementary charge, μ_e (μ_h) the mobility of electrons (holes) and n_e (n_h) the average density of electrons (holes). For an absorbed photoexcitation density per unit area $N_a = I_0 F_A$ (I_0 is the pump laser fluence, F_A is the fraction of photons absorbed), $n_{e,h} = \Phi_{e,h}(t)N_a/L$, we can determine the sum of the product of the photogeneration charge carrier quantum yield and the electron and hole mobility as:

$$\Phi_e(t)\mu_e + \Phi_h(t)\mu_h = -\frac{\Delta E(\omega, t)}{E_0(\omega)} \frac{2c\varepsilon_0 n_{eff}}{eN_a} \quad (4)$$

Note that equation (4) does not require the actual sample thickness L , but only the photoexcitation density N_a per unit area.

Characterization of the Light Effect Transistor

The photocurrent measurements were performed on a homebuilt inverted confocal microscope (**Fig. CS6**). As a primary excitation source we used a linearly polarized 633 nm He-Ne laser. The radial/azimuthal polarized doughnut mode (RPDM/APDM) was generated by means of a mode converter (MC). The MC consists of a 4 quadrant $\lambda/2$ retardation plate that locally rotates the linear polarization of the incoming beam. By rotating the mode converter MC by 90° one can turn a APDM into an RPDM and vice versa. After the MC, a spatial filter consisting of two lenses (L1/2) and a pinhole (PH) is used to reduce beam distortions arising from structural defects of the MC. The spatially filtered RPDM/APDM is directed to the objective lens (O) by a 50:50 non-polarizing beamsplitter (BS 1). For excitation and detection, we used an oil immersion objective lens with a numerical aperture (NA) of 1.25.

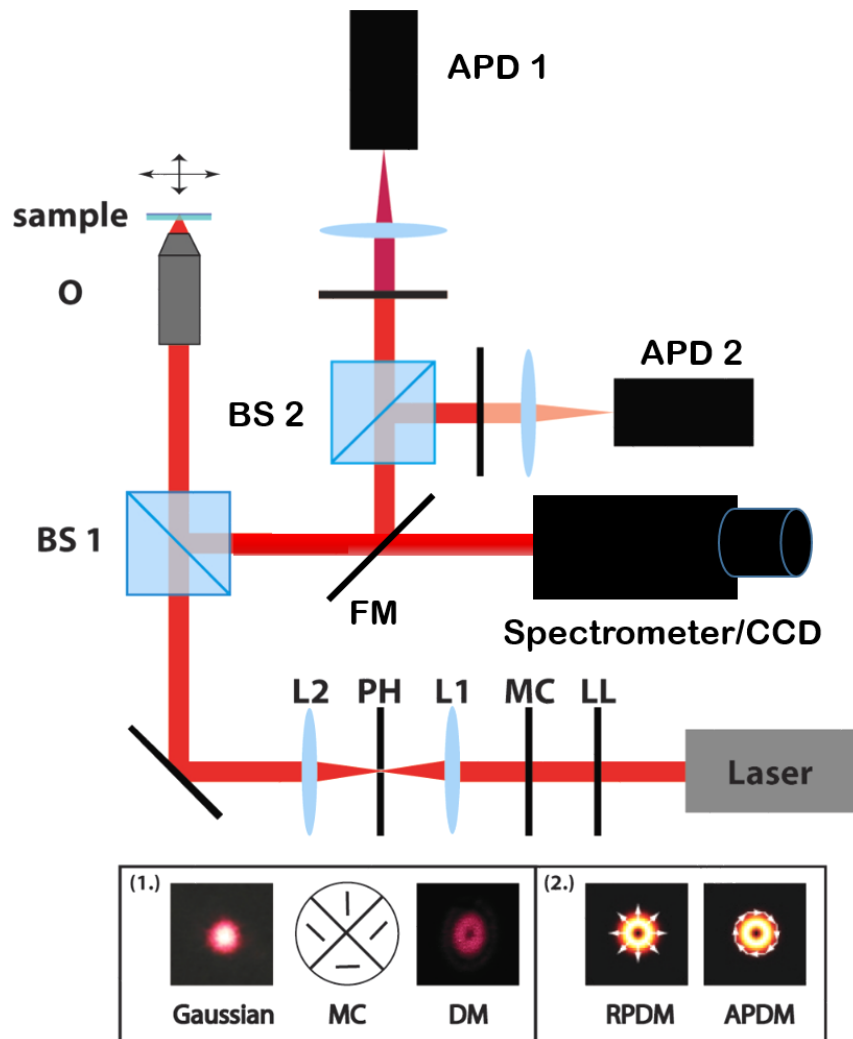


Figure CS6 Scheme of the used confocal optical microscope. The linear polarized light of the laser is transformed into higher order laser modes via a mode conversion consisting of a mode converter (MC) and spatially filtered with pinhole (PH) in the focus of a telescope (L1 and L2). For the photocurrent measurements the APDM is used.

Images were acquired by raster scanning the sample, and signals were collected by a spectrometer with an attached cooled CCD detector or via a flipping mirror (FM) by two Avalanche photo diodes (APD 1/2). The 50:50 non-polarizing beamsplitter (BS 2) splits the signal equally on both APDs. Before reaching APD 1, a band pass filter (BP) centered at $\lambda=633$ nm permits to detect only the elastically scattered light. In front of APD 2, a 633 nm long pass filter (LP) was placed. This detector was used to collect the luminescence signal. Thus, our setup is capable to simultaneously detect the luminescence and the elastically scattered light. In addition, the current across the channel was measured in relation to the position of the laser beam to construct a “current image”. This image is obtained by raster scanning the sample analogously to the luminescence image, but using the current measured across the channel for a given focus position as the contrast information. E.g. a bright spot in **Fig. C4b** means that optical excitation of this sample location invokes a relatively large current flow across the channel. This way, we obtain simultaneous “light images” and “current images”.

Kapitel C: Structure, transport and photoconductance of PbS quantum dot monolayers functionalized with a Copper Phthalocyanine derivative

For the LET measurements we used glass substrates, on which gold contacts were deposited by vacuum deposition. A channel with approximately 250 nm length and 100 μm was cut by a focused ion beam in these contacts. The total size of the contacts is 500x 500 μm (see **Fig. CS7**). PbS-Cu4APc was deposited onto the substrate to cover the channel as described under “Ligand exchange at the liquid-air interface”.

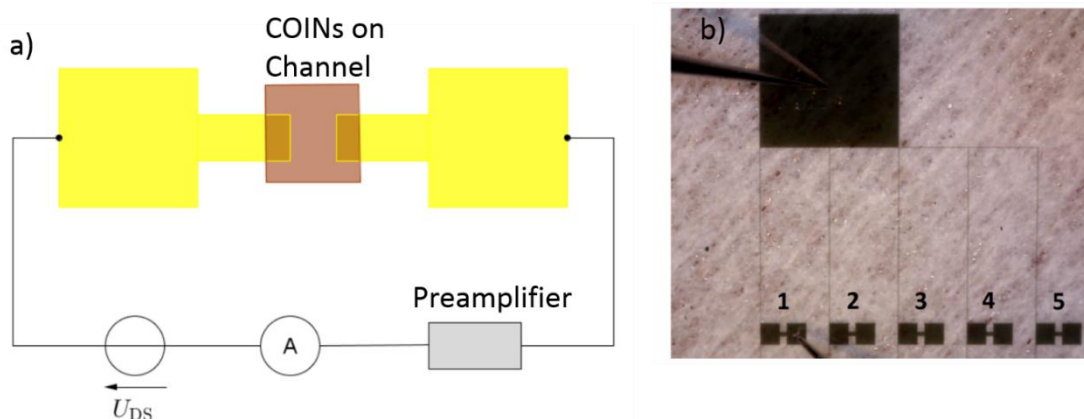


Figure CS7 Simplified sketch of the light effect transistor **(a)** and the measurement circuit parallel to the optical experiments. **(b)** Glass substrate with 5 gold electrodes.

In these measurements, only a small area of the channel (see **Fig. CS8** zoom in) is illuminated and film inhomogeneities, such as voids or poor local contact to the Au electrodes, can strongly affect the current image. An example of a typical density of voids can be deduced from the elastic-scattered light image in **Fig. CS8**, where the contrast scales with the amount of PbS-Cu4APc coverage. A region without any nanocrystals can be seen in the up right corner (red box).

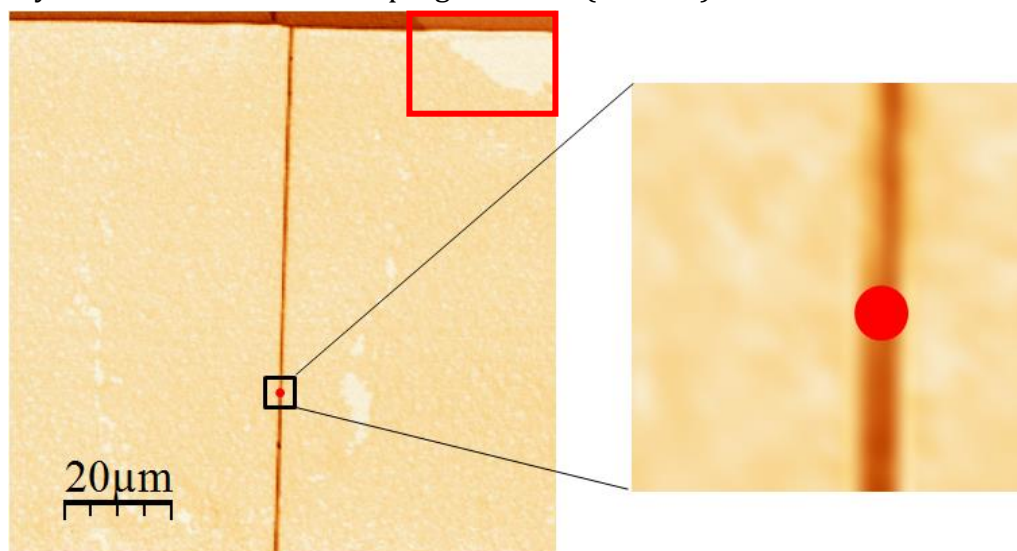


Figure CS8 Elastic scattering image of the LET channel. A slight contrast appears due to the coverage of COINs. The red dot illustrates the size of the laser focus in relation to the size of the LET device. As indicated in the inset, the channel is much smaller than the focus and therefore the collected image is a convolution of the channel width as well as the focus and dominated by the size of the focus.

Kapitel C: Structure, transport and photoconductance of PbS quantum dot monolayers functionalized with a Copper Phthalocyanine derivative

In addition, the small laser focus invokes a relatively small increase in the conductivity of the film since new carriers are only generated in the illuminated area, while it remains constant in the dark areas. This means that the increase of the conductivity due to illumination is much larger than the increase of the current suggest. To alleviate all of the above issues, we first determine the mean current under illumination (**Fig. CS9 a**) by averaging point by point along the channel and compare it to the mean current without illumination (I_{off}) (**Fig. CS9 b**). This smoothes the effect of inhomogeneities.

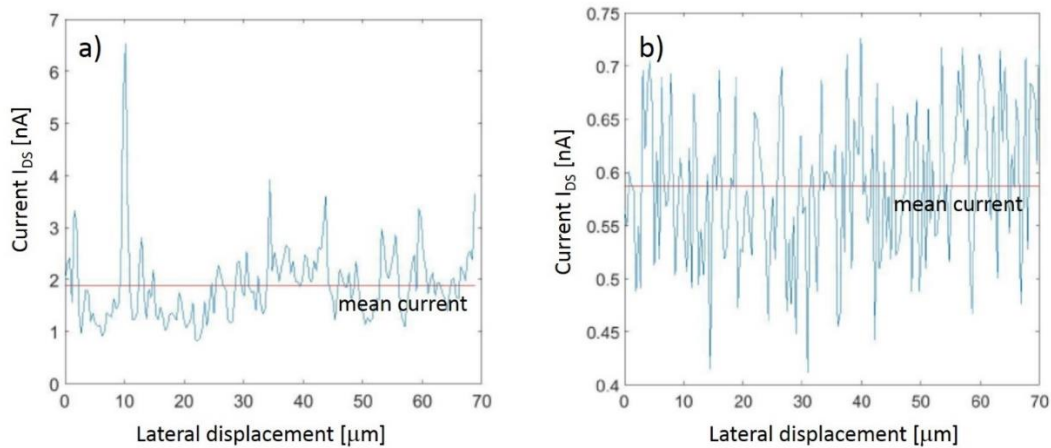


Figure CS9 Calculation of the mean currents on the illuminated channel (**a**) and on the gold electrodes (**b**)

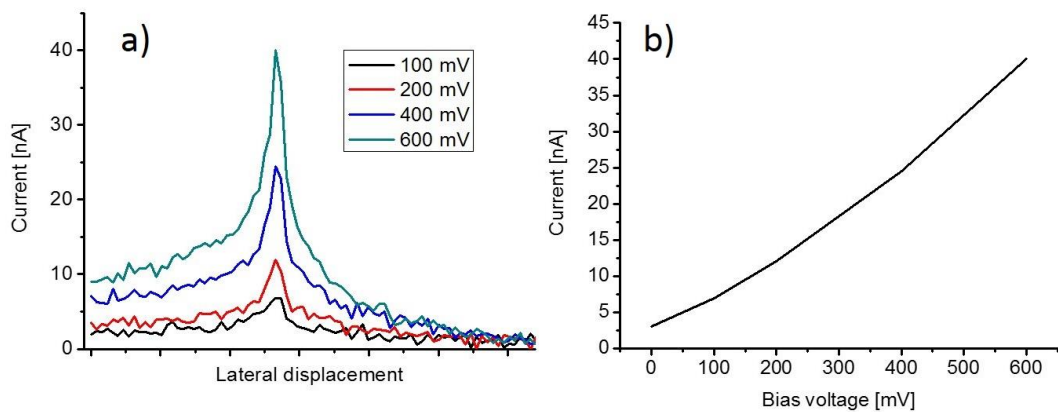


Figure CS10 (a) Line scans over a channel at the same local area with different bias voltages. The currents are increasing with increasing bias voltage linearly (**b**), indicating ohmic behavior.

The mean illuminated current is then multiplied by a factor of 200 to obtain the integrated illuminated current (I_{on}). We take a factor of 200, because the area of illumination (with maximal intensity) is approximately 500 nm wide and the channel has a total width of 100 μm , e.g. roughly 200 times larger than the focus. This integrated current represents a more appropriated measure for the photosensitivity of the complete device. Both plots, the mean and integrated currents, are displayed in **Fig. C4d**.

Kapitel D: Quantifying Angular Correlations between the Atomic Lattice and Superlattice of Nanocrystals Assembled with Directional Linking

Ivan. A. Zaluzhnyy,^{1,2} Ruslan P. Kurta,³ Alexander André,⁴ Oleg Y. Gorobtsov,¹ Max Rose,¹ Petr Skopintsev,^{1,+} Ilya Besedin,^{1,2,++} Alexey V. Zozulya,^{1,3} Michael Sprung,¹ Frank Schreiber,⁴ Ivan A. Vartanyants,^{1,2} and Marcus Scheele⁴

¹Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY, Notkestraße 85, D-22607 Hamburg, Germany

²National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Kashirskoe shosse 31, 115409 Moscow, Russia

³European XFEL GmbH, Holzkoppel 4, D-22869 Schenefeld, Germany

⁴Eberhard Karls Universität Tübingen, Geschwister-Scholl-Platz, D-72074 Tübingen, Germany

We show that the combination of X-ray scattering with a nanofocused beam and X-ray cross correlation analysis is an efficient means for the full structural characterization of mesocrystalline nanoparticle assemblies with a single experiment. We analyze several hundred diffraction patterns of individual sample locations, i.e. individual grains, to obtain a meaningful statistical distribution of the superlattice and atomic lattice ordering. Simultaneous small- and wide-angle X-ray scattering of the same sample location allows us to determine the structure and orientation of the superlattice as well as the angular correlation of the first two Bragg peaks of the atomic lattices, their orientation with respect to the superlattice, and the average orientational misfit due to local structural disorder. This experiment is particularly advantageous for synthetic mesocrystals made by the simultaneous self-assembly of colloidal nanocrystals and surface-functionalization with conductive ligands. While the structural characterization of such materials has been challenging so far, the present method now allows correlating mesocrystalline structure with optoelectronic properties.

Introduction

Mesocrystals (MC) are three-dimensional arrays of iso-oriented single-crystalline particles with an individual size between 1 – 1000 nm.^{97,98,103,169,210} Their physical properties are largely determined by structural coherence, for which the angular correlation between their individual atomic lattices and the underlying superlattice of nanocrystals (NC) is a key ingredient.^{97,98} Colloidal NCs stabilized by organic surfactants have been shown to pose excellent building blocks for the design of synthetic MCs with tailored structural properties which are conveniently obtained by self-assembly of NCs from solution on a solid or liquid substrate by exploiting ligand-ligand interactions.^{22,94,99–101,122,173,175,176,181,186,211–219} Typically, the utilized ligands consist of wide-gap, bulky hydrocarbons which render the MCs insulating.^{1,25,37,39,40,50,220–223} MCs obtained in this way exhibit average grain sizes of $\sim 150 \mu\text{m}^2$, which enables a detailed characterization by electron and/or X-ray microscopy.²²³ Since the optoelectronic properties of PbS NC ensembles bear many opportunities for applications in solar cells or photodetectors, a number of ligand exchange procedures with small organic or inorganic molecules as well as single atom passivation strategies have been developed, all of which greatly increase the carrier mobilities within the SL of NCs.^{1,12,26,37,92,131,222,224–228} Due to the short interparticle spacing imposed by these ligands, structural coherence is mostly lost in such superlattices, but in rare cases it has been demonstrated that significant long-range order and even mesocrystallinity can be preserved.^{1,94,96} However, a persisting problem of these protocols is that they are prone to introduce defects in the superlattice structure with some degree of granularity and significantly smaller grain sizes, which poses difficulties in determining the angular correlation with a meaningful statistical distribution.^{92,99,101,102,174,176} Using a conductive MC on the basis of PbS NCs,¹ we show how X-ray cross correlation analysis (XCCA)^{229–234} in conjunction with a nanofocused X-ray beam can address this problem. Such a method should facilitate the application of synthetic conductive MCs with strong angular correlation for thermoelectrics, spintronics, (magneto-)electronics and optics.^{235–240}

Results and Discussion

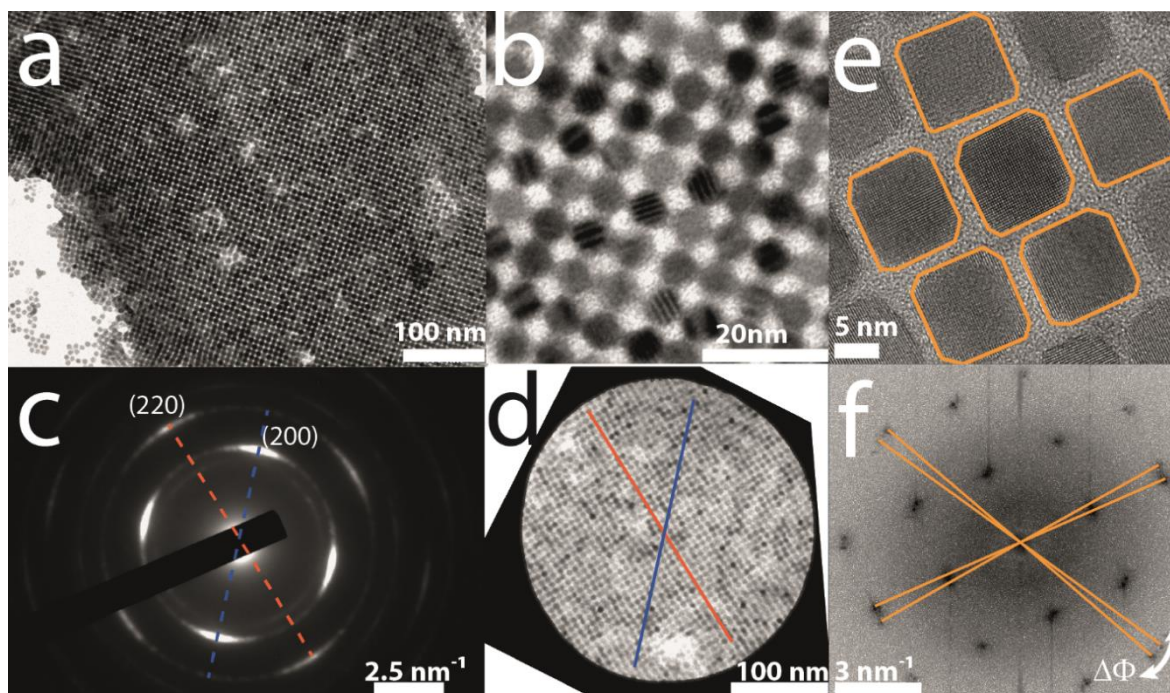


Figure D1 Electron micrographs of typical MCs, obtained with 6.2 nm PbS NCs cross-linked with tetrathiafulvalenedicarboxylate (TTFDA). **a)** Low-magnification and **b)** high-magnification micrograph of a typical grain showing the high degree of order in the superlattice. **c)** Electron diffraction from the selected area displayed in **d)** red and blue lines indicate mutual directions in the AL (dashed) and SL (solid). **e)** high-resolution micrograph of a monolayer of a similar sample (10.7 nm NCs) prepared under identical conditions. Boundaries of individual nanocrystals are highlighted in orange to emphasize that their atomic lattices are not precisely parallel. **f)** its corresponding Fast Fourier Transform (FFT). The split peaks in the FFT, exhibiting an orientational disorder ($\Delta\Phi$) of approx. 5° , further support this. Note that, here, reciprocal space is shown in units $1/\lambda$ as opposed to the q -space depicted in **Fig. D3** with units $2\pi/\lambda$.

Fig. D1 displays a conductive MC of PbS NCs ligand-exchanged with the organic semiconductor tetrathiafulvalenedicarboxylate TTFDA.¹ While **Figs. D1a-b** demonstrate the typical dimensions of an individual MC grain ($1\text{-}10\ \mu\text{m}^2$) and the high degree of order within the grain, a comparison of the electron diffraction pattern (**Fig. D1c**) with the corresponding real-space image (**Fig. D1d**) illustrates the angular dependence (blue and red lines) between the atomic lattice (AL) and the superlattice (SL). Imaging of individual NCs (**Fig. D1e** and **Fig. D1f**) reveals a small degree of misalignment between neighboring ALs, which gives rise to broadening of the diffraction peaks in **Fig. D1c**. On this highly local scale with poor statistics, the orientational disorder - represented by an angle $\Delta\Phi$ - is $\leq 5^\circ$ (**Fig. D1f**). This angle conveys an important information about the degree of directional linking between the NCs in an SL exerted by their ligand shells. While the distribution in size and shape of the NCs is a source for inherent misalignment in such MCs, it has been shown that differences in the ligand shell can also dramatically alter $\Delta\Phi$.¹⁰¹ Quantifying $\Delta\Phi$ for

Kapitel D: Quantifying Angular Correlations between the Atomic Lattice and Superlattice of Nanocrystals Assembled with Directional Linking

individual MC grains with good statistics is therefore important and will be addressed in the following by nano-diffraction.

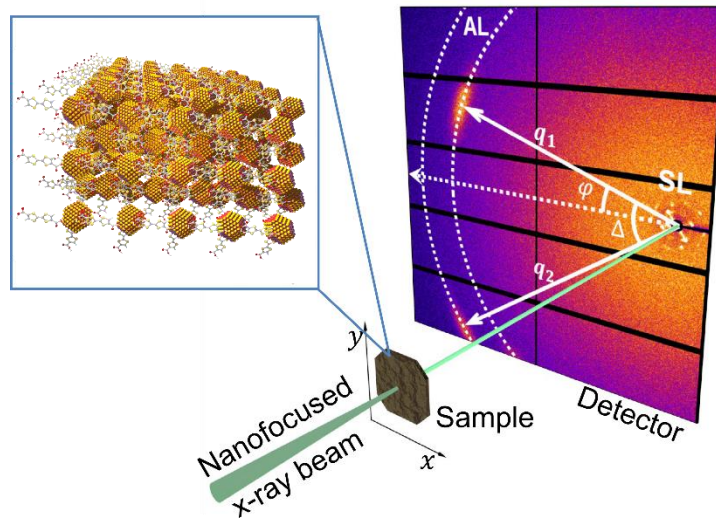


Figure D2 Scheme of the diffraction experiment. The sample is scanned by a nanofocused X-ray beam with the size of 400 nm by 400 nm in transverse direction. The detector is positioned downstream from the sample in transmission geometry, and is shifted from the optical axis of the beam to measure simultaneously SL and AL peaks. The angle φ is measured with respect to the horizontal axis; the positive direction is counterclockwise, q_1 and q_2 are the magnitudes of the momentum transfer vectors, and $-\pi < \Delta \leq \pi$ is an angular variable. (inset) Details of the structure of the SL consisted of PbS NCs coated with TTFDA.

Due to the granularity in the sample, any macroscopic imaging technique with a meaningful statistical description of the whole sample will necessarily return the average orientation of all SLs and ALs.^{102,103} For the given example, which is representative for state-of-the-art artificial, conductive MCs, this renders a determination of the angular correlation and orientational disorder within each MC grain practically impossible. To alleviate this problem, we measured X-ray nano-diffraction of an MC obtained with the same NCs under the same conditions as those displayed in **Figs. D1a-d**. A nanofocused beam with a footprint of about 400 x 400 nm², which is smaller than a typical MC domain, was used. We utilized PbS NCs obtained by wet-chemical procedures⁷⁵ since their size-distribution is relatively narrow (~5 %) (see Methods for sample preparation details), and TTFDA was chosen as a conductive linker because tetrathiafulvalene derivatives have been shown to invoke field-effect mobilities on the order of 10⁻⁴ – 10⁻³ cm²V⁻¹s⁻¹ in PbS ensembles.^{1,26} However, we emphasize that the analysis described in this Letter is not limited to specific NC superlattices and is generally applicable to elucidate angular correlations in MCs. The experiment schematically shown in **Fig. D2** (see Methods for experimental details) gave us a remarkable opportunity to simultaneously observe scattering from two distinct length scales (AL and SL) in a single image. This allowed us to determine the structure and orientation of the SL, as well as angular correlations between AL and SL within the same MC grain.

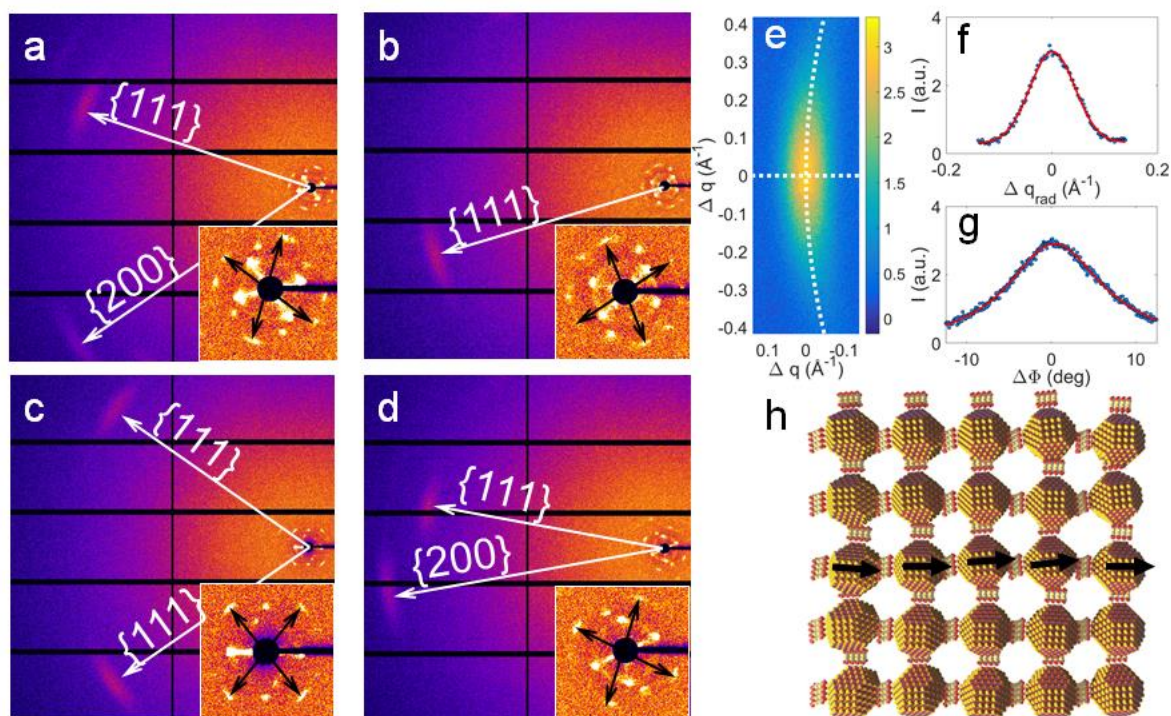


Figure D3 Examples of measured diffraction patterns from MCs. **a-d)** Diffraction patterns measured at different positions of the sample. One can see SAXS scattering from the SL and Bragg peaks, corresponding to $\{111\}$ and $\{200\}$ reflections of the PbS AL. The insets display enlarged SAXS regions with the scattering signal from the SL. White arrows point to the Bragg reflections from the PbS AL and black arrows show the diffraction peaks at $q_4^{SL} = 1.72 \text{ nm}^{-1}$ from the SL. **e)** Two-dimensional shape of the 111 diffraction peak of the AL averaged over 412 diffraction patterns. White lines represent cross sections in radial and azimuthal directions. **f-g)** Radial and azimuthal cross section through the center of the peak, respectively. Points are experimental data and red lines are Gaussian fits. **h)** Idealized schematics of a PbS NC SL with a simulated orientational disorder of max. 10° . Black arrows indicate the same crystallographic direction in individual ALs. For clarity, the ligand spheres are sketched by small molecular stacks.

Typical diffraction patterns measured at different positions on the sample are shown in **Fig. D3**, displaying up to four different orders of SL peaks in the small angle scattering (SAXS) region, with the momentum transfer values $q_1^{SL} = 0.98 \text{ nm}^{-1}$, $q_2^{SL} = 1.08 \text{ nm}^{-1}$, $q_3^{SL} = 1.34 \text{ nm}^{-1}$ and $q_4^{SL} = 1.72 \text{ nm}^{-1}$. As detailed in the Supplementary Material, **Fig. DS1**, these scattering patterns can be fit to a body-centered tetragonal (bct) superlattice with some spatial fluctuations in the exact lattice parameters. We also often observed wide angle X-ray scattering (WAXS) from the $\{111\}$ and $\{200\}$ planes of the AL at $q_{111}^{AL} = 18.3 \text{ nm}^{-1}$ and $q_{200}^{AL} = 21.2 \text{ nm}^{-1}$, respectively. At some positions of the sample, we observed two AL $\{111\}$ peaks (see **Fig. D3c**). Presence of two $\{111\}$ reflections originating from well-aligned NCs allowed us to unambiguously determine the orientation of AL. We scanned a sample area of $13.6 \times 20 \mu\text{m}^2$ in steps of 400 nm and recorded 1785 individual diffraction patterns, 412 of which displayed at least one well-resolved 111_{AL} diffraction peak. To obtain a statistical description of $\Delta\Phi$, we averaged the signal of all 111_{AL} diffraction peaks of the AL (**Fig. D3e**), which allowed us to extract the radial and azimuthal cross section of the averaged diffraction peak

Kapitel D: Quantifying Angular Correlations between the Atomic Lattice and Superlattice of Nanocrystals Assembled with Directional Linking

shown in **Fig. D3f** and **D3g**, respectively. We find that both cross sections are well fit by Gaussian functions and that the peak is significantly broader in azimuthal than in radial direction. Attributing this additional azimuthal broadening to the orientational disorder of NCs discussed above, we obtained a value of $\Delta\Phi \sim 10^\circ$ (see Methods for details of evaluation). This - in contrast to **Fig. D1** - represents the orientational disorder within a typical MC domain averaged over a macroscopic portion of the sample. Our result is illustrated in **Fig. D3h**, depicting an SL of PbS NCs with a simulated $\Delta\Phi$ of 10° . Such rather large angular disorder may be rationalized as originating to a significant extent from the hybrid nature of the material, consisting of “hard” NCs and “soft” ligand spheres, which act as directional linkers between the NCs with some structural flexibility. Note that the real shape and binding mode of the ligand sphere may be more complex than that displayed in **Fig. D3h**.

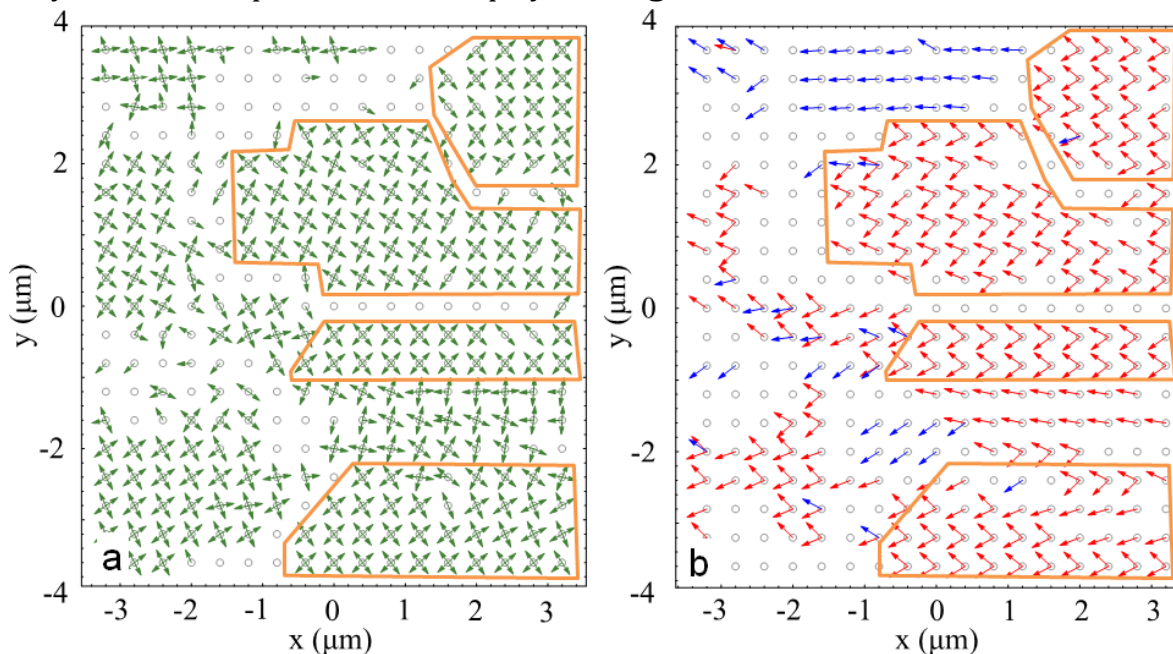


Figure D4 Spatially resolved maps of angular positions of the diffraction peaks. **(a)** Angular positions of diffraction peaks of the SL at q_4^{SL} are shown by green arrows. **(b)** Angular positions of {111} Bragg reflections at q_{111}^{AL} are shown by red arrows and angular positions of {200} Bragg reflections at q_{200}^{AL} are shown by blue arrows. Domains are indicated by orange lines.

Furthermore, the large number of diffraction patterns allowed us to construct a spatially resolved map of the angular orientations of individual MC grains (**Fig. D4**). It is apparent from **Fig. D4** that the sample is a granular MC with typical domain sizes of about $6\text{-}8\ \mu\text{m}^2$ (corresponding to at least $2 \cdot 10^6$ individual PbS particles in one domain), with well-resolved borders of width of about $0.5\ \mu\text{m}$ between the domains with different orientations. The predominant orientation of the AL perpendicular to the sample surface is $[110]_{AL}$, deduced from the angle of 70.5° between two {111} reflections (the AL of PbS has rock-salt structure). For each position on the sample, we also determined a mismatch angle ψ displaying the azimuthal misorientation between SL and AL (see Supplementary **Fig. DS3** for details). The mean value of this angle was

Kapitel D: Quantifying Angular Correlations between the Atomic Lattice and Superlattice of Nanocrystals Assembled with Directional Linking

$\psi = (0.1 \pm 2.5)^\circ$, emphasizing that the angular correlation between SL and AL is very robust.

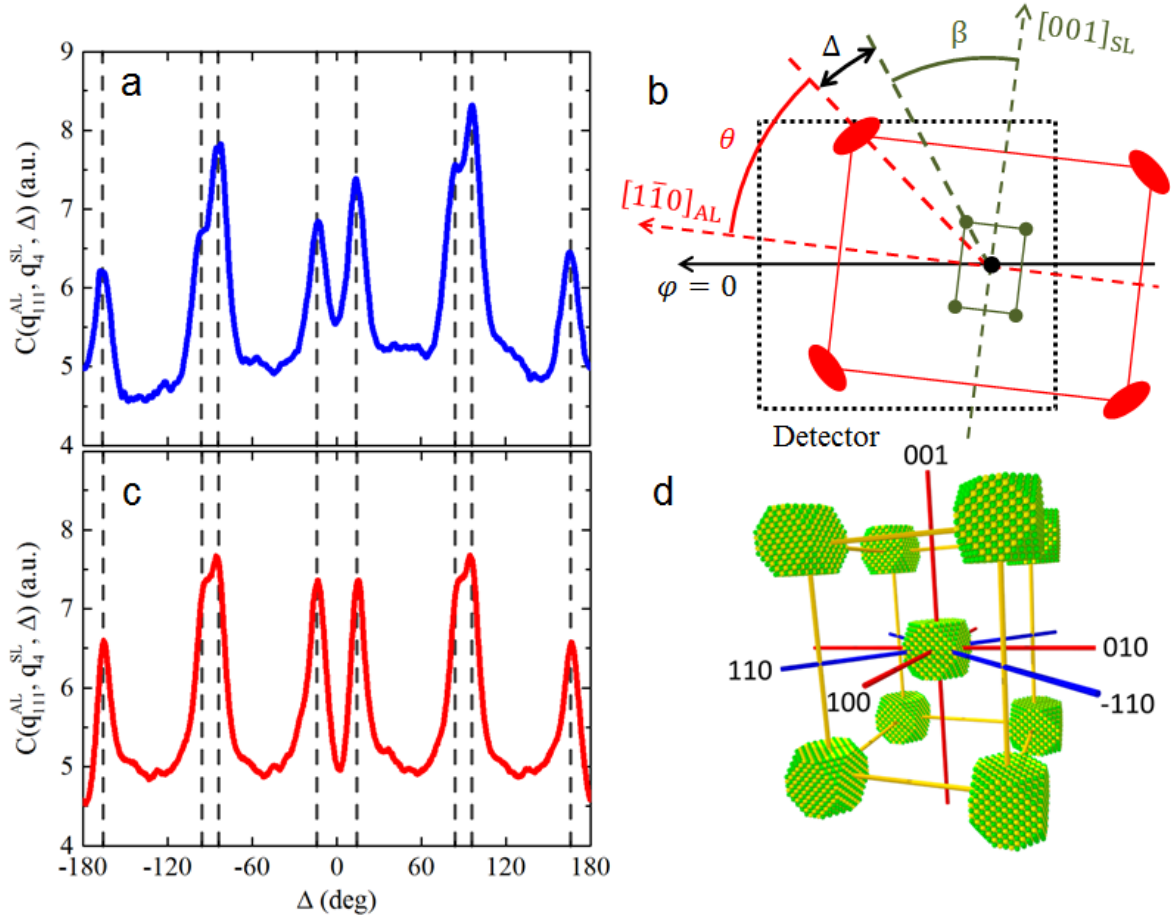


Figure D5 Angular correlations between AL and SL. **a)** Average CCF calculated from the experimental data. **b)** Schematic representation of AL and SL in reciprocal space. Red ellipsoids represent $\{111\}_{AL}$ reflections from the AL oriented in such a way that the $[110]_{AL}$ direction is perpendicular to the sample surface. The angle $\theta = \arctan(1/\sqrt{2}) \approx 35.26^\circ$ between $[1\bar{1}0]_{AL}$ and $[\bar{1}\bar{1}1]_{AL}$ directions is fixed for the rock-salt lattice of PbS. Green circles represent $\{112\}_{SL}$ reflections from the SL oriented in such a way that the $[110]_{SL}$ direction is perpendicular to the sample surface. The value of the angle β between $[001]_{SL}$ and $[\bar{1}\bar{1}2]_{SL}$ directions for the bct structure of the SL depends on the tetragonal distortion. To illustrate the meaning of Δ , the first angular correlation (for which $\Delta \approx 14^\circ$) is shown. The area of reciprocal space covered by the detector is marked by a dashed rectangle. **c)** Model CCF obtained assuming that the SL has tetragonal distortion $c/a = 1.22$. **d)** Schematic of the MC unit cell displaying the angular correlation between AL and SL; collinear axes are indicated in red ($\langle 100 \rangle$ directions) or blue ($\langle \bar{1}10 \rangle$ directions).

To determine the angular correlations and unit cell parameters within each domain quantitatively, we applied an XCCA approach (see Methods for XCCA details).^{229-232,241-245} This method is based on the evaluation of a two-point angular cross-correlation function (CCF) that can be calculated for each diffraction profile as^{229,230}

$$C(q_1, q_2, \Delta) = \langle I(q_1, \varphi) I(q_2, \varphi + \Delta) \rangle_\varphi. \quad (1)$$

Here, we determined the CCF $\langle C(q_{111}^{AL}, q_4^{SL}, \Delta) \rangle$ averaged over 412 diffraction patterns, for which scattering was observed both at q_{111}^{AL} and q_4^{SL} . These diffraction patterns correspond to sample positions where the $[110]_{AL}$ and $[110]_{SL}$ directions are

Kapitel D: Quantifying Angular Correlations between the Atomic Lattice and Superlattice of Nanocrystals Assembled with Directional Linking

perpendicular to the sample surface. In such a geometry, the full characterization of the sample's structure is possible by means of XCCA. The result of this analysis is shown in **Fig. D5a**. We observed eight correlation peaks at $\Delta = \pm 14^\circ, \pm 84^\circ, \pm 96^\circ, \pm 166^\circ$, representing the relative angles between q_{111}^{AL} and q_4^{SL} . In the following, we will show that the average CCF characterizes the structure of the MC, including the angular correlations between AL and SL. In the present case, the PbS AL has rock-salt structure, its preferred orientation is $[110]_{AL}$ perpendicular to the film's surface, and geometric analysis of typical diffraction patterns suggests a bcc or bct lattice for the SL with predominant $[110]_{SL}$ orientation parallel to the same orientation of the AL. The symmetric profile of the CCF with respect to $\Delta = 0^\circ$ also indicates collinearity of the $[001]_{SL}$ and $[001]_{AL}$ directions (see Methods for details). However, one can show that such two superimposed rock-salt and bcc lattices would be characterized by an average CCF with only six peaks at $\Delta = \pm 19.4^\circ, \pm 90^\circ, \pm 160.6^\circ$, inconsistent with the eight peaks observed in our experiment. In contrast, we found that the experimental CCF can be reproduced if one considers a bct structure with the unit cell parameters $a = b \neq c$. For a bct lattice, the smallest angle $2\beta = 2\arctan(c/a\sqrt{2})$ between two $[112]_{SL}$ directions is determined by the tetragonal distortion c/a and can be obtained by means of the CCF (see **Fig. D5b**). In this case, the CCF peaks appear at $\Delta = \pm(90^\circ \pm \theta \pm \beta)$, where $\theta = 35.3^\circ$ is the angle between the $[110]_{AL}$ and $[111]_{AL}$ directions of the rock-salt AL. Therefore, one can expect eight permutations for Δ in qualitative agreement with the CCF in **Fig. D5a**. This way, a comparison with our experimental CCF in **Fig. D5a** gave us value of $\beta \approx 40.7^\circ$ and correspondingly a tetragonal distortion with $c/a \approx 1.22$.

To verify these findings, we modelled a CCF under the assumption of a rock-salt AL and bct SL with $c/a = 1.22$ and the alignment as detailed in **Fig. D5b** (see Supplementary Materials for details of CCF modeling). The resulting model CCF shown in **Fig. D5c** is in excellent agreement with the experimental CCF (**Fig. D5a**) in terms of the positions and magnitudes of all eight peaks. We did not observe any additional broadening of the CCF peaks compared to the angular width of the diffraction peaks, which is further evidence of a strong angular correlation between the SL and AL. With respect to our main goal to elucidate the structure of the granular MC depicted in **Fig. D1**, we find that the combination of nano-diffraction and XCCA demonstrated here is particularly powerful for the characterization of MCs with different symmetries of the AL and SL. In such a case, an unambiguous determination of the angular correlation requires the analysis of many grains in different orientations, since the number of collinear axes shared between the SL and AL is much smaller than for MCs where AL and SL have the same symmetry. This is illustrated in **Fig. D5d** for the present case, which is directly derived from our XCCA, and features a total of five collinear axes shared between both lattices: all three $\langle 100 \rangle$ axes as well as the family of $\langle 110 \rangle$ -directions. Note that there is no collinearity along the $[011]$ direction or the family of $\langle 111 \rangle$ directions. The latter result is particularly noteworthy since the $\langle 111 \rangle_{SL}$

Kapitel D: Quantifying Angular Correlations between the Atomic Lattice and Superlattice of Nanocrystals Assembled with Directional Linking

direction is the nearest-neighbor distance in a body-centered structure, and one may intuitively have expected an iso-orientation, which is not observed. While some of these collinearities have been described before (e.g. along the $\langle 100 \rangle$ axes), a full description of all angular correlations like that given in **Fig. D5d** had remained elusive to date.^{100,176} We note that the origin of the often-observed tetragonal distortion in PbS MCs and the role of the NC orientation is subject to on-going discussions.^{2,100,168,176} Some of the debated arguments in this respect include organic fibrillation, balanced contributions of ligand-ligand interactions from $\{100\}$ - as well as $\{111\}$ -facets and kinetic arrest along the Bain path^{2,100,174} from an fcc to a bcc structure. Since most previous studies focused on identifying collinearities between the AL and SL at the beginning (fcc) and the end (bcc) of the Bain path, this work attempts to contribute to the discussion by elucidating the angular correlations in the pivotal intermediate state (with bct structure). The fact that the shorter cubic directions of the SL ("a") exhibit collinearity with the AL, and the longer cubic direction ("c") does not, supports the view that ligand-ligand interactions from specific facets of neighboring NCs are responsible for the tetragonal distortion.^{2,176}

We note that the present study could also, in principle, be conducted by TEM-based electron diffraction (ED). However, the conventional approach of correlating wide-angle ED (to image the AL) with the Fourier transform of the bright-field image of the same area (to image the SL) faces serious challenges in this respect as it is hampered by the loss of structural information in the out-of-plane direction, which is inherent to such a two-dimensional imaging technique. More suitable are correlated ED studies at vastly different camera lengths to image both, the AL and SL, by ED only. In combination with the cross-correlation analysis used here, that technique is in fact the electron-based analogue to the method presented by us, which is based on X-rays. Within this comparison, X-rays are advantageous in the analysis of rather thick samples (due to the relatively large absorption cross-section for electrons) as well as for in-situ measurements under ambient conditions or even different atmospheres for operando studies, since the method presented here does not require any reduced pressure.

We anticipate that the progressive exploration of synthetic MCs with increasing complexity, e.g., binary NC superlattices, nanorod assemblies, honeycomb lattices, *etc.* will benefit strongly from the present study. As we have demonstrated, a single experiment is sufficient to quantify the structure of the superlattice, its angular correlation with the atomic lattices, the average orientational disorder between atomic lattices and a meaningful statistical distribution of these parameters as well as the length scale of the domains and their boundaries. This should greatly facilitate the understanding of structure-property relationships in MCs.

Acknowledgment

We acknowledge support by E. Weckert. We thank T. Salditt for providing nano-focusing instrument (GINIX) support at P10 beamline. High-resolution TEM imaging (Fig. 1e) and the synthesis of TTFDA were performed as user projects at the Molecular Foundry, which was supported by the Office of Science, Office of Basic Energy Sciences, of the U.S. Department of Energy under Contract No. DE-AC02-05CH11231. We thank Mrs. Nadler for SEM measurements.

Supporting Information

Sample preparation

The two batches of PbS nanocrystals utilized in this study with diameters of 6.2 nm (for all X-ray experiments and the electron micrographs in **Figs. D1a-d**) and 10.7 nm (for the electron micrographs in **Figs. D1e-f**) were synthesized following Weidman *et al.*⁷⁵ Neutral tetrathiafulvalene dicarboxylic acid was synthesized, deprotonated to TTFDA and used as a directional linker during a solid/air assembly of PbS nanocrystals into superlattices similar to a previously described method.¹ The sample to be coated was deposited in a tilted vial with an angle of about 20° with respect to the bench surface. The substrate was submerged in a diluted nanoparticle suspension and the vessel opening was covered to slow down evaporation. After waiting for half a day, the solution had receded, covering the substrate with multi-layered nanocrystal assemblies. The sample was covered with a solution of TTFDA (1 mg/mL in acetonitrile) for 30 min for ligand exchange. After subtraction of the ligand solution, the ligand-exchanged films were carefully washed with excess acetonitrile in order to remove excess ligand. The film thickness was estimated by scanning electron microscopy using a tilted holder. Typical thicknesses of the prepared structures were in the range between 100 – 200 nm.

For electron microscopy, copper grids coated with a thin amorphous carbon film were applied as substrates. For X-ray experiments, we utilized 5 mm x 5mm Si frames with a 500 µm x 500 µm window consisting of a 50 nm thick Si₃N₄ membrane (PLANO) as substrates.

X-ray diffraction experiment

The X-ray diffraction experiment was conducted at the Coherence Beamline P10 of the PETRA III synchrotron source at DESY. The nanodiffraction endstation GINIX was used to focus an X-ray beam with energy $E = 13.8$ keV ($\lambda = 0.898$ Å) down to 400 x 400 nm² size with KB-mirrors.²⁴⁶ The depth of the X-ray focus was about 0.5 mm. The sample was positioned perpendicular to the incoming X-ray beam, and an area of 13.6 x 20 µm² was scanned to analyze the spatial variations of the samples' structure. Within this scanning region, 1785 diffraction patterns were collected on the 34 x 50 raster grid with a 400 nm step size in both directions. Each diffraction pattern was collected with an exposure time of 0.5 s to prevent radiation damage, which was confirmed by repeating the scanning procedure several times on the same position of the sample. A two-dimensional detector Pilatus 1M (981x1043 pixels of 172x172 µm² size) was positioned downstream at a distance of 46 cm from the sample and shifted approximately by 8 cm to the side (**Fig. D2**). In such geometry, we were able to detect the scattering signal from the SL as well as from PbS AL simultaneously. Only a part of reciprocal space in wide angle scattering was accessible with the detector. The detector resolution of SAXS was about 0.03 nm⁻¹ and in the region of WAXS – approximately 0.02 nm⁻¹. The measured signal was corrected for background scattering.

X-ray cross-correlation analysis

The CCFs $C(q_1, q_2, \Delta)$ were calculated according to the equation

$$C(q_1, q_2, \Delta) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} I(q_1, \varphi) I(q_2, \varphi + \Delta) d\varphi,$$

where $I(q, \varphi)$ is expressed in polar coordinates on the detector plane, q_1 and q_2 are two magnitudes of the momentum transfer vectors, φ is an angular coordinate around a diffraction ring, $-\pi < \Delta \leq \pi$ is an angular variable (**Fig. D2**). To obtain statistically meaningful data, CCFs were averaged over a large number of measured diffraction patterns

$$\langle C(q_1, q_2, \Delta) \rangle_M = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M C^i(q_1, q_2, \Delta).$$

Here index i enumerates diffraction patterns, M is total number of measured diffraction patterns and $\langle \dots \rangle_M$ denotes ensemble averaging.²³²

In the present work, the scattered signal in the WAXS region was limited by the detector size. In this case, one can still evaluate two-point CCF $C(q_1, q_2, \Delta)$ by applying a mask $W(q, \varphi)$, which is equal to unity in the regions where the scattering signal was measured and to zero outside of the detector. Using such a mask allows one to consider only a pair of points in the CCF that both lie within the detector area. In this case, the CCF should be evaluated as

$$C(q_1, q_2, \Delta) = \frac{\int_{-\pi}^{\pi} I(q_1, \varphi) W(q_1, \varphi) I(q_2, \varphi + \Delta) W(q_2, \varphi + \Delta) d\varphi}{\int_{-\pi}^{\pi} W(q_1, \varphi) W(q_2, \varphi + \Delta) d\varphi}.$$

In our work, the signal in the SAXS region was recorded by the detector completely, so $W(q_4^{SL}, \varphi) = 1$, except for the region shadowed by the beamstop holder, where $W(q_4^{SL}, \varphi) = 0$. In the WAXS region the mask $W(q_{111}^{AL}, \varphi)$ was set to zero outside the detector (for $\varphi \lesssim -45^\circ$ and $\varphi \gtrsim 45^\circ$) and in the region of detector gaps. For all other points, $W(q_{111}^{AL}, \varphi) = 1$.

Analysis of the angular averaged signal in SAXS region

In order to determine the structure of the SL we performed analysis of the angular averaged scattered signal in the SAXS region. After subtraction of a measured background from the diffraction data and integration over the azimuthal variable φ , we obtained a q -dependence of the SAXS signal $I(q)$, which is shown in **Fig. DS1a**. We observe four scattering peaks from the SL at $q_1^{SL} = 0.98 \text{ nm}^{-1}$, $q_2^{SL} = 1.08 \text{ nm}^{-1}$, $q_3^{SL} = 1.34 \text{ nm}^{-1}$ and $q_4^{SL} = 1.72 \text{ nm}^{-1}$. The first two peaks are not resolved completely, if the signal averaged over all measured diffraction patterns is considered. However, on individual diffraction profiles two peaks at q_1^{SL} and q_2^{SL} are well distinguished. We attribute these peaks to the $\{011\}$, $\{110\}$, $\{002\}$ and $\{112\}$ families of reflections of bcc lattice with tetragonal distortion. If we fix the value of the tetragonal distortion obtained from XCCA ($c/a \approx 1.22$), the best fitting of the diffraction peak positions was obtained for a bct structure with unit cell parameters

Kapitel D: Quantifying Angular Correlations between the Atomic Lattice and Superlattice of Nanocrystals Assembled with Directional Linking

$a = b = 7.9 \pm 0.4$ nm and $c = 9.7 \pm 0.4$ nm (for such a lattice $q_1^{SL} = 1.03$ nm⁻¹, $q_2^{SL} = 1.13$ nm⁻¹, $q_3^{SL} = 1.30$ nm⁻¹ and $q_4^{SL} = 1.72$ nm⁻¹)

Due to the inhomogeneity of the sample and imperfections of the SL, the determination of SL unit cell parameters becomes challenging. In **Fig. DS1b** the q -positions of the {011}, {110}, {002} and {112} reflections are shown as a function of the diffraction pattern number. It is clearly visible that these values fluctuate depending on the position on the sample, which means that the structure of the SL is slightly position-dependent. In **Figs. DS1(c-d)** two spatially resolved maps represent how the unit cell parameters a and c of the bct superlattice change depending on position on the sample. Within the domains marked in **Figs. DS1(c-d)** with white lines the values of the bct lattice parameters are $a = b = 8.1 \pm 0.4$ nm and $c = 9.5 \pm 0.3$ nm, that is in good agreement with values obtained from XCCA analysis.

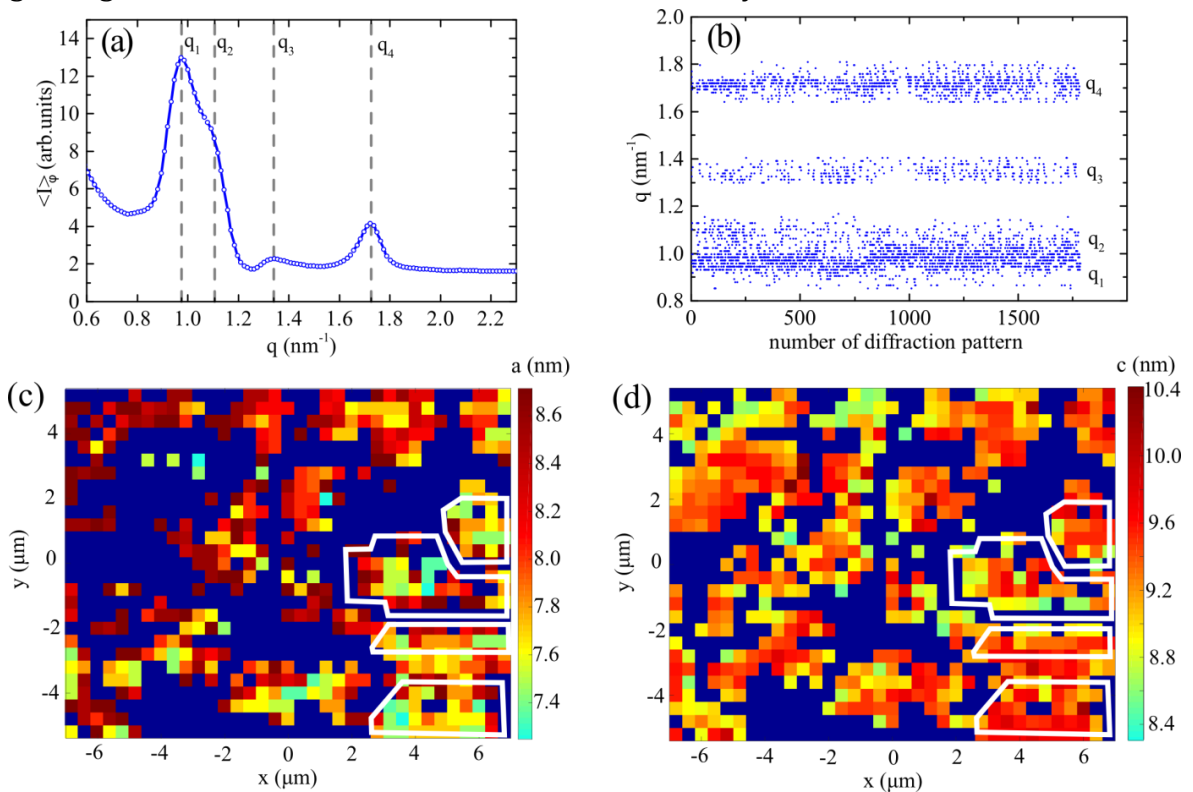


Figure DS1 a) The q -dependence of the angular averaged intensity $\langle I(q, \varphi) \rangle_\varphi$. **b)** q -position of the scattering peaks for different individual diffraction patterns. **c)-d)** Spatially resolved map of bct superlattice parameters a (**c**) and c (**d**). The domains (see **Fig. D4**) are shown with white lines.

Evaluation of angle 2β between two $\{112\}_{SL}$ peaks for the bct structure

The unit cell of the bct structure is based on three orthogonal vectors \mathbf{a} , \mathbf{b} and \mathbf{c} with moduli $|\mathbf{a}| = |\mathbf{b}| = a$ and $|\mathbf{c}| = c$ (see **Fig. DS2a**). Corresponding vectors of the reciprocal lattice are also orthogonal, so the Gram matrix for the reciprocal space is

$$G = \begin{pmatrix} 2\pi/a^2 & 0 & 0 \\ 0 & 2\pi/a^2 & 0 \\ 0 & 0 & 2\pi/c^2 \end{pmatrix}. \quad (1)$$

A diffraction pattern from a bct lattice oriented in such a way that the $[110]$ direction is parallel to the incident X-ray beam is shown in **Fig. DS2b**. The angle 2β between two Bragg peaks from $\{112\}$ reflections can be evaluated as

$$\cos 2\beta = \frac{u^T G v}{\sqrt{u^T G u} \sqrt{v^T G v}}, \quad (2)$$

where $u^T = (1 \ -1 \ 2)$ and $v^T = (-1 \ 1 \ 2)$ are the indexes of two reflections and T denotes transposition. Substituting the Gram matrix (1) into Eq. (2) and solving the obtained equation for the angle β yields

$$\tan \beta = \frac{c}{a\sqrt{2}}. \quad (3)$$

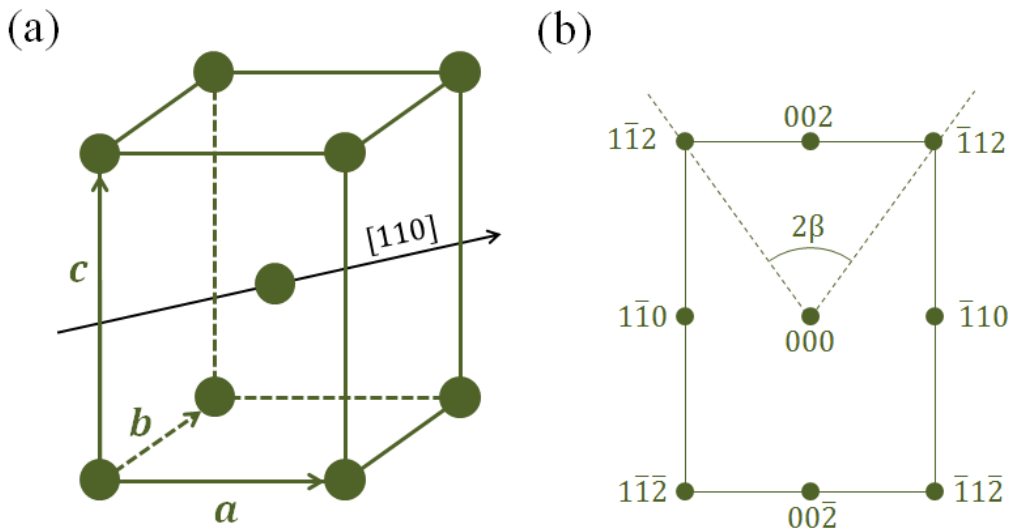


Figure DS2 a) Unit cell of the bct structure. **b)** Positions of the Bragg peaks from the bct structure if $[110]$ direction is parallel to the beam.

Spatially resolved map of misorientation between the superlattice and atomic lattice

At many positions on the sample, one can unambiguously determine both orientations of SL and AL (see spatially resolved maps in **Figs. D4a-b**). For these positions, we can directly calculate a mismatch between the angular orientation of SL and AL. Let us assume that the directions $[110]_{AL}$ and $[110]_{SL}$ coincide and they are perpendicular to the sample surface. In this case, both SL and AL can rotate around this axis. Thus, we can measure an angular mismatch ψ between SL and AL by considering an angle between $[001]_{AL}$ and $[001]_{SL}$ directions (or equivalent angle between $[1\bar{1}0]_{AL}$ and $[1\bar{1}0]_{SL}$ directions). In case of perfect alignment this angle is equal to zero, and it can be positive or negative depending on the direction in which PbS particles are rotated with respect to SL (see **Fig. DS3a**).

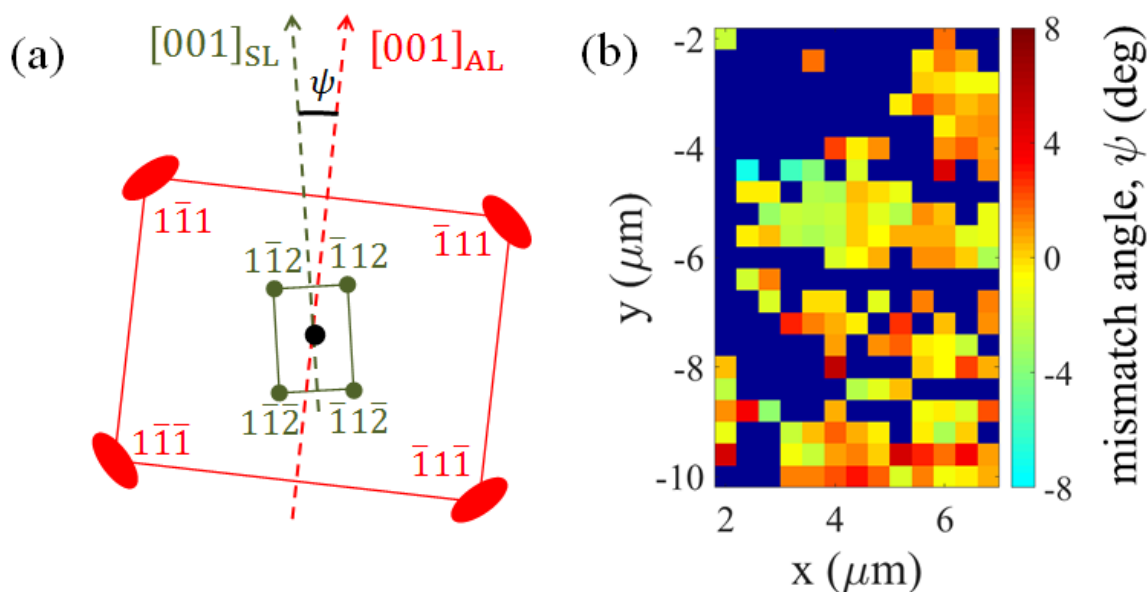


Figure DS3 a) Schematic representation of reciprocal space. Diffraction peaks from the AL are shown with red color, and diffraction peaks from the SL are shown with green color. A mismatch angle ψ between $[001]_{AL}$ and $[001]_{SL}$ directions represents misalignment between SL and AL. **b)** Spatially resolved map showing the angular mismatch between orientations of SL and AL. Dark blue regions correspond to points on the sample where orientation of the SL or AL, or both, could not be determined. Typically, the angular mismatch between SL and AL lies in the range from -2.5° to 2.5° .

The spatially resolved map of the mismatch angle ψ for some region of the sample is shown in **Fig. DS3b**. Different values of the angle are represented by different colors, and dark blue color corresponds to the regions, where the mismatch angle could not be obtained, due to absence of scattering signal or ambiguity in determination of SL or AL orientation. The mean value of the mismatch angle is equal to approximately 0.1° , which indicates that PbS nanoparticles can be rotated in any direction with respect to the SL (otherwise the mean value would significantly differ from zero). The standard deviation for the mismatch angle is about 2.5° , indicating that the PbS nanoparticles are aligned with respect to the SL and can only slightly be rotated around the preferred orientation within an angle of few degrees.

On the effect of orientational disorder between atomic lattices

If all atomic lattices were perfectly aligned with respect to each other, the PbS $[110]$ direction would be precisely parallel to the incident X-ray beam for all atomic lattices. In such a case, the Ewald sphere does not intersect with the PbS $\{111\}$ Bragg reflections, even upon taking into account the finite size of the PbS nanocrystals and the associated broadening of the Bragg peaks. In general, angular disorder of the AL relative to the SL should be characterized by two angles, $\Delta\Phi_{az}$ and $\Delta\Phi_{pol}$, which will cause broadening of the PbS $\{111\}$ reflections (see **Fig. DS4**). In our experiment $\Delta\Phi_{pol} \neq 0$, so significant intersection with the Ewald sphere is possible for most nanocrystals albeit the general $[110]$ orientation. This is why the $\{111\}$ Bragg peaks are indeed frequently observed by us (see **Fig. D3a-d**). Elongated shape of the

Kapitel D: Quantifying Angular Correlations between the Atomic Lattice and Superlattice of Nanocrystals Assembled with Directional Linking

diffraction peaks in azimuthal direction (see **Fig. D3e**) implies $\Delta\Phi_{az} \neq 0$. Since it is impossible to distinguish effects of these two angles by analysis of diffraction patterns only in transmission geometry, we assumed that $\Delta\Phi_{az} \approx \Delta\Phi_{pol} \approx \Delta\Phi$, that allows us to characterize the angular disorder by a single value $\Delta\Phi$.

To quantitatively characterize angular disorder we assumed that the width of the 111 AL diffraction peaks in radial direction is determined only by Sherrer broadening, and the width in azimuthal direction is determined by Sherrer broadening as well as angular disorder (see **Fig. D3 (e-g)**). Thus, the azimuthal profile of the Bragg peaks can be described as a convolution of its radial profile and orientational distribution function. Therefore one can write $(\Delta q_{az})^2 = (\Delta q_{rad})^2 + (\Delta q_{\Delta\Phi})^2$, where Δq_{az} and Δq_{rad} are FWHM of the diffraction peak in azimuthal and radial directions, respectively, and $\Delta q_{\Delta\Phi}$ is broadening of the diffraction peak in radial direction caused by orientational disorder. In this case, the value of $\Delta\Phi$ can be estimated as $\Delta\Phi = \Delta q_{\Delta\Phi}/q_{111}^{AL} \approx 10^\circ$.

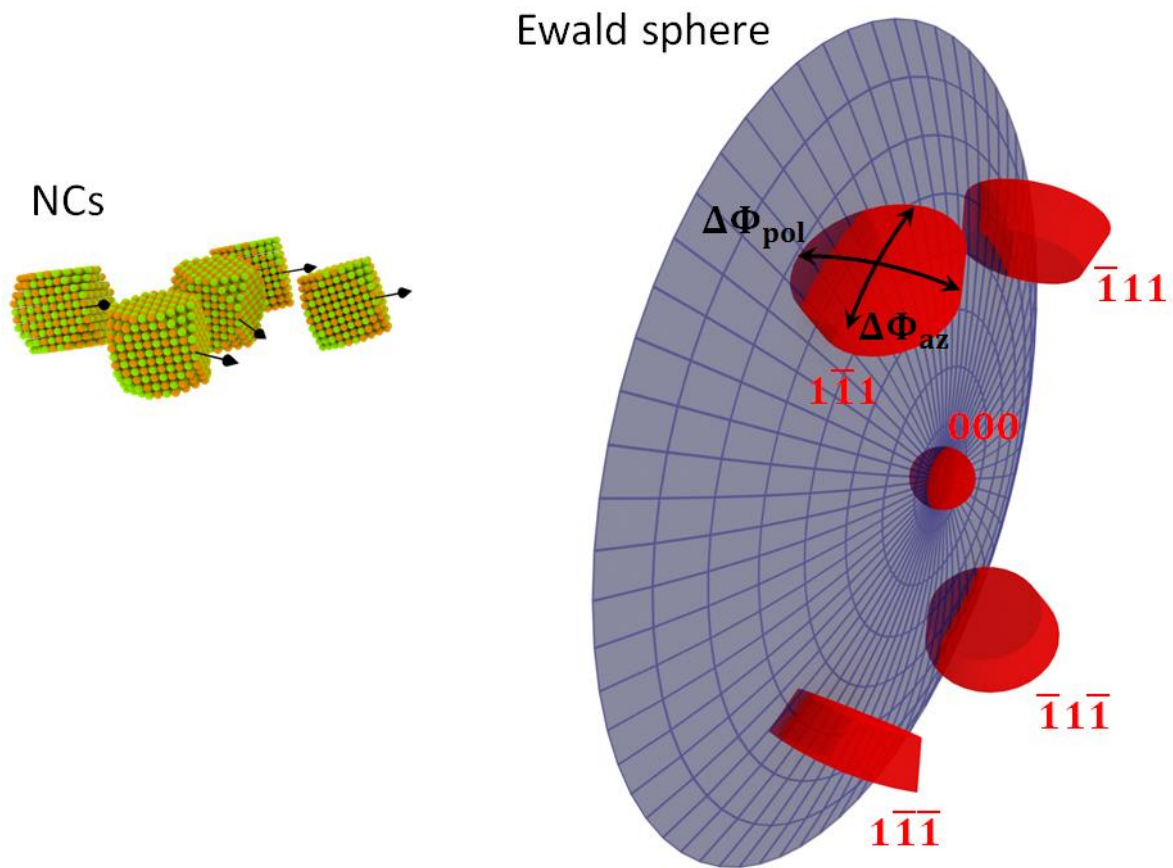


Figure DS4 Scheme of reciprocal space with the $\{111\}_{AL}$ reflection from PbS in case of orientational disorder in the atomic lattice. The Ewald sphere is shown in blue color, and Bragg peaks are depicted in red color. Bragg reflections $\{111\}_{AL}$ are broadened in two orthogonal directions due to orientational disorder $\Delta\Phi_{az}$ and $\Delta\Phi_{pol}$.

Evaluation of the model cross-correlation function

For a realistic model of the experimental conditions, it is not enough to take into account the size of the detector that limits the measured scattering signal in the WAXS region. One also has to consider the fact that the sample can be oriented differently with respect to the detector. Thus, an angle δ between the $[1\bar{1}0]_{AL}$ direction of the AL and direction $\varphi = 0$ is not necessarily equal to zero (see **Fig. D5b**). Moreover, this angle can vary from one diffraction pattern to another. Due to that we calculated the model CCF as an average over all possible values of angle δ

$$C_{model}(\Delta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_\delta^2}} \int_{-\pi}^{\pi} C(\Delta, \delta) \exp\left[-\frac{1}{2} \frac{(\delta - \delta_0)^2}{\sigma_\delta^2}\right] d\delta. \quad (4)$$

Here, we assume a normal distribution of the angle δ . The best fit with the experimental CCF was obtained for the standard deviation $\sigma_\delta = 0.15$ (8.6°) and mean $\delta_0 = 0.045$ (2.6°). A non-zero value of parameter δ_0 indicates that the sample was misaligned with respect to the detector. The CCF $C(\Delta, \delta)$ was obtained according to the following procedure

$$C(\Delta, \delta) = \frac{\int_{-\pi}^{\pi} I_{WAXS}(\varphi, \delta) W_{WAXS}(\varphi) I_{SAXS}(\varphi + \Delta, \delta) W_{SAXS}(\varphi + \Delta) d\varphi}{\int_{-\pi}^{\pi} W_{WAXS}(\varphi) W_{SAXS}(\varphi + \Delta) d\varphi}. \quad (5)$$

Here $W_{WAXS}(\varphi)$ and $W_{SAXS}(\varphi)$ are masks in the WAXS and SAXS regions, respectively. The intensity of the WAXS peaks is modeled by a sum of Lorentzian functions

$$I_{WAXS}(\varphi, \delta) = A_{WAXS} \sum_{i=1}^4 \frac{\gamma_{WAXS}^2}{(\varphi - \delta - \varphi_{WAXS}^i)^2 + \gamma_{WAXS}^2}, \quad (6)$$

where $A_{WAXS} = 2.3$ is a constant scaling factor, $\gamma_{WAXS} = 0.09$ (5.2°) is the half width at half maximum of a diffraction peak. If the coordinate system is introduced as shown in **Fig. D5b**, the angular positions of the 111_{AL} diffraction peaks in WAXS region are $\varphi_{WAXS}^i = \{-\pi + \theta, -\theta, \theta, \pi - \theta, \} \approx \{-144.74^\circ, -35.26^\circ, 35.26^\circ, 144.74^\circ\}$, where $\theta = \arctan\left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)$. The intensity from the bct structure along the $[110]$ zone axis, $I_{SAXS}(\varphi)$, was modelled in the same way as a sum of four Lorentzian peaks

$$I_{SAXS}(\varphi, \delta) = A_{SAXS} \sum_{i=1}^4 \frac{\gamma_{SAXS}^2}{(\varphi - \delta - \varphi_{SAXS}^i)^2 + \gamma_{SAXS}^2}, \quad (7)$$

where $A_{SAXS} = 17$, $\gamma_{SAXS} = 0.03$ (1.7°), $\varphi_{SAXS}^i = \{-\pi/2 - \beta, -\pi/2 + \beta, \pi/2 - \beta, \pi/2 + \beta\}$, and β is an adjustable parameter. To simulate experimental conditions, we also added a noise to $I_{WAXS}(\varphi, \delta)$ and $I_{SAXS}(\varphi, \delta)$, modelled as a uniformly distributed signal in the range from -2 to 2. Using the values indicated above for the angular positions of the diffraction peaks in Eqs. (6) and (7), we assumed that the SL and AL are perfectly aligned with respect to each other, i.e. $\psi = 0$. Fitting the positions of the model CCF peaks to the experimentally obtained values yields $\beta = 40.7^\circ$.

In the experiment, we were able to measure simultaneously the signal in the SAXS region for all azimuthal angles, however in the WAXS region we were restricted

Kapitel D: Quantifying Angular Correlations between the Atomic Lattice and Superlattice of Nanocrystals Assembled with Directional Linking

by the detector size and measured the scattering signal only in the angular range of approximately 90° azimuthally. To simulate the effect of finite detector size we used the following mask for the WAXS signal

$$W_{WAXS}(\varphi) = \begin{cases} 1, & -45^\circ < \varphi < 45^\circ \\ 0, & \text{otherwise} \end{cases}, \quad (8)$$

while $W_{SAXS}(\varphi) \equiv 1$ for $-180^\circ \leq \varphi < 180^\circ$. To represent the effect of the detector gaps, beamstop and shadow from the beamstop holder, we also set these points to zero in $W_{WAXS}(\varphi)$ and $W_{SAXS}(\varphi)$.

Kapitel E: Monitoring Self-Assembly and Ligand Exchange of PbS Nanocrystal Superlattices at the Liquid/Air Interface in Real Time

Santanu Maiti^{1,}, Alexander André^{2,*}, Rupak Banerjee³, Jan Hagenlocher¹, Oleg Konovalov⁴, Frank Schreiber^{1,5}, Marcus Scheele^{2,5}*

¹Institute of Applied Physics, University of Tübingen, Auf der Morgenstelle 10, 72076 Tübingen, Germany.

²Institute of Physical and Theoretical Chemistry, University of Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen, Germany.

³Department of Physics, Indian Institute of Technology Gandhinagar, Ahmedabad 382355, India.

⁴Beamline ID10B, European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Grenoble F-38043, France.

⁵Center for Light-Matter Interaction, Sensors & Analytics LISA+, University of Tübingen, Auf der Morgenstelle 15, 72076 Tübingen, Germany

* these authors contributed equally to the publication.

We investigate in situ the structural changes during selfassembly of PbS nanocrystals from colloidal solution into superlattices, solvent evaporation, and ligand exchange at the acetonitrile/air interface by grazing incidence small-angle X-ray scattering (GISAXS). We simulate and fit the diffraction peaks under the distorted wave Born approximation (DWBA) to determine the lattice parameters. We observe a continuous isotropic contraction of the superlattice in two different assembly steps, preserving the body-centered cubic lattice with an overall decrease in the lattice constants of 11 %. We argue that the first contraction period is due to a combination of solvent evaporation/annealing and capillary forces acting on the superlattice, whereas the second period is dominated by the effect of replacing oleic acid on the nanocrystal surface with the short and rigid cross-linker tetrathiafulvalene dicarboxylate. This work provides guidelines for optimized ligand exchange conditions and highlights the structural particularities arising from assembling NCs on liquid surfaces.

Introduction

Self-assembly of semiconductor nanocrystals (NCs) into ordered and conductive superlattices is anticipated to lead to coupled supercrystals, and even mini-band formation, with entirely new physical properties.^{53,182,212,247–251} Because as-synthesized NCs are usually poorly conductive due to their insulating ligand shell, exchange procedures with conductive ligands have been extensively investigated.^{4,36} Effective strategies include ligand exchange before, after or during self-assembly of NCs into ordered superlattices, which are typically characterized by X-ray scattering techniques.^{3,94,96,222,252} Performing such experiments in-situ allows elucidation of the complex structural evolution of the superlattice during assembly and ligand exchange, which is usually carried out on solid substrates or in suspended droplets.^{176,253–256} In-situ X-ray studies can also be carried out at the liquid surface, which requires the necessary infrastructure for tilting the X-ray beam rather than the substrate.^{257–264} Due to the strong capillary waves and forces operative at liquid surfaces, it has been suggested that self-assembly of NCs under these conditions may be mechanistically distinct from the superlattice formation during drying of thin liquid films on solids.^{265,266} In view of the growing importance of the liquid/air-interface method for the fabrication of conductive NC superlattices, elucidating the mechanistic particularities of this procedure is important for the rational design of NC superlattices with tailored electronic properties.

Results

Here, we study self-assembly of oleic acid (OA)-stabilized, 6.8 ± 0.2 nm PbS NCs at the acetonitrile/air interface followed by ligand exchange with the organic semiconductor (OSC) molecule tetrabutylammonium tetrathiafulvalenedicarboxylate ($[\text{TBA}]_2\text{TTFDA}$) in-situ and determine the structural evolution.¹ We arrive at three core conclusions: 1) The superlattice contracts isotropically during both processes by preserving the initial structure with an 11 % reduction in the lattice constant. 2) Roughly half of this shrinkage occurs during self-assembly due to interdigitation and/or vapor annealing, while the other half is due to exchange with the smaller OSC molecule. 3) The final interparticle spacing is precisely one molecular length of the bidentate TTFDA molecule, suggesting that it is acting as a rigid cross-linker between adjacent NCs. This is corroborated by the fact that the interparticle distance does not change upon transferring the superlattice from the liquid to a solid substrate, in contrast to previous reports operating with monovalent surface molecules.²⁶¹

Self-Assembly into Superlattices without Ligand Exchange:

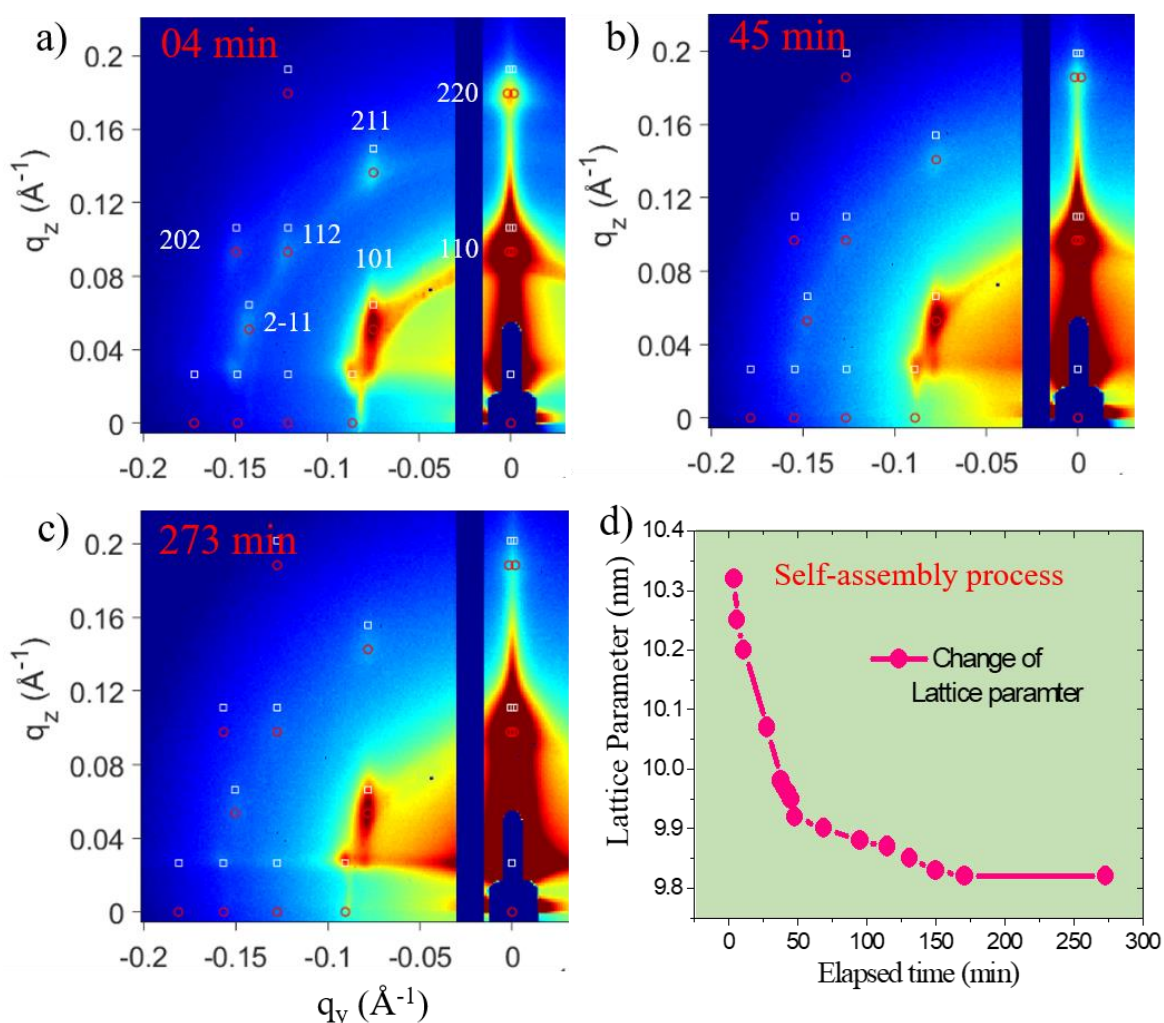


Figure E1 a-c) In situ GISAXS patterns monitoring the self-assembly without ligand exchange (the elapsed time is marked in red). Red circles (transmitted) and white boxes (reflected) denote simulated diffraction peaks of a bcc super-lattice with [110] orientation and $Im\bar{3}m$ SG symmetry. All GISAXS patterns at different times can be indexed with the same reflection planes as marked in **a)**. **d)** Temporal evolution of the bcc lattice constants.

While details are provided as Supporting Information, in brief, the self-assembly into superlattices was invoked by dispersing $\sim 200 \mu\text{L}$ of a 1:1 hexane:octane solution with a concentration of $3.3 \mu\text{M}$ of PbS NCs on top of acetonitrile with a surface area of 12 cm^2 . The NCs were capped with an OA-ligand shell of initially roughly 3 molecules/nm^2 . Typical in-situ GISAXS patterns for these unexchanged superlattices are presented in **Figures E1a-c**, simulated with the distorted wave Born approximation (DWBA) and fitted to extract the lattice parameters (**Table ES1**). We find that all of the GISAXS patterns fit well to a body-centered cubic (bcc) superlattice with ($Im\bar{3}m$) space group (SG) symmetry, an initial lattice constant of $a = (10.3 \pm 0.02) \text{ nm}$, and a [110] orientation normal to the substrate. As evident in **Figure E1d**, the lattice contracts from 10.3 to 9.9 nm during the first 45 min, followed by a very small ($\sim 0.1 \text{ nm}$) contraction during the remaining measurement time to result in a 5 % overall contraction of the superlattice.

Kapitel E: Monitoring Self-Assembly and Ligand Exchange of PbS Nanocrystal Superlattices at the Liquid/Air Interface in Real Time

We use here the DWBA to simulate the diffraction patterns because of the particular challenges inherent to interpreting GISAXS patterns as in grazing incidence the scattering intensity is affected by multiple scattering-reflection events.^{267,268} In contrast to the simpler Born approximation (BA), the DWBA method is based on first-order perturbation theory and treats structures like NCs, islands, and roughness as small perturbations to a potential landscape of the perfectly flat surface.^{89,269} In effect, the incident, reflected, and refracted waves interfere and give rise to an effective form factor, affecting each component of the momentum transfer in q-space and thus the resulting scattering pattern. To obtain this effective form factor, one needs to consider the electron density (ED) as well as the critical angle of the NC superstructures with respect to the substrates (liquid or solids), which ultimately determine the scattered pathways of X-rays with the varied refractive index of the system. We estimate these parameters from the X-ray reflectivity (XRR) profiles, obtained at different time intervals during the assembly processes (**Figures ES3 and ES5**), and incorporate them into the respective simulations.

Self-Assembly into Superlattices Followed by Ligand Exchange:

In-situ GISAXS measurements of NCs self-assembled on the liquid surface followed by ligand exchange with TTFDA are presented in **Figure E2**. After dispersing the NCs (-40 min) onto the acetonitrile surface, the NCs self-assemble during the first waiting period of 46 min with the same lattice constant and kinetics as those observed in **Figure E1d**. After injecting TTFDA, the representative GISAXS patterns obtained at +08, +153, and +188 min are shown in **Figures E2b-d** (and other intermediate time frames in **Figure ES4**). All patterns at seven different assembling times after ligand injection show a high resemblance to the previous in **Figures E1 and E2a**, indicating that neither the self-assembly nor the ligand exchange processes noticeably alters the symmetry of the superlattice. A lattice parameter of 9.6, 9.25 and 9.2 nm is observed at +08, +153 and +188 min of elapsed time after the ligand injection ($t=0$) and upon fitting of the corresponding patterns with bcc (SG: $Im\bar{3}m$) superlattice symmetry. The plot of the evaluated lattice parameters (**Table ES2**) as a function of elapsed measurement time before and after ligand injection is presented in **Figure E2e**, illustrating that the superlattice contracts significantly further than what we observed without ligand exchange.

Kapitel E: Monitoring Self-Assembly and Ligand Exchange of PbS Nanocrystal Superlattices at the Liquid/Air Interface in Real Time

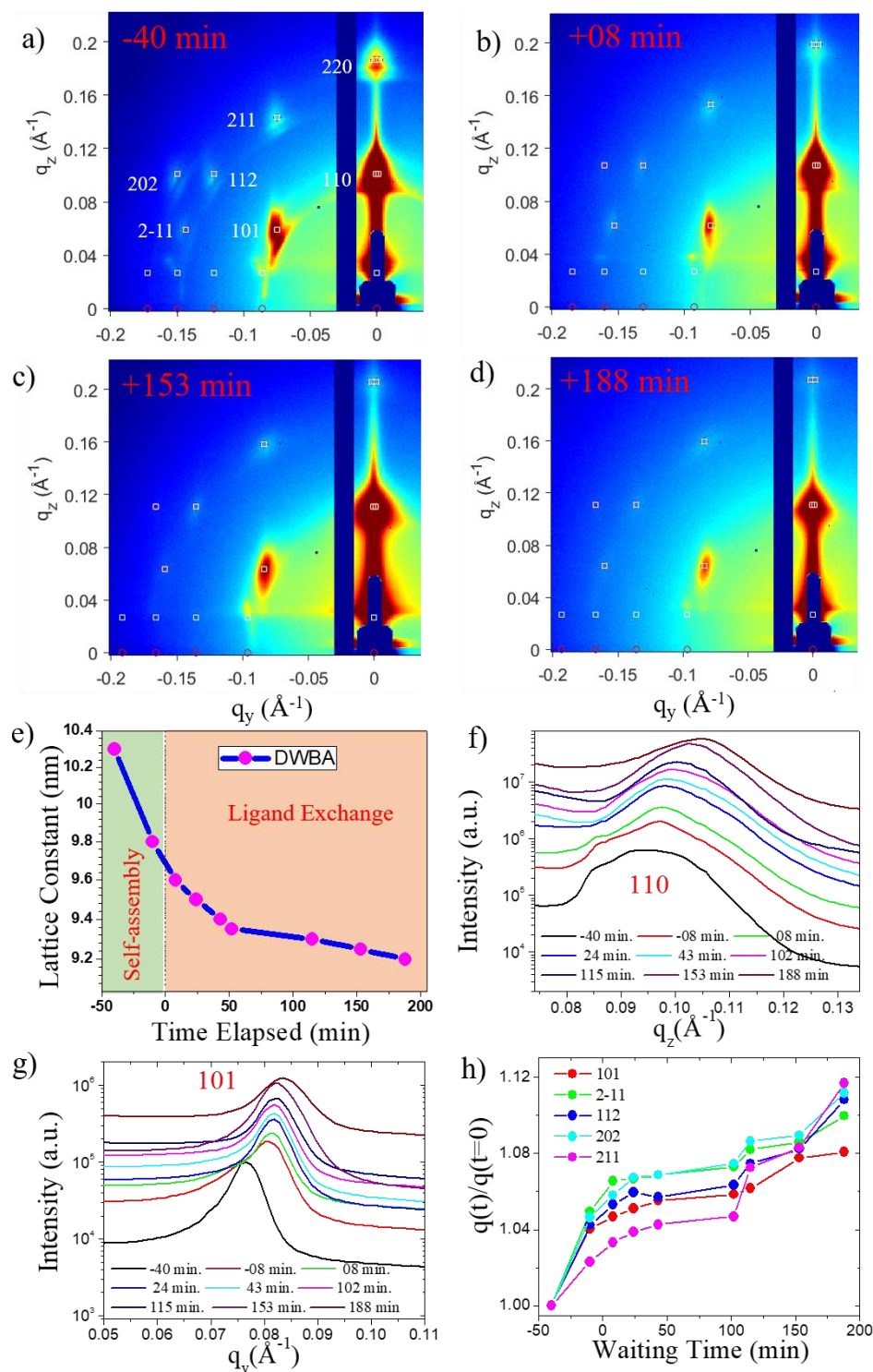


Figure E2 GISAXS patterns during the assembly process with elapsed times marked at the left corner of each image **a)** before and **b-d)** after ligand injection. White boxes (reflected) and red circles (transmitted) are the simulated diffraction patterns for a bcc superlattice with [110] orientation and $Im\bar{3}m$ SG symmetry. All patterns can be indexed with the same reflection planes as marked in **a)**. **e)** Temporal evolution of the bcc lattice constant. **f)** Out-of-plane line profiles along q_z through the (110) truncation rods (at $q_y = 0$) for GISAXS patterns obtained at nine different assembling/reaction times (-40, -08, +08, +24, +43, +102, +115, +153, +188 min). **g)** In-plane line profiles along q_y through the (101) truncation rods (at $q_z = 0.06 \text{\AA}^{-1}$) for GISAXS patterns obtained at nine different corresponding assembling times. Peak intensities have been scaled up for clarity. **h)** Temporal evolution of the normalized ($q(t)/q(t=0)$) q_y -values for all five reflections visible in the scattering pattern in **a)**.

Kapitel E: Monitoring Self-Assembly and Ligand Exchange of PbS Nanocrystal Superlattices at the Liquid/Air Interface in Real Time

To visualize the contraction of the unit cell as a function of assembling/reaction time, we present the line profiles of the two most prominent (110) and (101) reflections along the out-of-plane (q_z) and in-plane (q_y) directions of the bcc superlattice in **Figure E2f,g** respectively. Similar results are obtained for all other out-of-plane and in-plane reflections marked in **Figure E2a** (see **Figure ES6** in the SI unit for details). The relative shift of each peak position at higher q values with elapsed time clearly depicts the ongoing contraction. We attribute the additional 6% contraction in the lattice constant from 9.8 nm to 9.2 nm to the effect of exchanging the relatively large OA ligand with the shorter TTFDA molecules. We note that vibrational spectroscopy of the superlattice retrieved after the experiment suggests a near-complete ligand exchange based on the disappearance of the sp^3 C-H vibrations. To illustrate the isotropic nature of the unit cell contractions in the thick-layer, we plot the temporal evolution of the total momentum transfer $q(t)$ with respect to the initial $q(t=0)$ for five different diffraction peaks in **Figure E2h**. We find practically identical behavior for all five peaks, which again confirms the continuous contraction of the unit cell during self-assembly and ligand exchange.

We now compare the results of our work with other in-situ studies of the self-assembly of NCs on liquid surfaces. Geuchis *et al.* observed a structural transformation from quasi hexagonal close-packed into square superlattices during self-assembly on ethylene glycol.²⁵⁷ This was attributed to necking and partial fusion of the NCs during solvent evaporation. However, while ethylene glycol is well-known to induce ligand stripping from NC surfaces, acetonitrile (applied in the present work) has been shown to leave lead chalcogenide surfaces largely intact.²⁷⁰ van der Stam *et al.* reported on oleylamine (Olm)-capped ZnS NCs assembled into superlattices on ethylene glycol in the presence of OA.²⁶¹ The authors found an in-plane contraction by 1.8 nm without adding OA and 1.5 nm in the presence of OA. This was attributed to the interdigitization/buckling of surface ligands during solvent evaporation. We note again that acetonitrile reportedly removes much fewer ligands from the PbS surface, which may explain why the contraction during drying in our work is significantly smaller.²⁷⁰ In addition, a possible buckling in the structure would likely manifest in a change of the in-plane scattering truncation rod into an “arc” shape, which we do not observe here.²⁷¹

In contrast, we briefly discuss a few alternative explanations, which we deem more likely to be held responsible for the observed contractions during self-assembly and solvent evaporation on the liquid surface without ligand exchange (**Figure E1** and the period from -40 to 0 min in **Figure E2**). We argue that this contraction is due to continuous interdigitization of OA ligands during evaporation of the solvent and/or simultaneous self-vapor-annealing as the cell was mostly closed throughout the experiment.^{100,272} The volatile carrier solvent (1:1 hexane/octane) of the NCs evaporates over ~46 min and fills the closed chamber with vapor. The drop of intensity in the scattering pattern in **Figure E1b** is supporting evidence for this scenario. As the NCs are partially immersed into the liquid, one also has to consider immersion-induced effects.^{273–275} Thermal fluctuation forces (capillary waves)^{265,274} are always present at

Kapitel E: Monitoring Self-Assembly and Ligand Exchange of PbS Nanocrystal Superlattices at the Liquid/Air Interface in Real Time

liquid surface along with capillary forces, which are foremost the result of NCs immersing into the acetonitrile phase, inducing the assembly to conserve the structural symmetry.^{275,276} In this regard, it is worth noting that the ligand-stabilized NCs may have also other important parameters because of their complex surfaces, different facets with varying ligand densities and binding motifs.³⁵ Such surface parameters or anisotropy may also lead to the formation of multipoles at the liquid/air/NC interface and additional interparticle attractive forces.^{266,277}

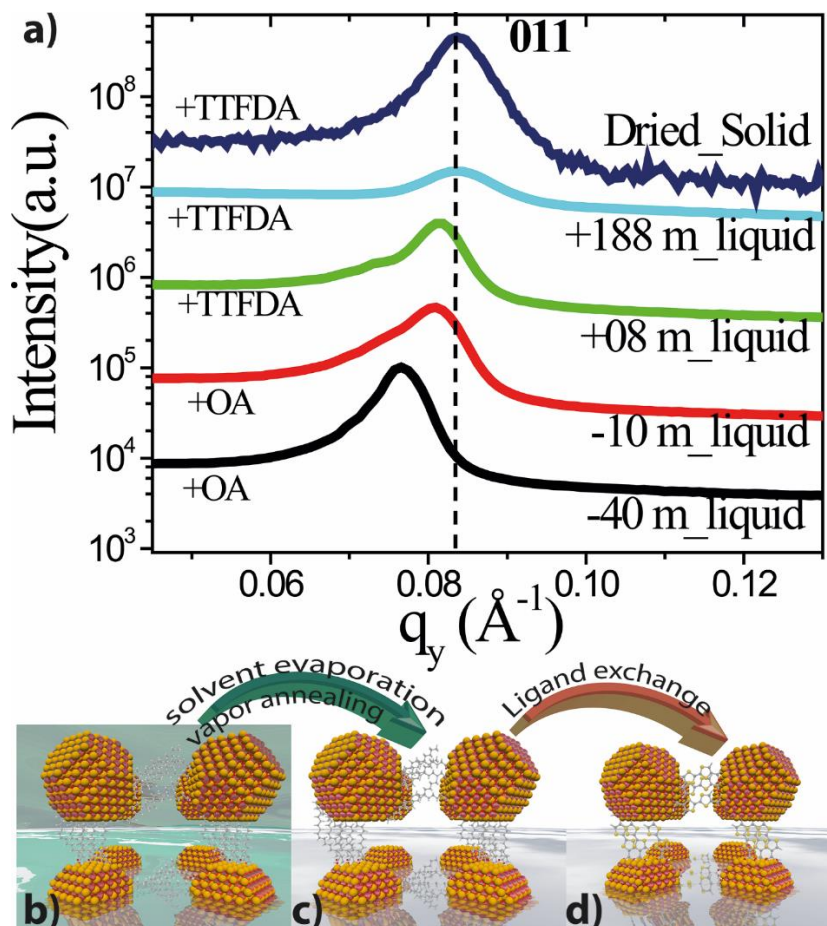


Figure E3 a) Comparison of the temporal evolution of the superlattice during contraction period 1 (“+8 min”), period 2 (“+188 min”) and after retrieval and drying of the NC superlattice (“dried”) along the in-plane direction (resembled by q_y of the (011) reflection). c-e) Idealized schematics of the proposed sequential contraction of the PbS superlattice upon drying on an acetonitrile surface and ligand exchange with TTFDA. **b)** In the beginning of the experiment, OA-capped PbS NCs begin to form a superlattice with bcc structure, while the solvent (indicated by the green color) has not completely dried. **c)** In contraction period 1, complete drying of the NCs on the acetonitrile liquid leads to a lateral contraction of the superlattice. At this point, the NCs are still capped with OA, acting as flexible spacers. **d)** In contraction period 2, OA is replaced by TTFDA, triggering further contraction of the superlattice.

In continuation of comparing the present work with the results by van der Stam et al., we now discuss the origin of the additional contraction observed after initiating ligand exchange with TTFDA (the period starting at “0 min” in **Figure E2**). TTFDA is a fully conjugated molecule with an sp^2 -hybridized carbon backbone in contrast to OA or Olm, which are mostly sp^3 -hybridized and flexible. In addition, only TTFDA with anchoring

Kapitel E: Monitoring Self-Assembly and Ligand Exchange of PbS Nanocrystal Superlattices at the Liquid/Air Interface in Real Time

groups on both sides of the molecule is capable of cross-linking adjacent NCs. Therefore, TTFDA-capped NCs are likely to exhibit some structural rigidity in the ligand shell and cannot easily undergo further structural changes once the interparticle distance is on the order of one TTFDA molecule (1.1 nm). In view of the NC diameter of 6.8 ± 0.2 nm and an extracted interparticle distance (given by the half-diagonal of the bcc cell) of 7.9 nm for the fully exchanged NC superstructure (**Figure E2e**), we find that this limit may indeed be reached here (1.1 nm). We sought to test this hypothesis by recovering the ligand-exchanged superlattice from the liquid surface and drying it on a solid support. A comparison of the in-plane line profiles through the (011) lattice planes of the corresponding GISAXS patterns in **Figure E3a** reveal no change before and after this transfer. This is in contrast to the results of a similar experiment performed by van der Stam et al. with the monodentate molecules OA and Olm.²⁶¹ We take this as evidence that the seemingly reversible superlattice contraction at the liquid/air interface can be “locked-in” by cross-linking adjacent NCs with a rigid, bidentate molecule like TTFDA.

Our complete view of the sequential isotropic contraction of a 3D superlattice on the liquid surface in this work is schematically depicted in **Figure E3b-d**. Particularly noteworthy is that the bcc symmetry of the NCs superlattice is conserved throughout the self-assembly processes, undergoing different physical/chemical effects with elapsed time. The first 5 % contraction before ligand exchange is mainly due to solvent evaporation/annealing and the effect of capillary forces (from **b**) to **c**). Ligand exchange with TTFDA (from **c**) to **d**) invokes an additional 6 % contraction due to near-complete exchange and the shorter molecular length of TTFDA compared to that of OA.

Summary

In summary, we have investigated the self-assembly of PbS NCs into multilayered superlattices at the acetonitrile/air interface in real-time by grazing incidence small-angle X-ray scattering. We used the bidentate cross-linker tetrathiafulvalene dicarboxylate to exchange the native OA surface ligands and monitored the structural changes to the superlattices in situ. We arrive at three core findings: 1) The superlattice contracts isotropically during solvent evaporation and ligand exchange by preserving the initial structure with an 11 % decreased lattice constant. 2) Roughly half of this decrease occurs during self-assembly due to interdigitation and/or vapor annealing, while the other half is due to exchange with the smaller cross-linker. 3) The final interparticle spacing is precisely one molecular length of the bidentate TTFDA molecule, suggesting that it rigidly connects adjacent NCs. Our work is intended to help improve the structural coherence in NC superlattices and provide guidelines for optimized ligand exchange conditions and highlights the structural differences arising from assembling NCs on liquid surfaces.

Experimental Section

For details on the synthesis of nanocrystals and ligands as well as the in- and ex-situ scattering experiments, the reader is referred to the SI unit.

Acknowledgements

This work was supported by the DFG under Grants SCHE1905/3, SCHE1905/4 and SCHR700/25. We thank the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Grenoble, France, for enabling X-ray diffraction experiments at beamline ID10. The synthesis of TTFDA was performed as a user project at the Molecular Foundry, which was supported by the Office of Science, Office of Basic Energy Sciences, of the U.S. Department of Energy under Contract No. DE-AC02-05CH11231. R. B. would like to thank the Department of Science and Technology, India (SR/NM/Z-07/2015) for the financial support and Jawaharlal Nehru Centre for Advanced Scientific Research (JNCASR) for managing the project. We also thank Mrs. Elke Nadler, Institute of Physical and Theoretical Chemistry, University of Tübingen, for performing SEM/STEM measurements using a Hitachi SU 8030 SEM which was funded by the DFG under Contract INST 37/829-1 FUGG, partially.

Supporting Information

Table of Contents

1. Supplementary Figures
2. Supplementary Tables
3. Experimental Procedures
 - a. Synthesis of PbS nanocrystals
 - b. Synthesis of tetrabutylammonium tetrathiafulvalene-dicarboxylate ([TBA]₂TTFDA)
 - c. Design of the reaction chamber utilized during in-situ X-ray scattering
 - d. Procedure for preparing nanocrystal thin films on the liquid/air interface
 - e. In-situ Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering (GISAXS)
 - f. Ex-situ GISAXS measurements of the ligand-exchanged superlattices
4. Further material Characterization
 - a. Transmission electron micrograph and vis-IR absorption spectrum of PbS nanocrystals
 - b. Atomic force micrograph of the ligand-exchange nanocrystal superlattice

1. Supplementary Figures

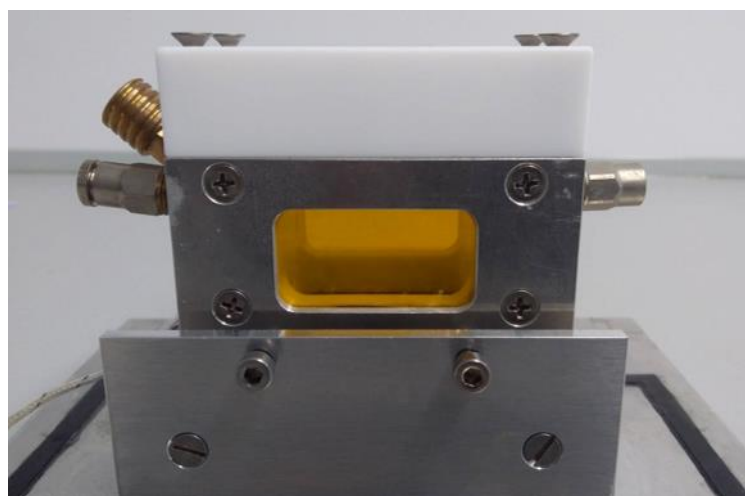


Figure ES1 Photograph of the Teflon cell used for the in-situ experiment.

Kapitel E: Monitoring Self-Assembly and Ligand Exchange of PbS Nanocrystal Superlattices at the Liquid/Air Interface in Real Time

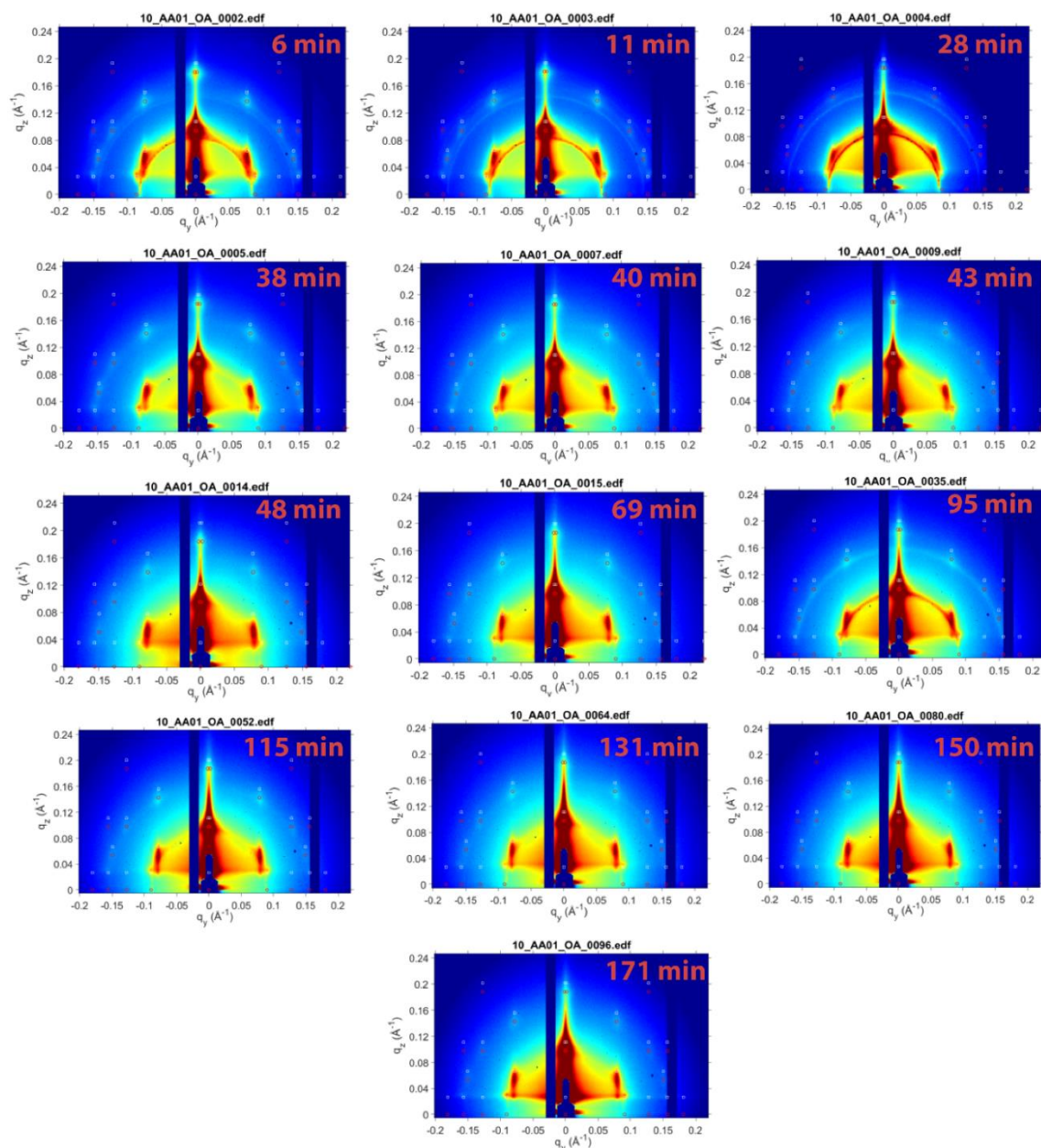


Figure ES2 a-e) GISAXS patterns from the self-assembly without ligand exchange at different intermediate times marked at the right corner of each images. The white and red spots are the simulated diffraction peak position of bcc superlattice considering DWBA method.

Kapitel E: Monitoring Self-Assembly and Ligand Exchange of PbS Nanocrystal Superlattices at the Liquid/Air Interface in Real Time

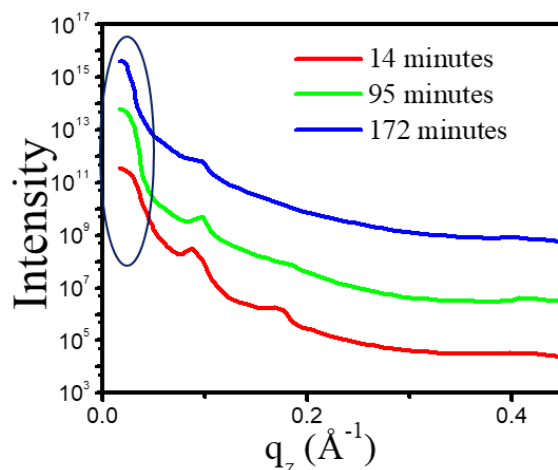


Figure ES3 Temporal evolution of the XRR profile during the self-assembly process with elapsed time marked at the right corner of each images. The critical angles are estimated from the total reflection edge shown in the elliptical marking at different time interval of self-assembly.

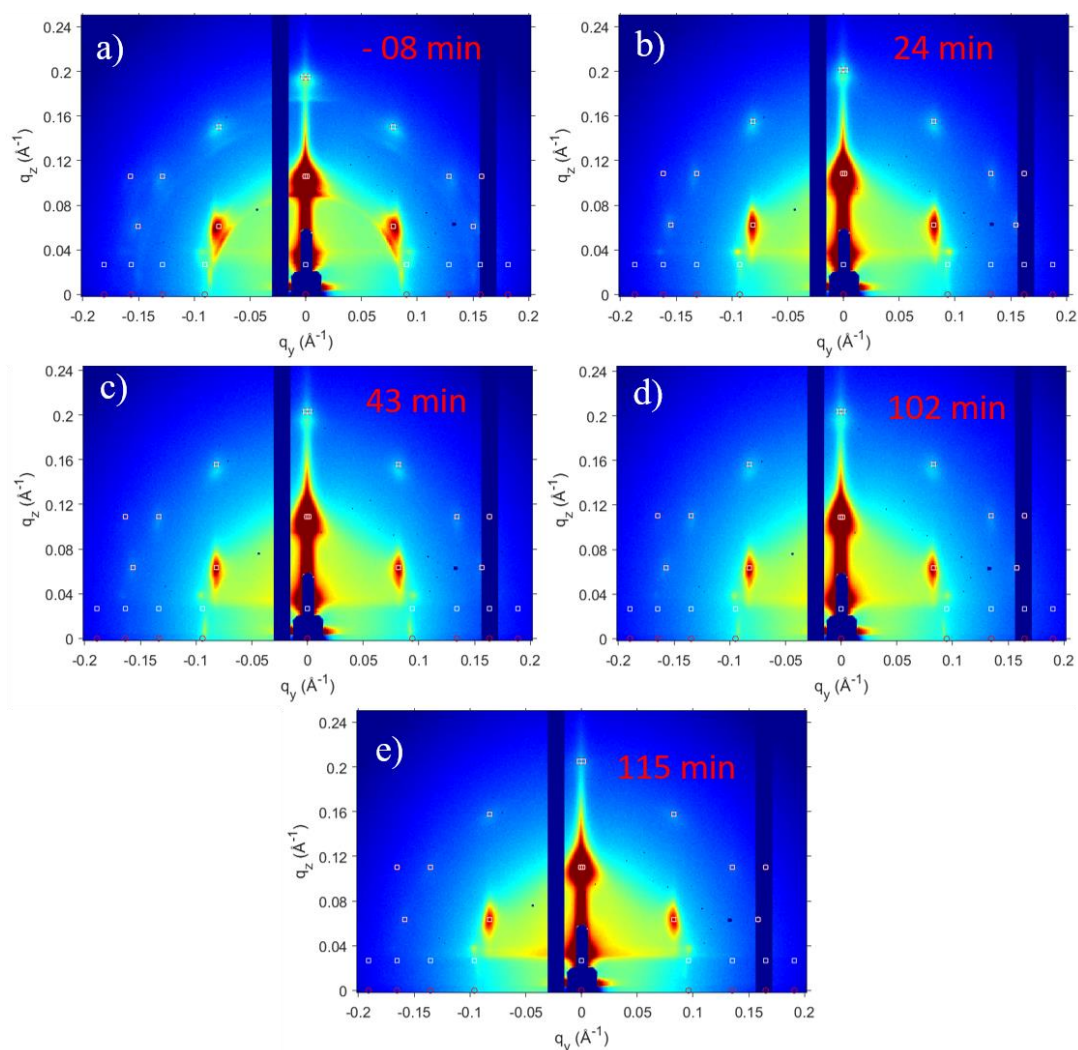


Figure ES4 a-e) GISAXS patterns from the self-assembly during ligand exchange process at different intermediate times marked at the right corner of each images. The white and red spots are the simulated diffraction peak position of bcc superlattice considering DWBA method.

Kapitel E: Monitoring Self-Assembly and Ligand Exchange of PbS Nanocrystal Superlattices at the Liquid/Air Interface in Real Time

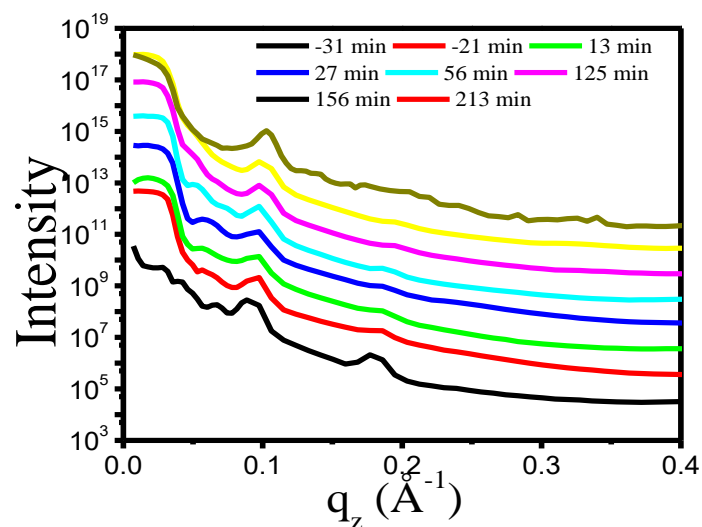
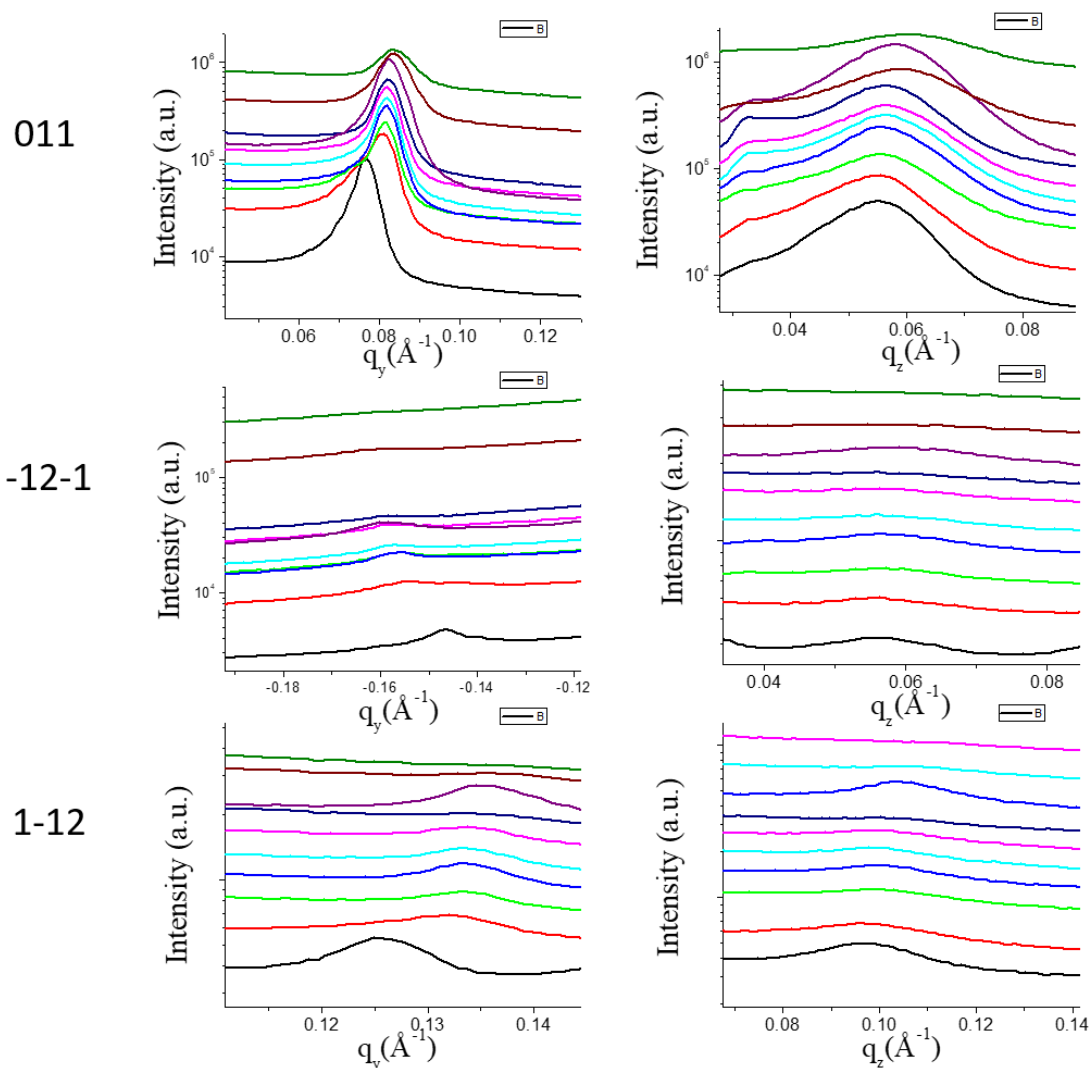


Figure ES5 Temporal evolution of the XRR profile during the self-assembly followed by ligand exchange process with elapsed time.



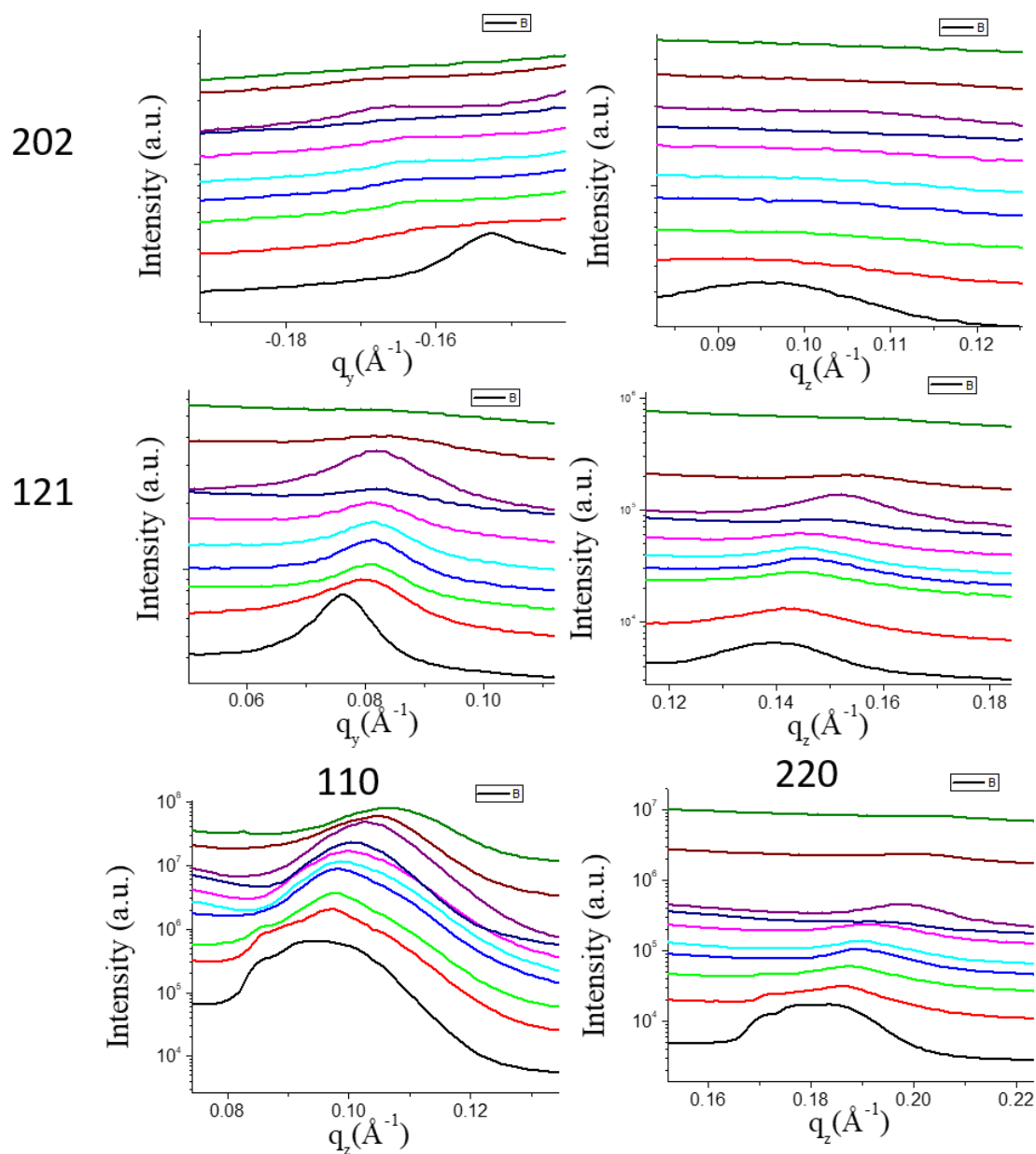


Figure ES6 Complete analysis of all reflections displayed in Figure E2a in the main body of the manuscript, and at 10 different times (see legend) during the experiment. Each row contains the in-plane (center) and out-of-plane (right) line-cuts of the reflection indicated on the left. The last two reflections are oriented normal to the substrate and do not exhibit in-plane scattering.

2. Supplementary Tables

Table ES1 Self-assembly of 6.8 nm NPs

Waiting time (min)	Image No	Incident Angle (deg)	Critical Angle (deg)	a = b = c (Å)	$\alpha = \beta = \gamma$	SG Symmetry
4	01	0.15	0.14	103.2 ± 0.2	90	Im-3m
6	02	0.15	0.14	102.5 ± 0.2	90	Im-3m
11	03	0.15	0.14	102 ± 0.2	90	Im-3m
28	04	0.15	0.14	101 ± 0.2	90	Im-3m
38	05	0.15	0.14	99.8 ± 0.2	90	Im-3m
40	07	0.15	0.14	99.7 ± 0.2	90	Im-3m
43	09	0.15	0.14	99.6 ± 0.2	90	Im-3m
45	11	0.15	0.14	99.5 ± 0.2	90	Im-3m
48	14	0.20	0.14	99 ± 0.2	90	Im-3m
69	15	0.15	0.14	99 ± 0.2	90	Im-3m
95	35	0.15	0.14	98.8 ± 0.2	90	Im-3m
115	52	0.15	0.14	98.7 ± 0.2	90	Im-3m
131	64	0.15	0.14	98.5 ± 0.2	90	Im-3m
150	80	0.15	0.14	98.2 ± 0.2	90	Im-3m
171	96	0.15	0.14	98.2 ± 0.2	90	Im-3m
273	114	0.15	0.14	98.2 ± 0.2	90	Im-3m

Table ES2 Self-assembly followed by ligand exchange of 6.8 nm NPs

Waiting time (min)	Image No	Incident Angle (deg)	Critical Angle (deg)	a = b = c (Å)	$\alpha = \beta = \gamma$	SG Symmetry
-40	01	0.15	0.17	103 ± 0.2	90	Im-3m
-08	03	0.15	0.17	98 ± 0.2	90	Im-3m
+08	06	0.15	0.17	96 ± 0.2	90	Im-3m
+24	08	0.15	0.17	95 ± 0.2	90	Im-3m
+43	10	0.15	0.17	94 ± 0.2	90	Im-3m
+102	12	0.15	0.17	93.5 ± 0.2	90	Im-3m
+115	19	0.15	0.17	93 ± 0.2	90	Im-3m
+153	25	0.15	0.17	92.5 ± 0.2	90	Im-3m
+188	29	0.15	0.17	92 ± 0.2	90	Im-3m

3. Experimental Procedures

a. Particle synthesis

PbS nanocrystals capped with Oleic acid are prepared following the procedure as described by Weidman et al.⁷⁵ The particles are precipitated by adding ethanol (99.5 %, extra dry, nitrogen flushed, Acros Organics) and centrifuged for 5 min at 4000 rpm. The liquid phase is discarded and the particle redispersed in hexane. This washing procedure is repeated for 2 more times and the particles are finally stored in hexane in a nitrogen filled glove-box. The 10 particle size of 6.8 nm and the size distribution are assessed via UV-Vis spectroscopy.⁷⁶ The typical density of oleic acid molecules on the surface is ~ 3 molecules / nm².^{105,270}

b. [TBA]₂TTFDA preparation

The neutral dicarboxy-tetrathiafulvalene is prepared according to a previously reported method and then deprotonated as described in our previous work.^{1,78} To this end 1.0 g (3.4 mmol) of TTFDA are suspended in 30 mL of dry methanol. After adding 6.8 mL (6.8 mmol) of a 1.0 M solution of tetrabutyl ammonium (TBA) in methanol, the reaction mixture is stirred at room temperature for 2h. The only partially deprotonated TTFDA salts are filtered off and the filtrate is reduced to 3 mL. After adding 100 mL of ethyl ether, an oily precipitate forms. The precipitate is washed with ethyl ether to yield 1.77 g (67 % yield) of [TBA]₂TTFDA as an orange-yellow solid. The chemical Structure of deprotonated TTFDA is shown in **Figure ES7**.

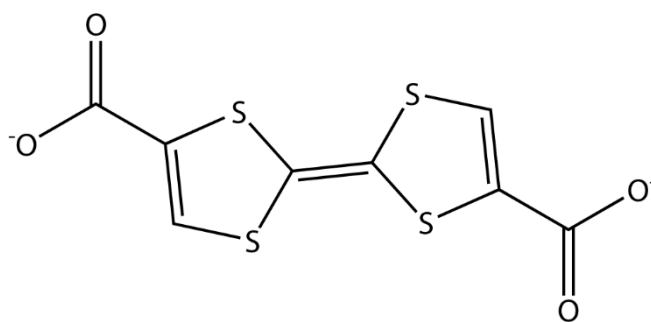


Figure ES7 Chemical structure of deprotonated TTFDA.

c. Reaction chamber design and properties

The nanocrystal films are prepared at the liquid/air interface with a procedure based on the work of Dong et al. and modified according to our previous work on Cu-tetraaminophthalocyanine functionalized films.^{3,96} The main difference is the cell geometry, which we needed to change in order to fit the requirements of the scattering experiment (refer photograph of the cell in **Figure ES1**). To that end, we designed the reaction chamber with two kapton windows enabling the synchrotron radiation to pass through the chamber. The cell is built out of Teflon and can be sealed in order to minimize solvent evaporation. The trough for the liquid phase has a dimension of

Kapitel E: Monitoring Self-Assembly and Ligand Exchange of PbS Nanocrystal Superlattices at the Liquid/Air Interface in Real Time

40 mm perpendicular and 30 mm parallel to the beam direction. Preliminary measurements on a pure acetonitrile surface with the experiment's configuration showed very small effect of surface curvature due to formation of a meniscus.

We performed several initial calibration measurements of the liquid filled cell in a laboratory reflectometer (GE inspection technologies, Germany) at horizontal geometry. To check the flatness of the liquid surface in the cell, we have collected reflectivity data from a water (**Figure ES8 left**) and an acetonitrile surface (**Figure ES8 right**). The obtained critical angles for water and acetonitrile are at 0.15° and 0.133° respectively, which are an exact match with the theoretical values. The XRR data were fitted with their respective electron densities and root mean square (rms) roughness of 3 and 4 Å respectively. The height variation of the surface due to acetonitrile evaporation (**Figure ES9 left**) as well as during 100 μL injection of acetonitrile into the cell (**Figure ES9 right**) were calibrated in the laboratory source (CuK α , Xeuss 2.0, Xenocs). Knowing the evaporation rate and the volume dependent height change allows for easy height compensation during the experiment. After injection of $\sim 150 \mu\text{L}$ of ligand solution in DMSO, we moved the cell downwards to keep the surface height at the initial level. Equal-spacing between two consecutive half-cut positions proves low curvature for acetonitrile (**Figure ES9 right**). During the 3 hours of measurement the surface height was kept constant by injecting an acetonitrile/DMSO mixture at certain intervals of time.

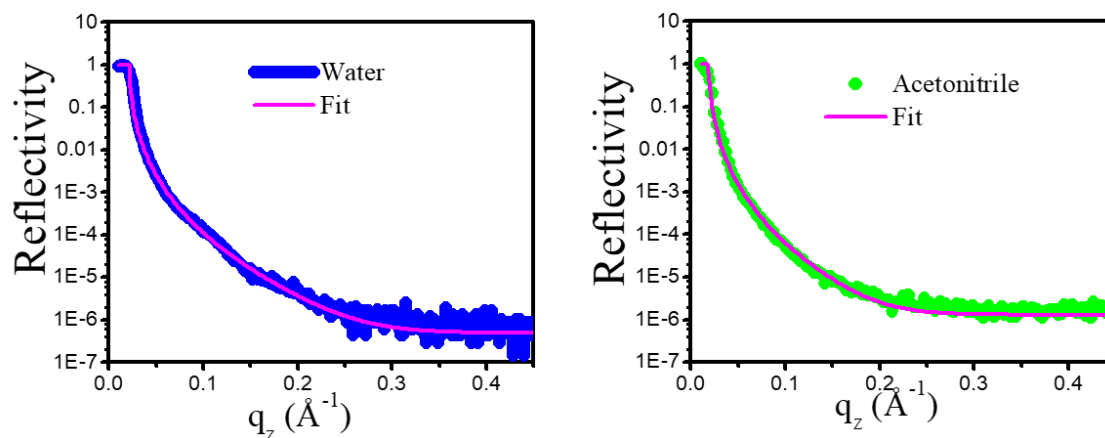


Figure ES8 XRR data from water (left) and acetonitrile (right) surface inside the reaction chamber

Kapitel E: Monitoring Self-Assembly and Ligand Exchange of PbS Nanocrystal Superlattices at the Liquid/Air Interface in Real Time

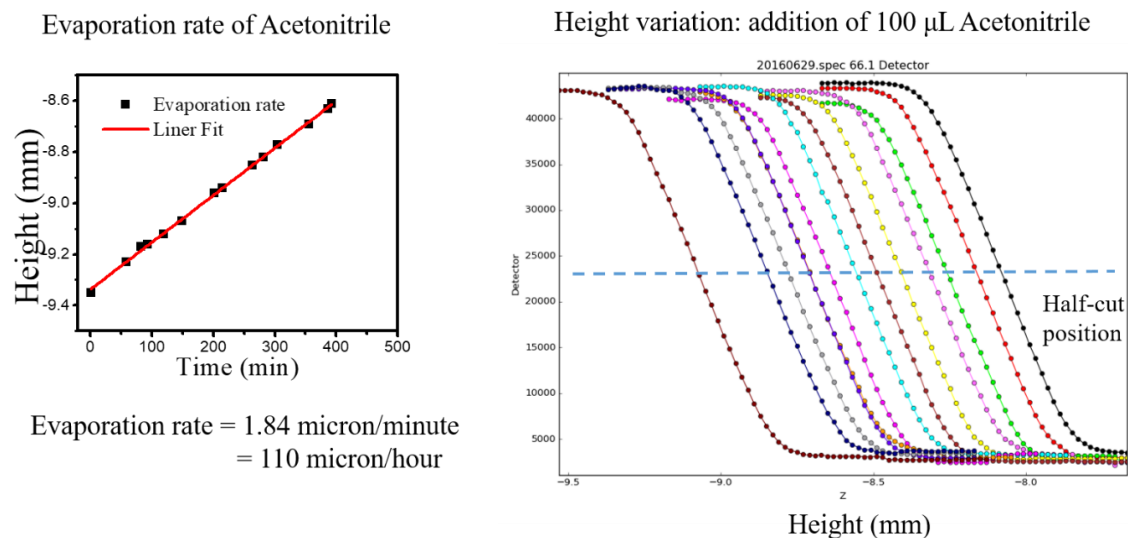


Figure ES9 Left) Evaporation rate curve. **Right)** Surface height variation over each 100 μL acetonitrile injection.

d. NC thin film preparation procedure

Films are prepared as follows. First the closed and nitrogen flushed chamber is filled up to 5 mm below the window edge with dry, oxygen free acetonitrile. Then 200-240 μL of the 3.3 μM NP solution in a mixture of 1:1 hexane (97%, extra dry, nitrogen flushed, Acros Organics) to octane (99+%, extra dry, nitrogen flushed, Acros Organics) is dispersed on top of the acetonitrile at a rate of 0.9 mL/min. A closed particle film forms within a few seconds and is elevated to 1 mm above the chamber window's edge by injecting acetonitrile into the subphase. After beam alignment onto the liquid surface, the measurements before ligand injection are done.

Once all the investigations of the oleic acid capped particle film are finished, 1 mL of the acetonitrile phase is subtracted and replaced by injecting 2 mL of a 1 mg/mL solution of $[\text{TBA}]_2\text{TTFDA}$ in DMSO. The start of the injection process marks the time zero of our experiment. The subphase volume (and height) has to be corrected about every half an hour due to evaporation of the acetonitrile. For better control and reproducibility, all injection, dispersion and subtraction processes are performed with the help of a syringe pump.

e. In-situ Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering (GISAXS)

GISAXS was performed at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble, France at the ID10 beamline. A constant flow of inert He was purged into the cell to reduce beam damage. The x-ray beam energy was set at 10 KeV by using a Si(111) double crystal monochromator and focused with KB mirrors. The beam-size was 15 μm x 250 μm (V x H) at the exit slit of the beamline. The x-ray grazing incidence angle was 0.15° with respect to the plane of the liquid surface. The GISAXS signals were collected with a Pilatus-300K photon detector, with dimension of 487 x 619 pixels and a pixel size of 172 x 172 μm^2 . The detector was placed at a distance of 990.3 mm determined by an Ag-behenate reference. The each GISAXS images are collected over 5

Kapitel E: Monitoring Self-Assembly and Ligand Exchange of PbS Nanocrystal Superlattices at the Liquid/Air Interface in Real Time

seconds of exposure times. The beam alignment was performed by a position sensitive detector (PSD) (pixel size: $55\mu\text{m} \times 55\mu\text{m}$) selecting a ROI about the direct beam and placed at a distance of 500 mm.

f. Ex-situ GISAXS measurements of the ligand-exchanged superlattices

Ex-situ GISAXS measurements were performed on a small angle X-ray diffractometer, Xeuss 2.0 laboratory beamline from Xenocs, France, with a fine focus source of wavelength 1.5419 \AA ($\text{CuK}\alpha$). An incident beam of size 0.5×0.5 (V x H) mm^2 was used with a grazing incidence of 0.2° which is below the critical angle of the Si-substrate. A 2D 300K-Pilatus detector was employed at a distance of 2.5 m from the sample center to collect GISAXS data. The sample was measured for 1 hour to improve statistics.

4. Further material characterization

a. Transmission electron micrograph and vis-IR absorption spectrum of PbS nanocrystals

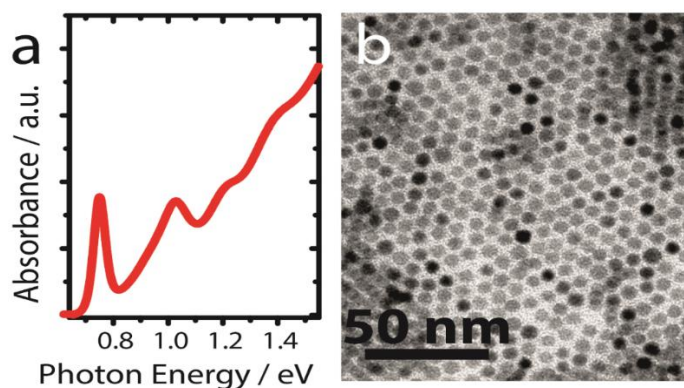


Figure ES10 a) Vis/IR absorption of the NC sample in hexane solution before immersion onto the acetonitrile substrate. The sharp Gaussian peak at 0.76 eV represents the first excitonic transition, the maximum of which is used to infer the mean diameter of the NCs according to ref. 76. **b)** and **c)** Transmission electron micrograph of the 6.8 nm PbS NCs utilized in this study.

b. Atomic force micrograph of the ligand-exchange nanocrystal superlattice

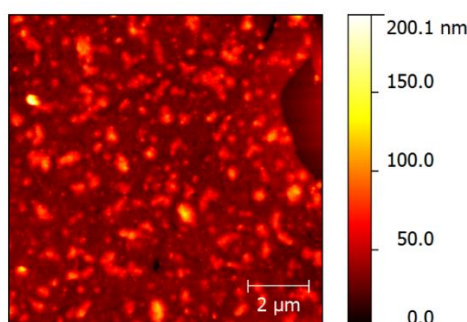


Figure ES11 Atomic force micrograph of the nanocrystal superlattice after complete ligand-exchange and drying on a silicon substrate. The average height of the superlattice is ~ 100 nm. The same sample was used for the ex-situ scattering study in Figures E3a+b in the main body of the manuscript.

Kapitel F: Electron-Conducting PbS Nanocrystal Superlattices with Long-Range Order Enabled by Terthiophene Molecular Linkers

Alexander André¹, Michelle Weber¹, Kai Matthias Wurst¹, Santanu Maiti², Frank Schreiber^{2,3}, Marcus Scheele^{1,3}

¹Institute for Physical and Theoretical Chemistry, University of Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, 72076 Tübingen, Germany.

²Institute of Applied Physics, University of Tübingen, Auf der Morgenstelle 10, 72076 Tübingen, Germany

³Center for Light-Matter Interaction, Sensors & Analytics LISA+, University of Tübingen, Auf der Morgenstelle 15, 72076 Tübingen, Germany

PbS nanocrystals are surface-functionalized with the organic semiconductor 5,5'' dithiol-[2,2':5,2''-terthiophene] and assembled to afford hybrid nanostructured thin films with large structural coherence and an electron mobility of $0.2 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Electrochemistry, optical spectroscopy and quantum mechanical calculations are applied to elucidate the electronic structure at the inorganic/organic interface, and it is established that electron injection into the molecule alters its (electronic) structure, which greatly facilitates coupling of neighboring PbS $1S_e$ states. This is verified by field-effect and electrochemically gated transport measurements, and evidence is provided that carrier transport occurs predominantly via the $1S_e$ states. The presented material allows studying structure-transport correlations and exploring transport anisotropies in semiconductor nanocrystal superlattices.

Introduction

Coupled organic-inorganic nanostructures (COINs) exploit electronic interactions between an inorganic nanocrystal (NC) core and its organic ligand shell.^{25,189,191,278} By replacing the insulating surface molecules typically introduced during synthesis with molecules of tailored functionalities, new functional, e.g. optical and electronic, properties can be obtained. As a result, enhanced photovoltaic conversion efficiencies, increased catalytic activity, facilitated energy transfer and photon upconversion have been realized.^{225,279–282} Specifically, COINs based on lead chalcogenide NCs are widely applied in optoelectronics due to a large size-tunability of the bandgap and high intrinsic charge carrier mobilities.^{37,283,284} In the case of solar cells for example, high carrier mobilities reduce the exciton recombination probability and, thus, can enhance the overall efficiency.^{52,279} Optimizing carrier mobilities in lead chalcogenide NCs has been especially difficult for electron transport and a number of different protocols have been implemented to overcome this obstacle.^{20,117,118,285–288} Our strategy in this respect is to use fully conjugated, bidentate molecules with strongly binding functional groups as surface ligands.^{1,26} These ligands act as electronic linkers to improve interparticle charge carrier transport by providing matching energy levels for the NC $1S_h$ and $1S_e$ states.^{25,289} A serious challenge is that long and conjugated molecules maintain structural order and orientation in the NC ensemble, which are often lost during ligand exchange with short molecules.^{4,5} Due to the low electrochemical potential of the $1S_e$ state of lead chalcogenide NCs (-3.5 to -4 eV vs. vacuum), identifying conjugated molecules suitable for promoting electron transport in these materials is a challenge that remains to be addressed.^{34,111,112}

Here, we report PbS NC solids cross-linked with the bidentate organic semiconductor 5,5''-dithiol-[2,2':5,2''-terthiophene] (T3DSH). While charge transfer between NCs and oligothiophenes has been studied previously, functional electronic devices with efficient electron transport have not been reported.^{290–295} We demonstrate field-effect transistor (FET) electron mobilities of $0.2 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ as well as macroscopic structural coherence in superlattices of T3DSH-functionalized PbS NCs. With a combination of cyclovoltammetry (CV), spectroelectrochemistry, electrochemically gated (EG) conductivity measurements and quantum chemical calculations we reveal the pivotal role of the electronic structure of T3DSH in aiding electron transport through the PbS NC superlattice.

Results and discussion

We use cyclovoltammetry (CV), optical spectroscopy, and quantum chemical calculations to arrive at the electronic structure at the interface between PbS NCs and T3DSH schematically depicted in **Figure F1a**. The position of the first excited hole ($1S_h$) and electron state ($1S_e$) of the PbS NCs are inferred from previous experimental and theoretical studies of this material, including polarization effects.^{1,34,111,112} The energies of the highest occupied and lowest unoccupied molecular orbitals (HOMO and LUMO,

Kapitel F: Electron-Conducting PbS Nanocrystal Superlattices with Long-Range Order Enabled by Terthiophene Molecular Linkers

respectively) of T3DSH are determined by CV in a 0.1 M solution of tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAHFP) in acetone at a scan rate of 0.1 V/s (**Figure F1b**). The potential is referenced against the ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc⁺) couple, assumed to be at 4.8 eV below vacuum.²⁹⁶ In accordance with Bao and co-workers, we find a split oxidation wave at 0.9 V vs. Fc/Fc⁺ (-5.7 eV below vacuum) and attribute it to charging of the molecule's HOMO level.⁸¹ We note a weaker oxidation wave at 0.4 V and tentatively attribute this process to dimerization, which is often observed for oligothiophenes around this electrochemical potential.^{297,298} In the CV's reductive path, we observe a strong reduction peak at -2.3 V and a weaker signal at -1.2 V vs. Fc/Fc⁺. In line with an optical HOMO-LUMO gap of approximately 3 eV ($\lambda_{max} = 378$ nm) for T3DSH in acetone (**Figure F1c**), we assign the reduction wave at 2.3 V (-2.5 eV below vacuum) to the charging of the LUMO for an electrochemical HOMO-LUMO gap of 3.2 eV.

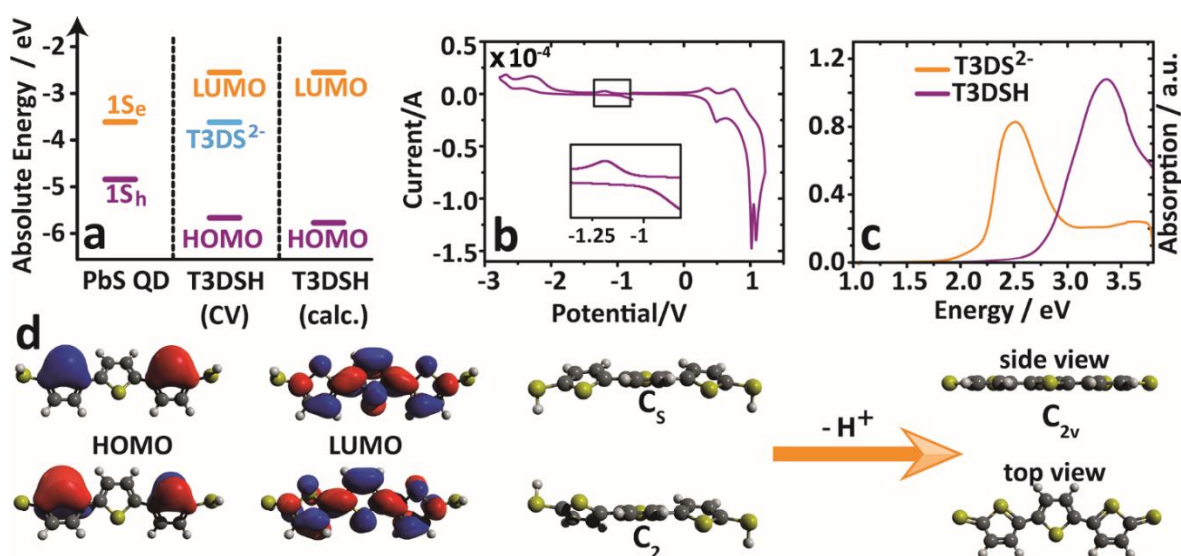


Figure F1 a) Relevant energy levels for PbS NCs, according to previous DFT calculations¹ and for T3DSH as calculated from CV and DFT. The state labelled “T3DS²⁻” corresponds to the signal magnified in the CV measurement and is attributed to charging of the parent T3DSH compound. **b)** CV measurement of T3DSH dissolved in acetone referenced vs Fc/Fc⁺. **c)** UV-Vis measurement of T3DSH and its deprotonated derivate T3DS²⁻ in acetone. **d)** Calculated frontier orbitals and molecular geometry of the two iso-energetic conformers of T3DSH with C_s and C₂ symmetry, respectively as well as the structural change after deprotonation to T3DS²⁻ with C_{2v} symmetry.

To support the CV data, we perform quantum chemical calculations by applying methods based on the extensive work on thiophenes by Kölle et al.²⁹⁹ The geometry of T3DSH is optimized utilizing the B3LYP functional and the 6-311+G** basis set. Two energetically very close conformations exist for the minimum geometry of T3DSH: the trans-, trans-, trans-geometry with C₂ symmetry and the trans-, trans-, cis-geometry with C_s symmetry.²⁹⁹ Single point calculations were performed with the CCSD and the DFT level of theory, using the 6-311+G** basis set. As the standard calculation of a molecule in vacuum poorly reflects the scenario of an either solvated or otherwise

Kapitel F: Electron-Conducting PbS Nanocrystal Superlattices with Long-Range Order Enabled by Terthiophene Molecular Linkers

bound molecule, we corrected for solvation effects via the polarizable continuum model (PCM) and acetone as the solvent.^{300,301} The calculated absolute orbital energies for different methods are shown in **Table F1** and apply to both, the C₂ and the C_s conformer, because their values are equal to the second digit. The orbital geometries for the HOMO and LUMO of both T3DSH conformers calculated with the complete active space self-consistent field method are shown in **Figure F1d**.²⁹⁹ The excited states are calculated using a time-dependent DFT (TDDFT) approach. Our results show that B3LYP/6-311+G** is sufficient to adequately model the T3DSH molecule. Higher basis sets like aug-TZvP and methods like CCSD yield very similar results while requiring significantly more calculation time. The absolute value of the HOMO energy is calculated following Koopmans theorem, taking the ionization energy of the molecule as the difference between the total energy of the ionized and the neutral molecule.³⁰² The LUMO energy is calculated in a similar fashion from the molecule's electron affinity (EA). The calculated LUMO energy fits very well to the CV data, although a small discrepancy of 0.2 eV remains between theory and experiment for the HOMO. We stress that CV as well as quantum mechanical calculations of two pure, isolated components can only serve as a rough estimate for deriving the energy level diagram at the interface between the two constituents. Electronic interactions between PbS and T3DSH can lead to partial charge transfer, band bending and other polarization effects, which potentially modify the diagram in **Figure F1a**.³⁰³

Table F1: HOMO and LUMO energies of T3DSH as calculated with different methods and basis sets. Molecule solvation is modeled using the PCM method. Ground state geometries are calculated using B3LYP or B3LYP with PCM respectively. The values are compared with the experimental value from CV measurements. All energies are in eV and have been referenced against the vacuum level.

Method	B3LYP		B3LYP/PCM	CCSD	CCSD/PCM	Exp.
	6-311+G**	aug-TZvP	6-311+G**	6-311+G**	6-311+G**	CV
HOMO	7.46	7.42	5.92	7.45	5.92	5.7
LUMO	0.71	-	2.49	-	-	2.5

Based on the calculated HOMO-LUMO gap of 3.4 eV, which is in agreement with the spectroscopic data in **Figure F1c** and considering the excitonic binding energy, it seems most likely that the CV reduction wave at -1.2 V vs. Fc/Fc⁺ (**Figure F1b**, inset) does not directly correlate with a molecular frontier orbital of T3DSH, but has a different origin. In **Figure F2**, we use spectroelectrochemistry to elucidate the provenance of this unassigned reduction wave. An acetone solution of T3DSH and TBAHFP is filled into an optically transparent cell with a F:SnO₂ working electrode on glass, a silver wire reference electrode and a platinum wire counter electrode. The cell is inserted into an optical spectrometer to measure the absorption spectrum while

varying the potential to the working electrode. For increasingly reductive potentials, the molecule's HOMO-LUMO absorption band with a maximum at 3.3 eV diminishes, whereas a new band with a maximum at 2.5 eV emerges (**Figure F2a**). The emergence of this new absorption band is studied as a function of the applied reductive potential in **Figure F2b**. We observe a complete reversibility of its (dis-)appearance with a threshold potential of -1.2 V vs. Fc/Fc⁺, suggesting that the reduction wave at the same potential in **Figure F1b** and the new absorption band are due to the same species.

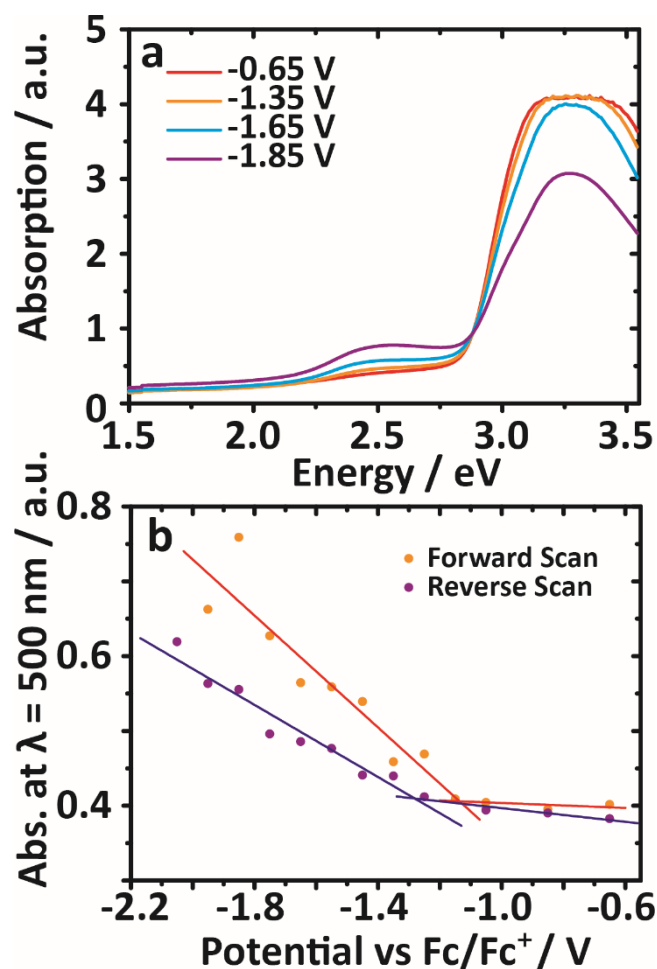


Figure F2 a) Spectroelectrochemical measurement of T3DSH in acetone. The different colors indicated the potential applied during taking the absorption spectrum. **b)** Absorbance at $\lambda = 500 \text{ nm}$ of T3DSH as a function of the applied electrochemical potential.

To test the hypothesis that this new species may be due to the deprotonation of T3DSH, we added T3DSH to an acetone solution of NaOH. The absorption spectrum of this solution (**Figure F1c**, orange curve) exhibits a maximum at 2.48 eV and drastically diminished absorbance in the spectral window of the former HOMO-LUMO transition, in accordance with **Figure F2a** and our hypothesis. For further verification, we calculate the structure of T3DS²⁻ and find that deprotonation of T3DSH changes the geometry into a fully planar C_{2v} symmetry (**Figure F1d**). Such planarization strengthens the aromatic character of the molecule, which may shrink the HOMO-LUMO gap. Preliminary TDDFT calculations predict an $S_0 \rightarrow S_1$ excitation energy of

2.68 eV, which supports this view. We conclude that the reduction wave at -1.2 V in **Figure F1c** is most likely due to negative charging of T3DSH⁻. Incidentally, the same potential is required for charging the 1S_e state of PbS NCs as depicted in **Figure F1a**, which enables electronic coupling of the two semiconductors.

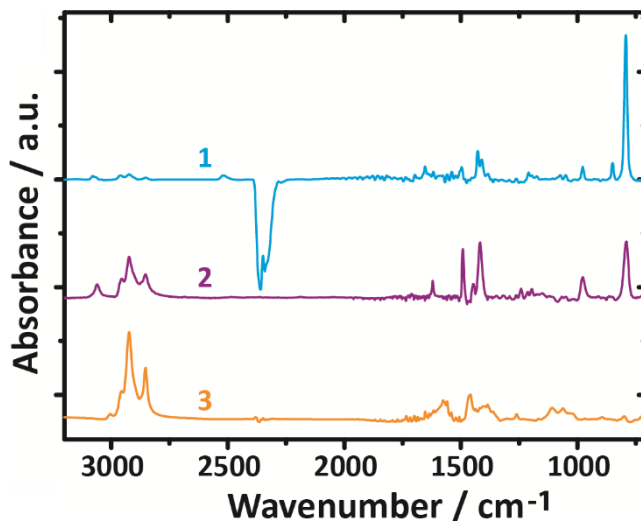


Figure F3 FTIR spectrum of (1) the pure T3DSH molecule, (2) PbS NCs functionalized with T3DSH and (3) PbS NCs functionalized with oleic acid. Note: the band at 2300 cm⁻¹ is due to atmospheric CO₂.

To explore such coupling, we prepare thin films of PbS/T3DSH at the liquid/air interface by exchanging the native oleic acid ligand sphere of PbS NCs partially with T3DSH based on an adapted technique first described by Dong et al.^{5,213} (see the Supporting Information for details). Vibrational spectroscopy verifies the successful incorporation of T3DSH into the ligand sphere, in that most characteristic T3DSH vibrations are retained in the ligand-exchanged film's spectrum (**Figure F3**). We note that the thiol band at 2500 cm⁻¹ is drastically reduced, indicating that a large portion of T3DSH resides on the PbS surface as the deprotonated anion.³⁰⁴

We investigate the structure and morphology of the sample via scanning electron microscopy (SEM) and grazing incidence small angle x-ray scattering (GISAXS) in **Figure F4**. In SEM, PbS/T3DSH films appear as highly ordered arrays of oriented NCs with extended domains, which are separated by frequent cracks. These cracks occur predominantly during transfer of the film from the liquid to a solid substrate and are found to be more frequent in multi-layered films (about 150 nm thickness) than in mono- or bilayers. However, we observe that multilayers result in superior electronic properties, indicating that some of the cracks may be limited to the uppermost layers.

For a macroscopic investigation of the film's structure, we perform GISAXS, a technique which is widely used to determine structural details in similar particle films.^{2,176,257,258,261} The GISAXS pattern of a T3DSH coupled NC film shown in **Figure F4b** can be indexed to an ordered superlattice with body-centered cubic structure, a lattice constant of 8.4 nm, and a nearest-neighbor distance of 7.3 nm.

Kapitel F: Electron-Conducting PbS Nanocrystal Superlattices with Long-Range Order Enabled by Terthiophene Molecular Linkers

Estimating the average NC diameter with 6.5 nm from the maximum of the first excitonic transition (1600 nm, see **Figure FS1**) from established sizing curves allows us to gauge the interparticle spacing with 8 Å.^{76,163} This is significantly shorter than the initial interparticle spacing with oleic acid as the capping ligand (11-21 Å), but also much larger compared to ligand exchange with atomic passivation strategies (2-3 Å).^{5,113,225}

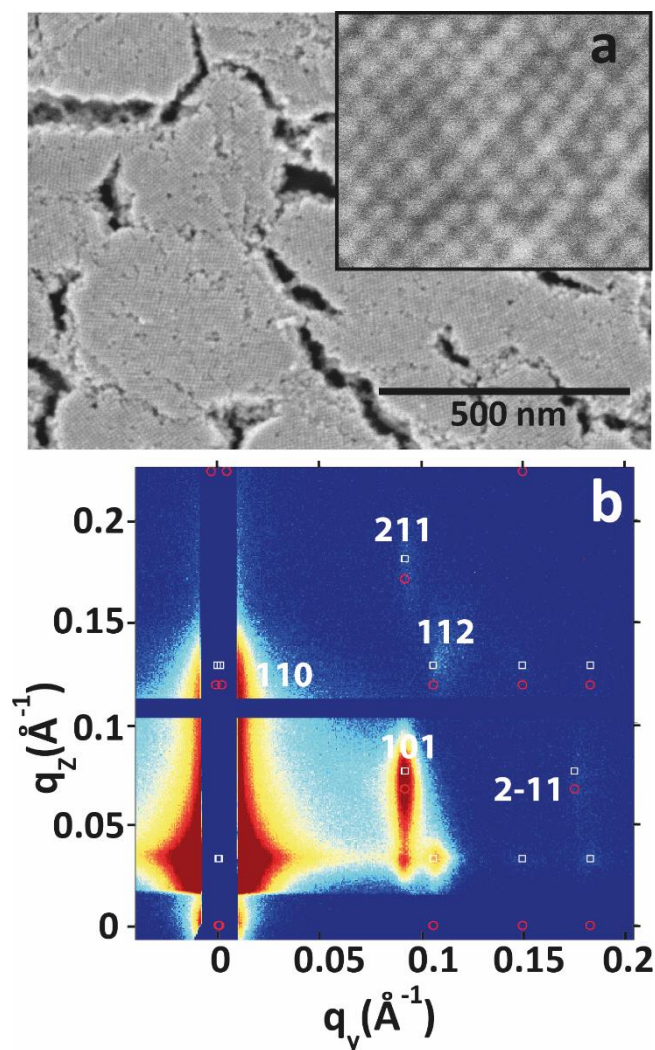


Figure F4 a) SEM micrograph of a typical particle PbS/T3DSH film. The high resolution inset shows the particle ordering in such assemblies. **b)** GISAXS patterns of self-assembled PbS NCs after T3DSH ligand exchange, indexed according to a bcc structure.

To study possible electronic coupling of PbS NCs by T3DSH, we perform electrochemically gated (EG) conductivity measurements. To this end, a T3DSH cross-linked PbS NC film is deposited onto a glass substrate with pre-patterned, interdigitated Pt contacts separated by a gap of 5 μm to form a defined, conductive channel (Dropsens, G-IDEPT5). The two sides of the channel are connected to a bipotentiostat (CH Instruments, 760E) to serve as source and drain electrodes. The substrate is immersed into an electrolyte solution (Acetone/TBAHFP) (0,1 M) together with a Pt counter electrode and a silver wire reference electrode. This set-up allows

Kapitel F: Electron-Conducting PbS Nanocrystal Superlattices with Long-Range Order Enabled by Terthiophene Molecular Linkers

measuring the steady-state conductance (G) across the NC film by keeping one side of the interdigitated channel (source) at a constant potential while cycling the other side of the channel (drain) around the fixed potential. Charging the NC film via varying the electrochemical potential across the electrolyte gives rise to an injected differential charge (measured by chronoamperometry, **Figure FS6**), from which the accumulated charge (Q) is obtained by integration. In **Figure F5a**, we plot the potential dependent Q and G , which are related to the potential dependent EG mobility (μ) plotted in **Figure F5b** through $\mu \sim \frac{d(G)}{d(Q)}$. The EG mobility exhibits a maximum for a gate potential of $-1.25(\pm 0.1)$ V vs Fc/Fc⁺ ($-3.55(\pm 0.1)$ eV vs. vacuum), which is in good agreement with the PbS 1S_e state. Our results are thus in accordance with the hypothesis of a PbS NC ensemble electronically coupled via their 1S_e states. We suggest that the molecular state involved in charging T3DSH identified in **Figure F1** and **F2** plays a pivotal role for this coupling.

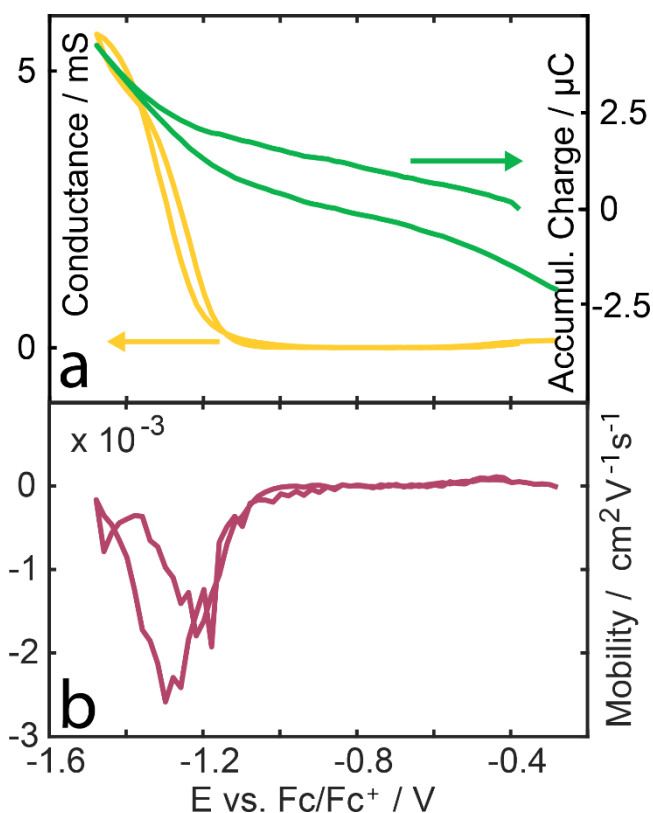


Figure F5 a) Steady-state conductance (orange) and accumulated charge (green) vs. the applied potential for a PbS/T3DSH film **b)** The extracted carrier mobility of the same sample as a function of the applied electrochemical potential.

The degree of electronic coupling is investigated by measuring the FET charge carrier mobility of PbS/T3DSH. Devices are prepared by depositing a thin film on top of a commercially available bottom-gate/bottom-contact FET substrate with prepatterned Au electrodes, 230 nm thermal oxide and degenerately doped Si as gate contact. The FET mobilities are extracted from the transconductance measurement at constant 5 V

source-drain bias using the gradual channel approximation for the linear regime. Typical FET measurements, as presented in **Figure F6**, show electron mobilities of up to $0.2 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. The slightly ambipolar material also shows hole transport with mobilities in the range of $10^{-3} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. The calculated charge carrier concentration at a gate voltage of $V_g = 0 \text{ V}$ is on the order of $n(e) = 10^{13} \text{ cm}^{-3}$, while the on-off ratio is 10^4 . We tentatively attribute the hysteresis in the transconductance circles in **Figure F6c** to charge trapping in the lowest layers of the PbS/T3DSH film and anticipate that reducing such injection barrier and/or contact resistance is likely to further improve the FET mobilities.³⁰⁵ We note that FET- and EG mobilities can be quite different due to different measurement environments, geometries, and modes of charge carrier injection. Whereas EG measurements allow determining distinct transport channels, FET studies are most relevant for actual device applications.

The high electron mobility and low charge carrier concentration reported here are en par with state-of-the-art hybrid materials based on PbS NCs, which typically employ atomic passivation strategies and ultrashort interparticle spacings.^{117,285,306,307} Such transport properties are notoriously difficult to realize in PbS NCs due to the low formation enthalpy of electron trap states in lead chalcogenides, for instance, by adsorption of water/oxygen.^{305,308} They are pivotal parameters for the electron-transporting side in PbS NC heterojunction solar cells or photodetectors.^{309,310} Significantly larger mobilities have only been realized for NC ensembles utilizing different NCs and/or upon necking/fusion into two-dimensional materials with a greatly altered electronic structure.^{40,136,224,311} An inherent draw-back of NC ensembles with ultrashort interparticle spacing is the trade-off between coupling and long-range order. Vanishingly small spacings invoke high mobilities but glass-like structure, whereas larger spacings maintain ample long-range order at the cost of a reduced mobility.^{91,94,96} The material presented here combines both properties for the first time, enabling studies of the correlation between high mobility transport and long-range order in ensembles of spatially isolated NCs. Furthermore, the fundamental transport mechanism in NC ensembles coupled by the atomic passivation strategy has been discussed controversially, including some skepticism whether transport involves the NC 1S levels at all.^{39,54,224,312} The electrochemically gated transport measurements presented here are strong evidence that for the PbS-T3DSH system, the majority of charge carrier transport occurs indeed via the $1S_e$ level. We note that the observed hole mobility is similar to that measured in PbS NC ensembles capped with 1,2-ethanedithiol (EDT), a system with similar interparticle spacing, which is believed to operate by carrier tunneling through the ligand barrier.^{120,305} In contrast, the electron mobility in PbS-T3DSH is much larger than for EDT-capping and cannot be explained with the reduced interparticle spacing. We hold the resonance illustrated in **Figure F1a** between the PbS $1s_e$ state and that of the charged T3DSH state responsible for this finding.

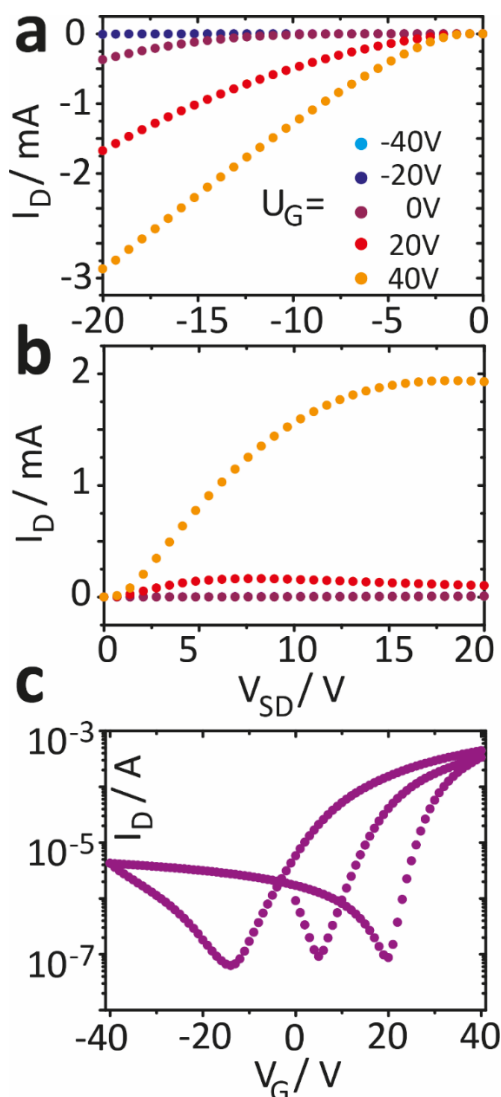


Figure F6 a) Negative and b) positive source-drain sweeps at the indicated gate voltage U_G for a typical PbS/T3DSH film. c) Semi-logarithmic transconductance of the same film.

Conclusion

We demonstrate that cross-linking PbS NCs with semiconducting 5,5''-dithiol-[2,2':5,2''-terthiophene] leads to a coupled organic-inorganic nanostructure with large structural coherence and electron mobilities of $0.2 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Electrochemically gated transport measurements indicate that electron transport occurs predominantly via the $1S_e$ state of the NC, supporting the view of coupled electronic states. This coupling is enabled by a near-resonant alignment of the NC $1S_e$ state with a suitable energy level in the negatively charged organic semiconductor. The combination of long-range order and ample electronic coupling in the same semiconductor nanocrystal array allows investigations of structure-transport correlations and the exploitation of potential transport anisotropies.

Acknowledgment

The authors acknowledge the DFG for support under Grants SCHE1905/3, SCHE1905/4 and SCHR700/25. Fruitful discussions with Bernd Speiser are gratefully acknowledged as well as Simon Schundelmeier for providing dried tetrahydrofurane. We also thank Mrs. Elke Nadler, Institute of Physical and Theoretical Chemistry, University of Tübingen, for performing SEM/STEM measurements using a Hitachi SU 8030 SEM which was partially funded by the DFG under contract INST 37/829-1 FUGG.

Supporting Information

Synthesis of 5,5'' Dithioacetyl-[2,2':5,2''-terthiophene] (T3DSAc)

We synthesize the acetyl-protected derivative of T3DSH based on the procedure described in literature.^{80,81} As both the final and most intermediate compounds are air sensitive, the procedure was carried out under Schlenk conditions. 250 mg (1 mmol) of terthiophene (TCl, >98%) are degassed in a 50 ml three neck round bottom flask. We add 25 ml of degassed, dried and distilled THF in order to dissolve the reactant and cool the solution to -78 °C. 1.5 mL (3.75 mmol) n-Butyllithium (2.5 M in hexane, Acros Organics) are added to the cold solution. The color changes immediately from lemon-yellow to a reddish brown. The mixture is heated to 60 °C, stirred for 2 h and then cooled down to -78 °C. Keeping the mixture at -78 °C, we add 80 mg (2.5 mmol) of sulfur (Acros Organics 99.999%) in one portion and slowly heat the reaction mixture to 0 °C. After stirring at 0 °C for 30 min, the mixture is cooled down to -78 °C followed by the addition of 0.27 mL (3.75 mmol) of acetylchloride (ACS Reagent, Acros Organics). The mixture is then stirred at room temperature overnight. After solvent subtraction in a rotary evaporator and subsequent drying under vacuum, the red-brown solid is purified via flash chromatography in 1:1 petrol ether and chloroform over silica. After collecting the first two phases, we switch to pure chloroform. The overall 4th phase is the desired product (RF = 0.7 in CHCl₃). The collected solid is finally recrystallized from chloroform, yielding a yellow-green solid. ¹H-NMR (400 MHz, chloroform-d): δ (ppm) 7.14 (d, J = 3.79 Hz, 2H), 7.09 (s, 2H), 7.06 (d, J = 3.79 Hz, 2H), 2.42 (s, 6H).

Synthesis of 5,5'' Dithiol-[2,2':5,2''-terthiophene]

The dithiol is obtained by deprotecting T3DSAc using a standard thioester cleaving technique. As for the T3DSAc synthesis before, the procedure has to be carried out under Schlenk conditions. We dissolve 200 mg (0.5 mmol) of T3DSAc in 2 ml degassed, dried and distilled THF, and add a solution of 80 mg (2 mmol) of NaOH in 2 mL of degassed water. The solution is refluxed at 65 °C for 2 hours, approx. 2 mL of degassed 2 M HCl are added to the mixture in a drop-wise fashion. Once the correct pH value is reached, the T3DSH is obtained as a yellow precipitate. The suspension is centrifuged, the liquid phase removed and the product washed by adding 2 mL of degassed water. This washing procedure is repeated 3 times and the product is finally dried in vacuum overnight. ¹H-NMR (400 MHz, THF-d₈): δ (ppm) 7.08 (s, 2H), 7.06 (d, J = 3.80 Hz, 2H), 6.98 (d, J = 3.68 Hz, 2H), 4.68 (s, 2H). Note: T3DSH is metastable in solution and additional ¹H-signals due to degradation products appear over time.

Synthesis of PbS nanocrystals

PbS NCs are synthesized according to the procedure reported by Weidmann et al.⁷⁵ We take especially high precautions to avoid oxygen contamination at any step of the preparation procedure. The prepared particles are precipitated by adding ethanol and centrifuged at 4000 rpm for 5 min. After discarding the supernatant, the centrifugate is redispersed in hexane. The washing procedure is repeated for a total of three times

and the particles are finally stored in hexane (97%, extra dry, ACROS Organics) in a nitrogen purged glove-box. The Particle size and size distribution are checked spectroscopically. Based on the absorption of the first excitonic transition shown in **Figure FS1** the NC diameter is calculated to be 6.5 nm.^{76,163}

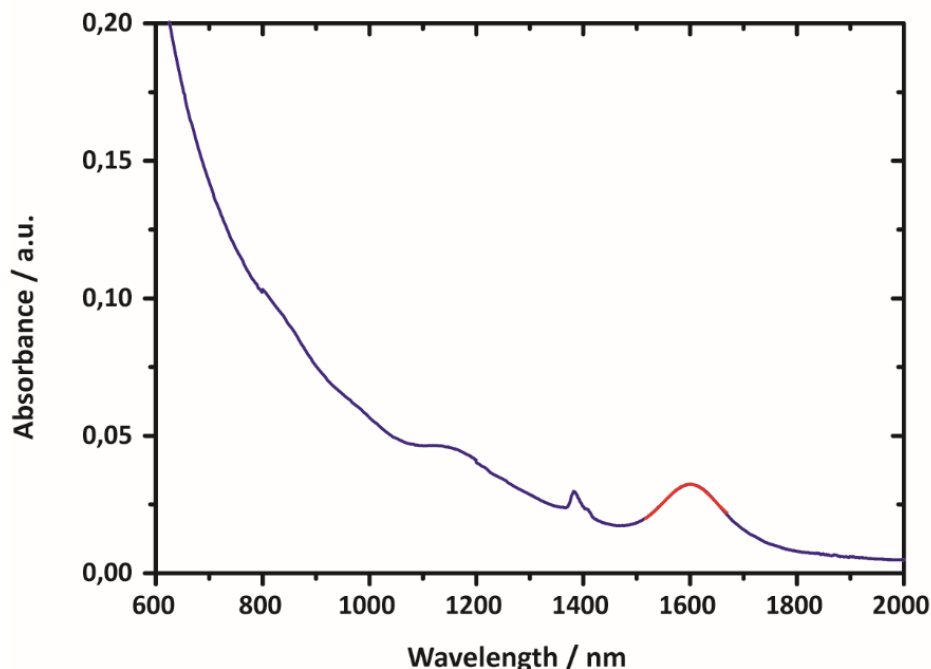


Figure FS1 Vis-NIR spectrum of the particles used dissolved in tetrachloroethylene. The red line corresponds to the fitted peak for particle size calculation. Note: The sharp bands at 1400 nm are due to residual solvent artefacts.

Vis-IR measurements

The NC were precipitated with ethanol and dissolved in anhydrous tetrachlorethylene. We used N-IR cuvettes with a spectral window up to 2700 nm and a path length of 10 mm. Spectra were recorded in an Agilent Cary 5000 UV-Vis-NIR Spectrometer.

Thin film synthesis

Thin films and FETs are prepared at the liquid interface, based on the technique described by Dong et al., modified according to our previous work.^{3,96} The substrate to be coated is first cleaned in an ultrasonic bath for 10 min in deionized water, acetone and isopropanol and then blow dried. In a nitrogen purged glove-box, the clean sample is put on a tilted stage in a Teflon reaction chamber and covered with acetonitrile (99.9%, extra dry, ACROS Organics). After sealing the reaction chamber, we disperse 100 μ l of a 1 μ M PbS NC solution in a 6:1 mixture of hexane (97%, extra dry, ACROS Organics) and octane (99+%, extra dry, ACROS Organics) on top of the acetonitrile phase. The dispersion speed is set to 1.5 ml/min and controlled by a syringe pump. After about 10 min, a thin film of PbS NCs has formed at the liquid/gas interface. This film can be either deposited as is in order to get an oleic acid functionalized sample, or we perform an additional ligand exchange step. Ligand exchange is achieved by injecting 1 ml of a saturated ligand solution in dimethylsulfoxide (99.7%, extra dry,

Kapitel F: Electron-Conducting PbS Nanocrystal Superlattices with Long-Range Order Enabled by Terthiophene Molecular Linkers

ACROS Organics) into the acetonitrile subphase. After two hours, the ligand has homogeneously dispersed in the subphase, exchanging functionalizing the NC film in the process. The film is then deposited onto the substrate by retrieving the liquid subphase with a syringe. The sample is then dried on a hot plate at 100 °C for 10 min. Excess ligand is carefully washed off with DMSO and the sample dried first on a hot plate at 100 °C for 10 min and finally in vacuum overnight.

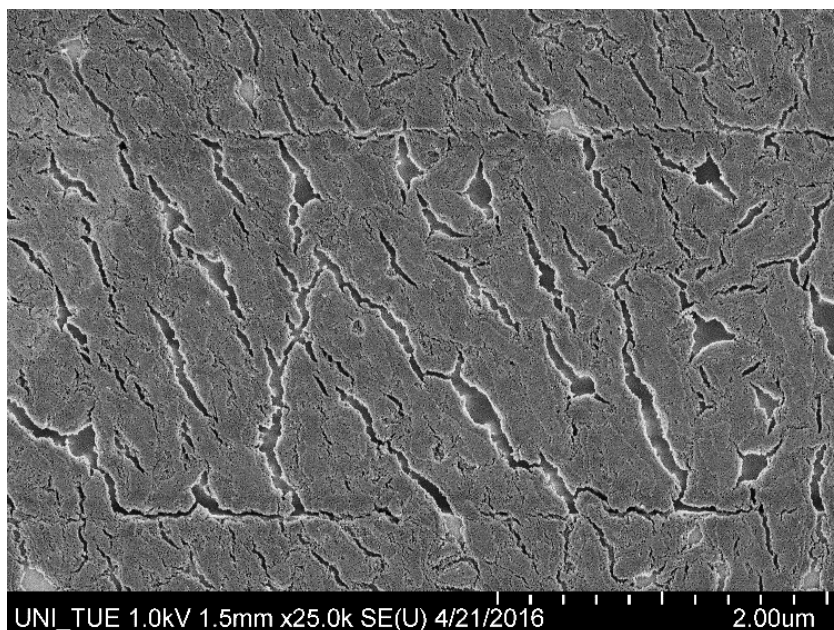


Figure FS2 SEM micrograph of a typical thick film of PbS NCs used on an FET substrate. The image displays an area of the gap (2.5 μm length) between the source and drain contacts, which are visible as step edges at the top and bottom of the image.

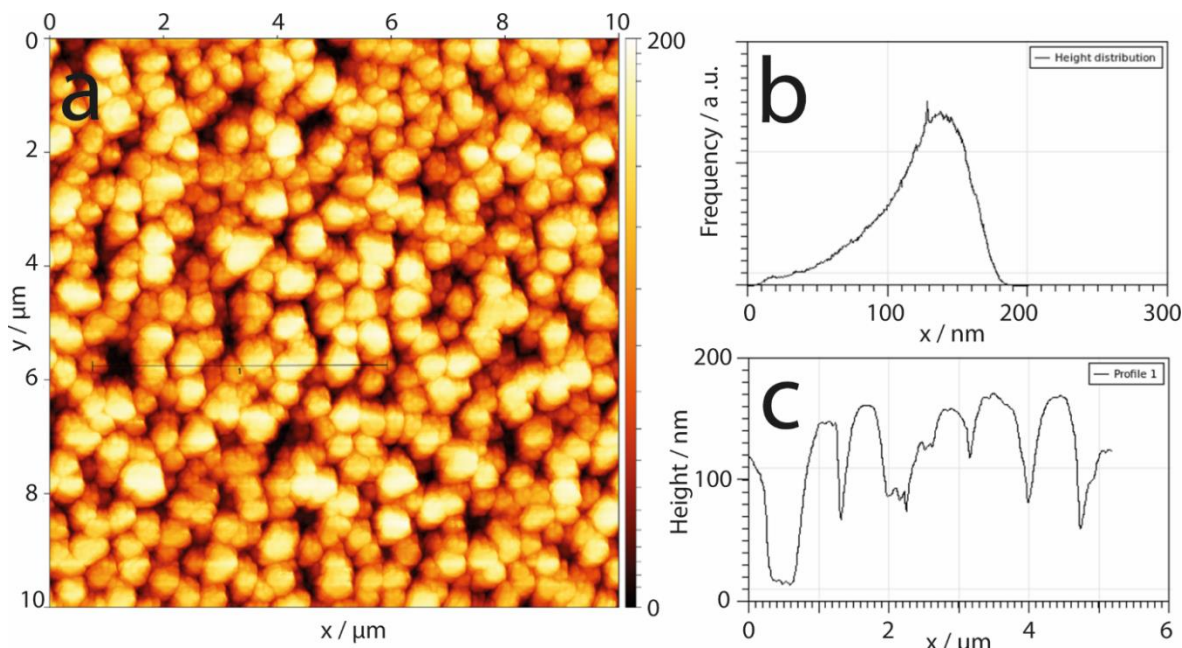


Figure FS4 a) AFM scan of a 9 μm x 9 μm area of a typical NC film used in this work, **b)** height distribution over the total AFM scan presented in a), and **c)** height profile of the line scan shown in a).

Thin Film preparation for EG measurements

For EG experiments, an interdigitated electrode (IDE) was rinsed with acetone and inserted into a nitrogen filled glovebox. It was dipped into a solution of PbS NCs in hexane for 30 seconds. After letting the film dry, the IDE was dipped into a solution of T3DSH in DMSO for 30 seconds, followed by pure DMSO for 30 seconds to remove excess ligand. The exchanged film was dried on a hotplate at 100°C. This procedure was repeated ~ 10 times.

FT-IR spectroscopy

FT-IR spectroscopy was performed on a Vertex70 spectrometer. Nanoparticle samples were prepared via the described procedure at the liquid/gas interface and deposited onto KBr windows. The pure molecule films were obtained by drop-casting of a saturated ligand solution in acetone.

GISAXS measurements

Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering (GISAXS) measurements were carried out at a laboratory-based Xeuss 2.0 SAXS machine from Xenocs, France using CuK α radiation source of wavelength $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$. The incident angle of the X-ray beam was 0.22° i. e., just at the critical angle of Si-substrate. The size of the high resolution beam was $0.5 \times 0.5 \text{ mm}^2$. All the GISAXS data were collected with a Pilatus-300 K photon detector, with dimension of 487×619 pixels. The sample to detector distance was 1195 mm, as determined using Ag-behenate as reference sample. The each GISAXS images are collected over 12 hours (summed over 12 images of 1 hour exposure) of exposure time.

Quantum mechanical calculations

The calculation methods are chosen based on the work on terthiophenes by Kölle et al.²⁹⁹ Geometry optimization of the molecules is done using the B3LYP functional and the 6-311G** basis set. Orbital energies and vibrational information are calculated with DFT, using the CAMB3LYP functional as well as via CCSD. For both methods, we use the 6-311+G** basis set. Excitation energies are calculated using time dependent DFT using the CAM-B3LYP functional and the 6-311+G** basis set.

Cyclovoltammetry

Cyclovoltammograms (CV) are recorded in acetone with tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAHFP) as electrolyte (0.1 M) at a scan rate of 0.1 V/s. T3DSH is dissolved in the electrolyte solution. The current between a glassy carbon working electrode (WE) and a platinum wire counter electrode (CE) is measured. The potential between the WE and a silver wire pseudo reference electrode (RE) is referenced against the ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc⁺) couple. The absolute position of Fc/Fc⁺ is assumed here at -4.8 eV versus vacuum.¹⁰⁷ The position of the redox potential is calculated by averaging the potential of the anodic and cathodic peak.

Electrochemical gating

During electrochemical gating, applying a negative potential to the working electrode to cathodic electrochemical potentials (vs. the RE) injects electrons into the nanoparticle network (see **Figure FS4**). This electron surplus can be compensated by cations from the solution permeating into the film^{313–315}.

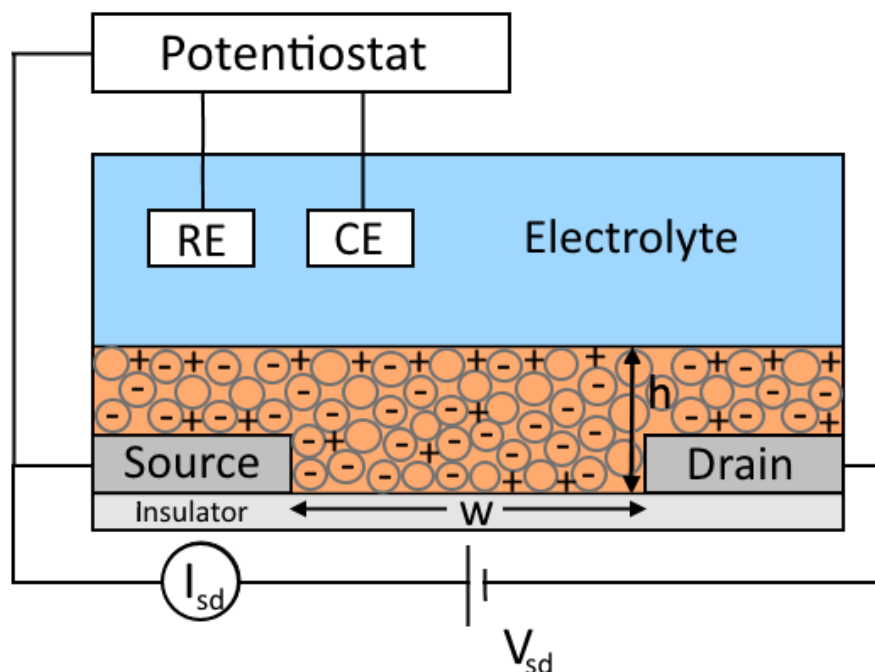


Figure FS4 Principle of electrochemical gating.

The conductance of an NC film can be measured via the method described by Guyot-Sionnest and co-worker, by scanning the drain and source electrode potential, while both electrodes have a fixed bias with respect to each other.^{135,316} Another measurement technique is varying the potential of both the source and drain electrode in small steps, waiting for the charge concentration to reach a steady state and finally scanning the potential of the source electrode by ± 10 mV with respect to the drain electrode's potential μ_e . The slope of the measured current yields the “steady-state” conductance.^{313–315}

In this work we have given preference to the steady-state conductance which allows the system to reach an equilibrium at a new potential before measuring the conductance. This leads to higher conductivities and electron concentrations as well to more reversible forward and reverse scans³¹⁷. The drain potential was kept at a constant potential μ_e , while the drain potential was cycled by $\mu_e \pm 10$ mV at a rate of 5 mV/s. The slope of the resulting curve, shown in **Figure FS5**, represents the steady-state conductance at potential μ_e .

Kapitel F: Electron-Conducting PbS Nanocrystal Superlattices with Long-Range Order Enabled by Terthiophene Molecular Linkers

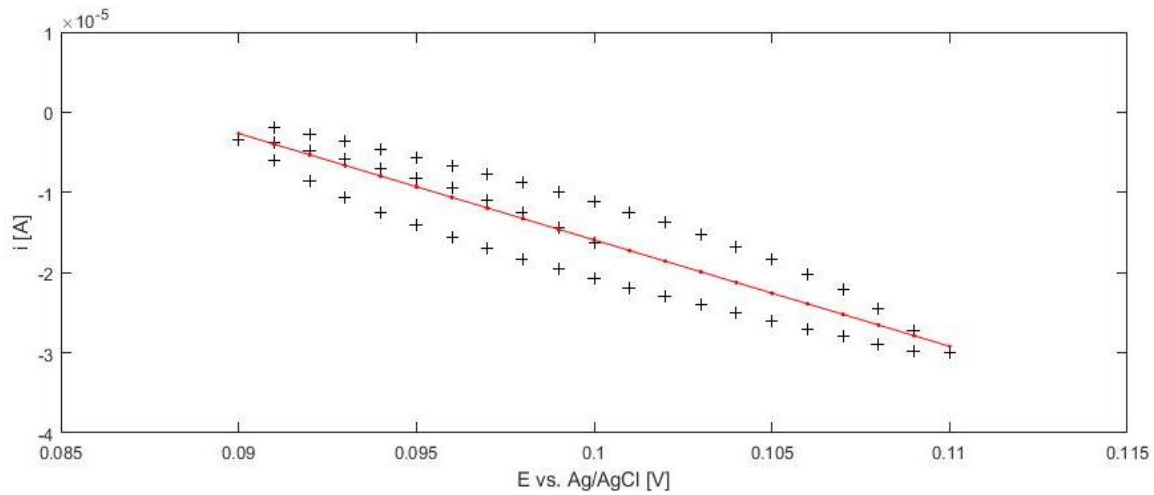


Figure FS5 Linear fit of the measured steady-state conductance at $\mu_e = 0.1$ V.

The conductivity is derived from the (steady state) conductance according to equation (1)³¹⁷

$$\sigma = \frac{w}{l \cdot h} * \frac{\Delta I_{sd}}{\Delta V_{sd}} \left[\frac{A}{m \cdot V} \right] \quad (1)$$

with w the width of the gap between the electrodes ($5 * 10^{-4}$ cm in the current setup), l the total length of the gap ($499 * 0,676$ cm = 337,324 cm) and h the height of the NP film (100 nm). The step size between two conductance measurements is 20 mV. The resulting potential dependent conductivity is shown in **Figure F3a**. The charge carrier mobility is then defined as:

$$\mu = \frac{d\sigma}{dN} \left[\frac{m^2}{V \cdot s} \right] \quad (2)$$

Here the charge carrier concentration (N) is determined by dividing the injected charge by the volume of the film. The volume is calculated by multiplication of the active area of the electrode (0,5 cm x 0,7 cm) by the thickness of the film (~ 100 nm).

$$N = \frac{Q}{V} \left[\frac{C}{m^3} \right] \quad (3)$$

The differential charge ($\Delta Q(\mu_e)$) injected into the NP-Film at the specified potential step is measured with the same set-up by means of chronoamperometry. The potential of both the source and drain electrode is varied by 20 mV and the resulting current is measured. The integral of the resulting curve, corrected for faradaic background currents, is used as a measure of the differential charge. Background correction is done by subtracting the average y-value of the last 200 datapoints from all y-values of the measurement.

Kapitel F: Electron-Conducting PbS Nanocrystal Superlattices with Long-Range Order Enabled by Terthiophene Molecular Linkers

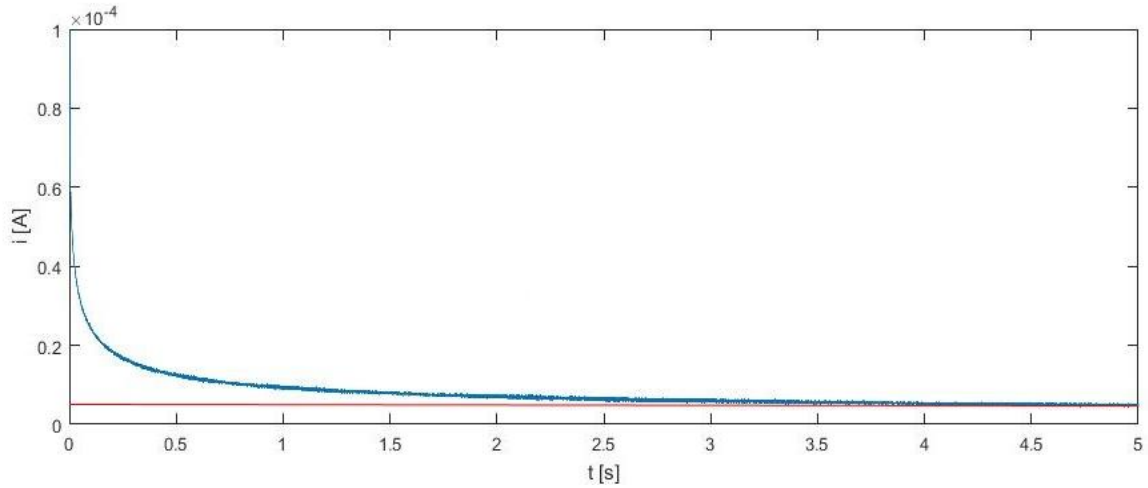


Figure FS6 Measurement of the differential charge ($\Delta Q(\mu_e)$). The blue curve represents the measured data points, the red line corresponds to the subtracted background value.

As the injected charge for each potential step is accumulated within the COIN film, the values from every differential charge measurement are integrated according to³¹⁴:

$$Q(\mu_e) = \frac{1}{20mV} \int_{\mu_{e,onset}}^{\mu_e} \Delta Q(\mu_e) d\mu_e \quad (4)$$

The accumulated charge with respect to the potential for a T3DSH functionalized film is shown in **Figure FS6a**. By inserting equations (1) and (3) into (2) we obtain the equation for the charge carrier mobility, as shown in **Figure F3b**:

$$\mu = \frac{d\left(\frac{w}{l \cdot h} \cdot \frac{\Delta I}{\Delta V} \left[\frac{A}{m \cdot V} \right]\right)}{d\left(\frac{Q}{V} \left[\frac{C}{m^3} \right]\right)} \quad (5a)$$

$$\mu = \frac{w}{l \cdot h} \frac{d(G)}{d\left(\frac{Q}{V}\right)} \left[\frac{A \cdot m^3}{m \cdot V \cdot C} \right] \quad (5b)$$

$$\mu = \frac{w \cdot A}{l} \frac{d(G)}{d(Q)} \left[\frac{m^2}{V \cdot s} \right] \quad (5c)$$

FET devices

Field effect transistors were prepared by depositing a functionalized film on top of commercially available test substrates (IPMS Dresden). The interdigitated gold contacts have a channel length of 2.5, 5, 10 and 20 μm , and the contact width is 10 mm. The gate dielectric consists of a 230 nm silicon oxide layer over a highly doped silicon wafer.

Electrical measurements were run on a Keithley 2634B dual source-meter unit using the included test script building program. The prepared FETs were contacted in a self-built probe station enclosed in a nitrogen glove box. Transconductance measurements were run in the linear regime at a drain-source bias of $U_{DS} = 5 \text{ V}$. Gate voltages U_G were swept circularly from 0 to 40 V, back to -40 V, then up to 40 V again and so on. The linear field-effect mobilities μ are extracted under the gradual-channel approximation,

$$\mu = \frac{L}{w C_{ox} U_{DS}} \left. \frac{\partial I_{DS}}{\partial U_G} \right|_{U_{DS}} \quad (6)$$

Kapitel F: Electron-Conducting PbS Nanocrystal Superlattices with Long-Range Order Enabled by Terthiophene Molecular Linkers

with W the channel width, L the channel length, I_{DS} the source-drain current and C_{ox} the gate oxide capacitance per unit area. As for our previous studies, voltages have to be swept quickly (0.1 V ms^{-1}) to minimize the influence of trapping induced transient decays of the measured current.

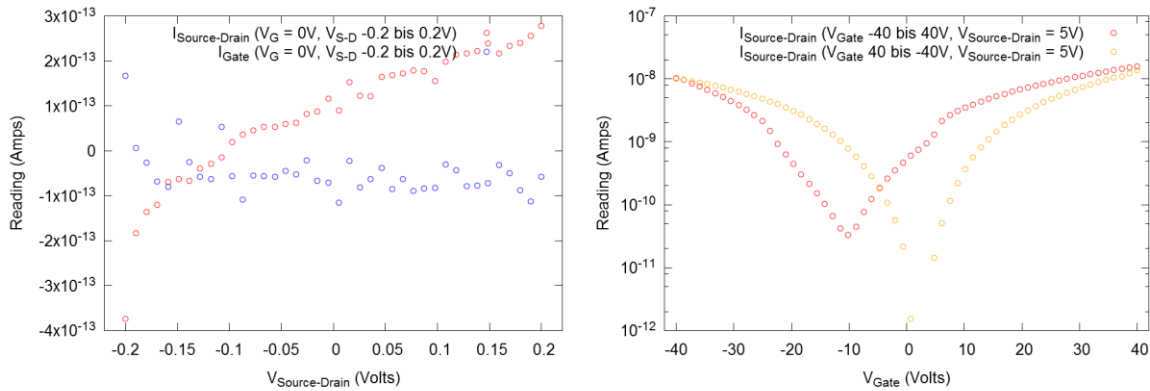


Figure FS7 (Left) Low-field current-voltage sweep of the same PbS NCs assembled under the same conditions as described in the main part of the manuscript, however without cross-linking with T3DSH. Red data points represent the current flowing between source and drain contacts, while the blue data points indicate the leakage current across the gate oxide. **(Right)** Transconductance of the same sample at a constant bias of +5 V between source and drain. Red data points indicate the current flowing between source and drain contact while sweeping the gate voltage from negative to positive, whereas yellow data points represent the opposite sweeping direction. This graph should be compared to **Figure F6c** in the main manuscript to assess the effect of T3DSH as a cross-linker on the transport properties.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich im Laufe meiner Doktorarbeit unterstützt haben und ohne die der erfolgreiche Abschluss meiner Projekte nicht möglich gewesen wäre. Mein Dank gilt:

Ganz besonders meinem Erstbetreuer, Herrn Dr. Marcus Scheele, für die exzellente Betreuung meiner Arbeit. Er hatte immer ein offenes Ohr für die alltäglichen Probleme und Widerstände, die es in der Forschung gibt. Besonders hervorheben möchte ich die aktive Unterstützung und Ermutigung eigene Ideen zu verfolgen, die zu einer dynamischen und fruchtbaren Atmosphäre in der Gruppe geführt hat.

Herrn Prof. Alfred J. Meixner für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, seine Rolle als Zweitbetreuer und die Übernahme des Zweitgutachtens.

Herrn Prof. Frank Schreiber für die Unterstützung bei den vielen gemeinsamen Projekten, die zahlreichen interessanten Diskussionen bei diversen Strahlzeiten am DESY und ESRF, und für die Zusage Prüfer bei meiner Disputation zu sein.

Herrn Prof. Reinhold Fink für die Bereitschaft Prüfer bei meiner Disputation zu sein.

Frau Elke Nadler für die herausragenden REM-Bilder meiner leider nicht immer kooperierenden Proben und die stete Suche nach dem perfekten Bild.

Meinen Kollegen Michelle Weber und Björn Märker für die interessanten (wissenschaftlichen und nicht wissenschaftlichen) Diskussionen und die schönen Momente, die es auch außerhalb der Forschungsarbeit gibt.

Herrn Kai Wurst für die herausragende Arbeit an vielen meiner Projekte. Es war immer ein Vergnügen mit Dir zu arbeiten.

Herrn Mahdi Samadi Khoshkhoo für die wichtigen XPS-Messungen meiner Proben und das harmonische Zusammenleben im Büro.

Herrn Andre Maier für das Korrekturlesen meiner Dissertation.

Der gesamten AG Scheele und des gesamten AK Meixner, für die freundliche Aufnahme in die Gruppe und die äußerst kollegiale und kooperative Atmosphäre.

Schließlich meiner Familie und meinen Freunden für ihre Unterstützung, ihr Vertrauen und nicht zuletzt auch ihre Geduld. Besonderer Dank gilt meiner Mutter, Frau Dr. Elisabeth André, für das Korrekturlesen meiner Arbeit.

Anhang

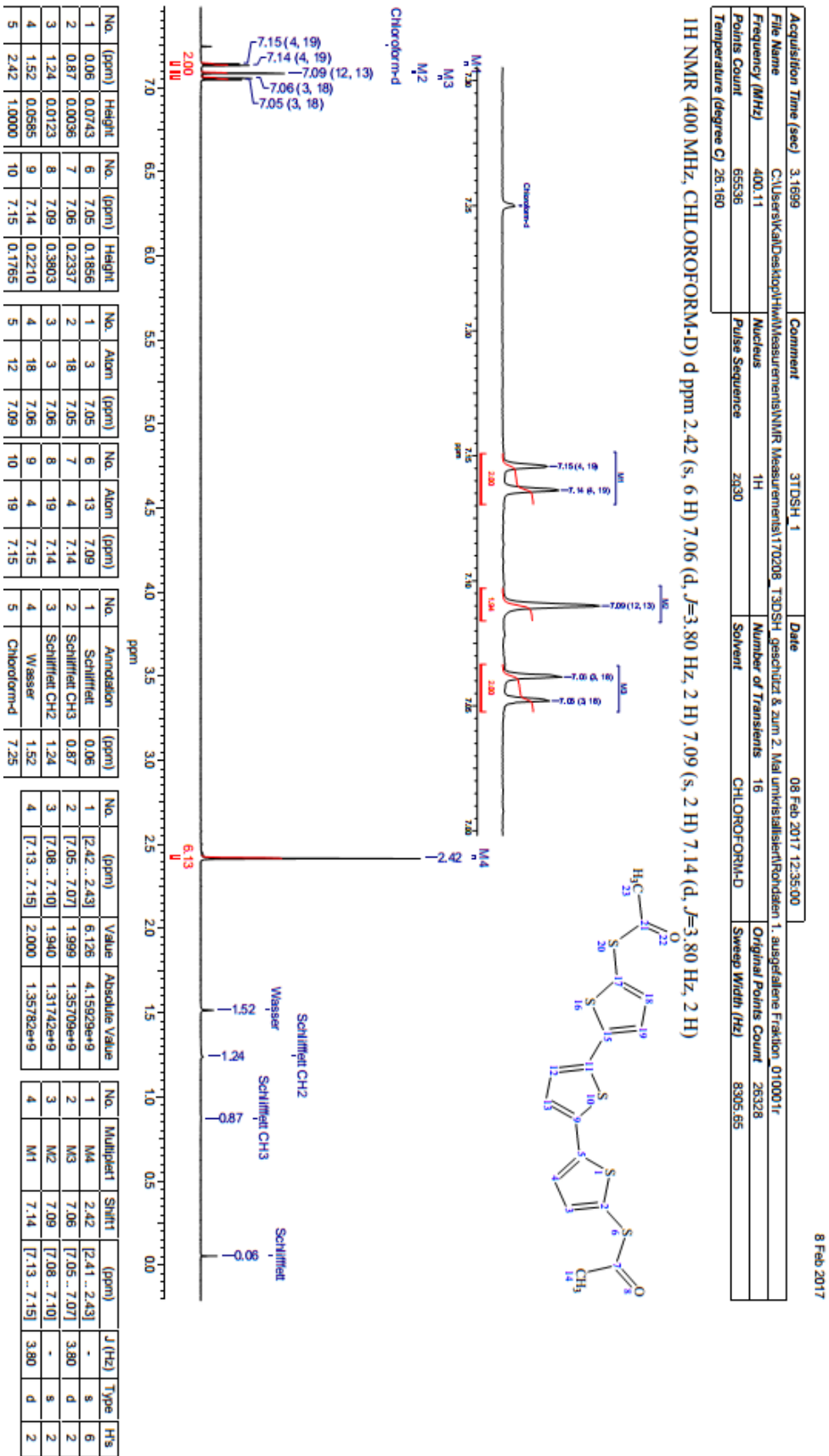


Abbildung 29 NMR Spektrogramm des hergestellten T3DSAc-Moleküls in deuteriertem Chloroform.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 Schematische Darstellung der relevanten Energieniveaus eines COINs aus PbS-NCs und dem Cu-TAPc-Molekül. Durch Anpassen des Partikeldurchmessers kann die Lage der Energieniveaus angeglichen werden. Die Abbildung ist an die TOC-Abbildung von Ref. 24 angelehnt.....	6
Abbildung 2 Schematische Darstellung des Teilchens im Kasten für die ersten drei Quantenzahlen n . Die Potentialbarrieren $V(x)$ für $x < 0$ und $x > L$ werden als unendlich hoch angenommen.....	8
Abbildung 3 Schematische Darstellung eines a) direkten Halbleiters, sowie eines b) indirekten Halbleiters. $\hbar\omega$ ist die Energie eines absorbierten Photons und $\hbar\Omega$ ist die Energie eines Phonons.....	10
Abbildung 4 Brillouin-Zone des PbS fcc-Gitters, mit den wichtigsten kristallographischen Achsen und Symmetriepunkten.....	11
Abbildung 5 a) Berechnete Bandstruktur von PbS entlang der Symmetriepunkte des PbS fcc-Gitters. und b) dazugehörige berechnete Zustandsdichte. Die Abbildung ist aus der Arbeit von Heda et al. übernommen und angepasst worden. ²⁹	12
Abbildung 6 Berechnete energieabhängige Zustandsdichte für einen PbS Nanokristall. Die Abbildung ist aus der Arbeit von Zhrebetsky et al. übernommen. ³³	13
Abbildung 7 Schematische Darstellung der energieabhängigen Zustandsdichte eines Halbleiters mit Interbandzuständen. Für dieses Beispiel werden die Interbandzustände nahe des Leitungsbands angenommen. Grundsätzlich können Interbandzustände jedoch überall in der Bandlücke auftreten.....	15
Abbildung 8 Schematische Darstellung möglicher Trappingprozesse in einem Halbleiter. Löcher (h^+) und Elektronen (e^-) werden aus der Anode, beziehungsweise der Kathode, in das Material injiziert. Elektronen wandern im blau dargestellten Leitungsband, während Löcher im rot dargestellten Valenzband verbleiben.....	16
Abbildung 9 a) Delokalisierung der elektronischen Wellenfunktion in einer Regelmäßigen Anordnung perfekt einförmiger Nanopartikel. Die Wellenfunktion der einzelnen Partikel ist in lila dargestellt. Das Ergebnis der Kopplung zweier überlappender Wellenfunktionen ist in türkis dargestellt. Der Potentialverlauf wird durch den Partikelabstand Δx und die Höhe der Potentialbarriere ΔE beeinflusst. Die Kopplung kann durch verkleinern von b) ΔE und c) Δx vergrößert werden.	17
Abbildung 10 Schematische Darstellung eines möglichen Mechanismus für Loch- und Elektronentransport in einem Nanopartikelmaterial mit zwei unterschiedlichen Ligandenmolekülen. Die Abbildung ist angelehnt an Abbildung 12 aus Ref. 23.....	20
Abbildung 11 Aufbau eines Dünnschicht-Transistors (TFT).....	23

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 12 Banddiagramm eines idealen TFT im a) Gleichgewichtszustand, b) Anreicherungsregime, c) Verarmungsregime und d) Umkehrungsregime. Die Graphik basiert auf einer Abbildung aus der Veröffentlichung von Gilles Horowitz. ⁴⁵	24
Abbildung 13 a) Gate abhängige Charakteristik eines ideellen n-leitungs FET. b) Strom-Spannungs-Diagramm eines n-leitungs FET bei unterschiedlichen Gate-Spannungen.	24
Abbildung 14 Schematischer Verlauf der Monomerkonzentration im Reaktionsgemisch während einer Partikelsynthese gemäß dem LaMer-Modell.....	27
Abbildung 15 Darstellung eines PbS Nanokristalls mit vollständig abgesättigter Oberfläche. Bei dem abgebildeten Ligandenmolekül handelt es sich um Ölsäure. Übernommen aus Zherebetsky et al. ³³	30
Abbildung 16 Typischer zur Partikelsynthese verwendeter Aufbau, a) vor der Injektion der Schwefellösung und b) unmittelbar nach der Injektion.	32
Abbildung 17 Strukturformel des deprotonierten Dicarboxy-Tetrathiafulvalen-Moleküls.....	33
Abbildung 18 Herstellungsmethode von Kupfer-4,4',4'',4'''-Tetraaminophthalocyanin.	34
Abbildung 19 Reaktionsmechanismus a) der Synthese von geschütztem 5-Acetylthio-[2,2':5,2''-Terthiophen] sowie b) der Entschützung zu 5,5'''-Dithiol-[2,2':5,2''-Terthiophen].	36
Abbildung 20 Schematische Darstellung der Rotationsbeschichtung eines Substrats. a) zeigt das mit der Ligandenlösung bedeckte Substrat. In b) wird die Flüssigkeit durch die Rotation nach außen getragen und baut sich an den Rändern auf. c) Der nach dem Abrotieren der Flüssigkeit zurückbleibende Partikelfilm.	38
Abbildung 21 Schematische Darstellung der wichtigen Schritte bei der Filmherstellung über die Grenzflächenmethode. Übernommen und abgewandelt aus Ref. 3.....	40
Abbildung 22 Entstehung des Partikelfilms im Verlauf der Grenzflächenmethode bei niedriger Dispersionsgeschwindigkeit ($\leq 0,2$ mL/min).....	41
Abbildung 23 Entstehung des Partikelfilms im Verlauf der Grenzflächenmethode bei hoher Dispersionsgeschwindigkeit (≥ 1 mL/min).	41
Abbildung 24 XPS Spektrum eines 1) PbS/Ölsäure films und eines 2) PbS/Cu-TAPc Films. Die Graphik ist aus Ref. 3 übernommen und abgewandelt worden.....	43
Abbildung 25 Messgeometrie eines GISAXS Experiments. Abbildung zur Verfügung gestellt von Dr. Andreas Meyer, Uni Hamburg. ⁸⁸	45
Abbildung 26 a) HR-TEM und b) TEM Aufnahme eines mesokristallinen PbS NC-Films. c) Elektronenbeugungsbild der in a) abgebildeten Probe. Es wurde an	

Abbildungsverzeichnis

unterschiedlichen Stellen gemessen. Daher ist die Ausrichtung der Partikel in a) nicht gleich der Ausrichtung des Beugungsmusters in c). d) REM Aufnahme eines vergleichbaren Films. Das HR-TEM-Bild a) und das Beugungsbild c) wurden, im Rahmen eines Nutzerprojekts an der „Molecular Foundry“ in Kalifornien, durch Frau Virginia Altoe aufgenommen. b) und d) wurden am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Tübingen durch Frau Elke Nadler aufgenommen..... 49

Abbildung 27 Geometrie eines a) einzelnen Kontaktpaares, sowie b) eines ganzen FET-Testsubstrats. 50

Abbildung 28 Schaltkreis eines Feldeffekttransistors mit drei Kontakten: Source, Drain und Gate. 51

Abbildung 29 NMR Spektrogramm des hergestellten T3DSAc-Moleküls in deuteriertem Chloroform.182

Literaturverzeichnis

- (1) André, A.; Zherebetsky, D.; Hanifi, D.; He, B.; Samadi Khoshkhoo, M.; Jankowski, M.; Chassé, T.; Wang, L.-W.; Schreiber, F.; Salleo, A. *et al.* Toward Conductive Mesocrystalline Assemblies: PbS Nanocrystals Cross-Linked with Tetrathiafulvalene Dicarboxylate. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 8105–8115.
- (2) Novak, J.; Banerjee, R.; Kornowski, A.; Jankowski, M.; André, A.; Weller, H.; Schreiber, F.; Scheele, M. Site-Specific Ligand Interactions Favor the Tetragonal Distortion of PbS Nanocrystal Superlattices. *ACS applied materials & interfaces* **2016**, *8*, 22526–22533.
- (3) André, A.; Theurer, C.; Lauth, J.; Maiti, S.; Hodas, M.; Samadi Khoshkhoo, M.; Kinge, S.; Meixner, A. J.; Schreiber, F.; Siebbeles, L. D. A. *et al.* Structure, transport and photoconductance of PbS quantum dot monolayers functionalized with a copper phthalocyanine derivative. *Chemical communications (Cambridge, England)* **2017**, *53*, 1700–1703.
- (4) Zaluzhnyy, I.; Kurta, R. P.; André, A.; Gorobtsov, O.; Rose, M.; Skopintsev, P.; Besedin, I.; Zozulya, A. V.; Sprung, M.; Schreiber, F. *et al.* Quantifying Angular Correlations between the Atomic Lattice and Superlattice of Nanocrystals Assembled with Directional Linking. *Nano letters* **2017**, DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b00584.
- (5) Maiti, S.; André, A.; Banerjee, R.; Hagenlocher, J.; Konovalov, O.; Schreiber, F.; Scheele, M. Monitoring Self-Assembly and Ligand Exchange of PbS Nanocrystal Superlattices at the Liquid/Air Interface in Real Time. *The journal of physical chemistry letters* **2018**, *9*, 739–744.
- (6) André, A.; Weber, M.; Wurst, K. M.; Maiti, S.; Schreiber, F.; Scheele, M. Electron-Conducting PbS Nanocrystal Superlattices with Long-Range Order Enabled by Terthiophene Molecular Linkers. *ACS applied materials & interfaces* **2018**, *10*, 24708–24714.
- (7) Kumar, B.; Kaushik, B. K.; Negi, Y. S. Perspectives and challenges for organic thin film transistors: Materials, devices, processes and applications. *J Mater Sci: Mater Electron* **2014**, *25*, 1–30.
- (8) Brinkman, W. F.; Haggan, D. E.; Troutman, W. W. A history of the invention of the transistor and where it will lead us. *IEEE J. Solid-State Circuits* **1997**, *32*, 1858–1865.
- (9) Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogen derivatives of polyacetylene, (CH) x. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 578.
- (10) Der Unterschied zwischen QLED und OLED. <http://www.samsung.com/de/entdecken/entertainment/unterschied-qled-und-oled/> (accessed August 26, 2017).
- (11) Hsin-Fei, M. *Polymer electronics*; Pan Stanford: Singapore, 2013.
- (12) Kagan, C. R.; Murray, C. B. Charge transport in strongly coupled quantum dot solids. *Nat Nano* **2015**, *10*, 1013–1026.

- (13) Yue, Z.; Lisdat, F.; Parak, W. J.; Hickey, S. G.; Tu, L.; Sabir, N.; Dorfs, D.; Bigall, N. C. Quantum-dot-based photoelectrochemical sensors for chemical and biological detection. *ACS applied materials & interfaces* **2013**, *5*, 2800–2814.
- (14) Englund, D.; Fushman, I.; Faraon, A.; Vučković, J. Quantum dots in photonic crystals: From quantum information processing to single photon nonlinear optics. *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications* **2009**, *7*, 56–62.
- (15) Grim, J. Q.; Manna, L.; Moreels, I. A sustainable future for photonic colloidal nanocrystals. *Chemical Society reviews* **2015**, *44*, 5897–5914.
- (16) Borchert, H. *Solar Cells Based on Colloidal Nanocrystals*; Springer Series in Materials Science 196; Springer-Verlag, 2014.
- (17) Kramer, I. J.; Sargent, E. H. The Architecture of Colloidal Quantum Dot Solar Cells: Materials to Devices. *Chemical reviews* **2013**, *114*, 863–882.
- (18) Carey, G. H.; Abdelhady, A. L.; Ning, Z.; Thon, S. M.; Bakr, O. M.; Sargent, E. H. Colloidal Quantum Dot Solar Cells. *Chemical reviews* **2015**, *115*, 12732–12763.
- (19) Hetsch, F.; Zhao, N.; Kershaw, S. V.; Rogach, A. L. Quantum dot field effect transistors. *Materials Today* **2013**, *16*, 312–325.
- (20) Liu, Y.; Tolentino, J.; Gibbs, M.; Ihly, R.; Perkins, C. L.; Liu, Y.; Crawford, N.; Hemminger, J. C.; Law, M. PbSe quantum dot field-effect transistors with air-stable electron mobilities above $7 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. *Nano letters* **2013**, *13*, 1578–1587.
- (21) Tang, J.; Sargent, E. H. Infrared Colloidal Quantum Dots for Photovoltaics: Fundamentals and Recent Progress. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 12–29.
- (22) Boneschanscher, M. P.; Evers, W. H.; Geuchies, J. J.; Altantzis, T.; Goris, B.; Rabouw, F. T.; van Rossum, S. A. P.; van der Zant, H. S. J.; Siebbeles, L. D. A.; van Tendeloo, G. *et al.* Long-range orientation and atomic attachment of nanocrystals in 2D honeycomb superlattices. *Science (New York, N.Y.)* **2014**, *344*, 1377–1380.
- (23) Zarghami, M. H.; Liu, Y.; Gibbs, M.; Gebremichael, E.; Webster, C.; Law, M. p-Type PbSe and PbS Quantum Dot Solids Prepared with Short-Chain Acids and Diacids. *ACS nano* **2010**, *4*, 2475–2485.
- (24) Zhang, H.; Jang, J.; Liu, W.; Talapin, D. V. Colloidal Nanocrystals with Inorganic Halide, Pseudohalide, and Halometallate Ligands. *ACS nano* **2014**, *8*, 7359–7369.
- (25) Scheele, M.; Bruetting, W.; Schreiber, F. Coupled Organic-Inorganic Nanostructures. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 97–111.
- (26) Scheele, M.; Hanifi, D.; Zherebetsky, D.; Chourou, S. T.; Axnanda, S.; Rancatore, B. J.; Thorkelsson, K.; Xu, T.; Liu, Z.; Wang, L.-W. *et al.* PbS Nanoparticles Capped with Tetrathiafulvalenetetracarboxylate: Utilizing Energy Level Alignment for Efficient Carrier Transport. *ACS nano* **2014**, *8*, 2532–2540.
- (27) Schedel, C.; Thalwitzer, R.; Khoshkhoo, M. S.; Scheele, M. Towards Photo-Switchable Transport in Quantum Dot Solids. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2017**, *231*, 8105.
- (28) Göpel, W.; Ziegler, C. *Einführung in die Materialwissenschaften: Physikalisch-chemische Grundlagen und Anwendungen*; Einführung in die Materialwissenschaften:

Physikalisch-chemische Grundlagen und Anwendungen 98; Vieweg+Teubner Verlag: Wiesbaden, 1996.

(29) Haken, H.; Wolf, H. C. *Molekülphysik und Quantenchemie: Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen : mit 43 Tabellen und 133 Aufgaben*, 5., völlig neubearb. und erw. Aufl.; Springer-Lehrbuch; Springer: Berlin [u.a.], 2006.

(30) Ziman, J. M.; Rennert, P. *Prinzipien der Festkörpertheorie*, 2. Aufl., autorisierte und gemeinsam mit dem Verfasser überarb. dt. Übersetzung, [Nachdr.]; Deutsch: Thun [u.a.], 1999.

(31) Heda, N. L.; Rathor, A.; Sharma, V.; Ahmed, G.; Sharma, Y.; Ahuja, B. L. Study of electronic structure and Compton profiles of PbS and PbSe. *Journal of Alloys and Compounds* **2008**, *463*, 47–54.

(32) Wise, F. W. Lead Salt Quantum Dots: the Limit of Strong Quantum Confinement. *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 773–780.

(33) Pietryga, J. M.; Park, Y.-S.; Lim, J.; Fidler, A. F.; Bae, W. K.; Brovelli, S.; Klimov, V. I. Spectroscopic and Device Aspects of Nanocrystal Quantum Dots. *Chemical reviews* **2016**, *116*, 10513–10622.

(34) Brown, P. R.; Kim, D.; Lunt, R. R.; Zhao, N.; Bawendi, M. G.; Grossman, J. C.; Bulovic, V. Energy level modification in lead sulfide quantum dot thin films through ligand exchange. *ACS nano* **2014**, *8*, 5863–5872.

(35) Zherebetsky, D.; Scheele, M.; Zhang, Y.; Bronstein, N.; Thompson, C.; Britt, D.; Salmeron, M.; Alivisatos, P.; Wang, L.-W. Hydroxylation of the surface of PbS nanocrystals passivated with oleic acid. *Science (New York, N.Y.)* **2014**, *344*, 1380–1384.

(36) Boles, M. A.; Ling, D.; Hyeon, T.; Talapin, D. V. The surface science of nanocrystals. *Nature materials* **2016**, *15*, 141–153.

(37) Talapin, D. V.; Murray, C. B. PbSe nanocrystal solids for n- and p-channel thin film field-effect transistors. *Science* **2005**, *310*, 86–89.

(38) Norris, D. J.; Efros, A. L.; Erwin, S. C. Doped nanocrystals. *Science (New York, N.Y.)* **2008**, *319*, 1776–1779.

(39) Scheele, M. *To Be or not to Be: Band-Like Transport in Quantum Dot Solids*, 2015. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 229 (1-2).

(40) Lee, J.-S.; Kovalenko, M. V.; Huang, J.; Chung, D. S.; Talapin, D. V. Band-like transport, high electron mobility and high photoconductivity in all-inorganic nanocrystal arrays. *Nat Nano* **2011**, *6*, 348–352.

(41) Anderson, P. W. Absence of Diffusion in Certain Random Lattices. *Phys. Rev.* **1958**, *109*, 1492–1505.

(42) Mott, N. F. Electrons in disordered structures. *Advances in Physics* **1967**, *16*, 49–144.

(43) Mott, N. F. Conduction in non-crystalline materials. *Philosophical Magazine* **1969**, *19*, 835–852.

(44) Efros, A. L.; Shklovskii, B. I. Coulomb gap and low temperature conductivity of disordered systems. *Journal of Physics C: Solid State Physics* **1975**, *8*, L49-.

- (45) Holstein, T. Studies of polaron motion: Part I. The molecular-crystal model. *Annals of Physics* **1959**, *8*, 325–342.
- (46) Holstein, T. Studies of Polaron Motion: Part II. The Small Polaron. *Annals of Physics* **1959**, *8*, 343–389.
- (47) Horowitz, G. Organic Field-Effect Transistors. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **1998**, *10*, 365–377.
- (48) Prodanovic, N.; Vukmirovic, N.; Ikonic, Z.; Harrison, P.; Indjin, D. Importance of Polaronic Effects for Charge Transport in CdSe Quantum Dot Solids. *The journal of physical chemistry letters* **2014**, *5*, 1335–1340.
- (49) Remacle, F.; Levine, R. D. Quantum Dots as Chemical Building Blocks: Elementary Theoretical Considerations. *ChemPhysChem* **2001**, *2*, 20–36.
- (50) Talapin, D. V.; Lee, J.-S.; Kovalenko, M. V.; Shevchenko, E. V. Prospects of Colloidal Nanocrystals for Electronic and Optoelectronic Applications. *Chemical reviews* **2009**, *110*, 389–458.
- (51) Zabet-Khosousi, A.; Dhirani, A.-A. Charge Transport in Nanoparticle Assemblies. *Chemical reviews* **2008**, *108*, 4072–4124.
- (52) Yu, D.; Wang, C.; Guyot-Sionnest, P. n-Type conducting CdSe nanocrystal solids. *Science* **2003**, *300*, 1277–1280.
- (53) Lazarenkova, O. L.; Balandin, A. A. Miniband formation in a quantum dot crystal. *J. Appl. Phys.* **2001**, *89*, 5509–5515.
- (54) Jang, J.; Liu, W.; Son, J. S.; Talapin, D. V. Temperature-Dependent Hall and Field-Effect Mobility in Strongly Coupled All-Inorganic Nanocrystal Arrays. *Nano letters* **2014**, *14*, 653–662.
- (55) Ulbricht, R.; Hendry, E.; Shan, J.; Heinz, T. F.; Bonn, M. Carrier dynamics in semiconductors studied with time-resolved terahertz spectroscopy. *Rev. Mod. Phys.* **2011**, *83*, 543–586.
- (56) Lloyd-Hughes, J.; Jeon, T.-I. A Review of the Terahertz Conductivity of Bulk and Nano-Materials. *J Infrared Milli Terahz Waves* **2012**, *33*, 871–925.
- (57) Lilienfeld, J. E. Method and Apparatus for Controlling Electric Currents. US Patent 140368.
- (58) Kahng, D.; Atalla, M. M. Silicon-Silicon Dioxide Field Induced Surface Devices. In *IRE-AIEE Solid-State Device Research Conference*; Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, Pa., 1960.
- (59) Ying Fu. *Physical Models of Semiconductor Quantum Devices*, 2014.
- (60) Weis, M. Gradual channel approximation models for organic field-effect transistors: The space-charge field effect. *Journal of Applied Physics* **2012**, *111*, 54506.
- (61) Horowitz, G.; Lang, P.; Mottaghi, M.; Aubin, H. Extracting Parameters from the Current-Voltage Characteristics of Organic Field-Effect Transistors. *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 1069–1074.
- (62) Brown, A. R.; Jarrett, C. P.; Leeuw, D. M. de; Matters, M. Field-effect transistors made from solution-processed organic semiconductors. *Synthetic Metals* **1997**, *88*, 37–55.

- (63) Coehoorn, R.; Pasveer, W. F.; Bobbert, P. A.; Michels, M. A. J. Charge-carrier concentration dependence of the hopping mobility in organic materials with Gaussian disorder. *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, DOI: 10.1103/PhysRevB.72.155206.
- (64) Weis, M.; Manaka, T.; Iwamoto, M. Origin of electric field distribution in organic field-effect transistor: Experiment and analysis. *Journal of Applied Physics* **2009**, *105*, 24505.
- (65) Shockley, W. A Unipolar "Field-Effect" Transistor. *Proc. IRE* **1952**, *40*, 1365–1376.
- (66) LaMer, V. K.; Dinegar, R. H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *Journal of the American Chemical Society* **1950**, *72*, 4847–4854.
- (67) van Embden, J.; Chesman, A. S. R.; Jasieniak, J. J. The Heat-Up Synthesis of Colloidal Nanocrystals. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 2246–2285.
- (68) Kwon, S. G.; Hyeon, T. Formation Mechanisms of Uniform Nanocrystals via Hot-Injection and Heat-Up Methods. *Small* **2011**, *7*, 2685–2702.
- (69) Sugimoto, T. Preparation of monodispersed colloidal particles. *Advances in Colloid and Interface Science* **1987**, *28*, 65–108.
- (70) Talapin, D. V.; Rogach, A. L.; Haase, M.; Weller, H. Evolution of an Ensemble of Nanoparticles in a Colloidal Solution: Theoretical Study. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 12278–12285.
- (71) Bastús, N. G.; Comenge, J.; Puntès, V. Kinetically controlled seeded growth synthesis of citrate-stabilized gold nanoparticles of up to 200 nm: Size focusing versus Ostwald ripening. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2011**, *27*, 11098–11105.
- (72) Zhuang, Z.; Peng, Q.; Li, Y. Controlled synthesis of semiconductor nanostructures in the liquid phase. *Chemical Society reviews* **2011**, *40*, 5492–5513.
- (73) Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 8706–8715.
- (74) Yang, J.; Lee, J. Y.; Ying, J. Y. Phase transfer and its applications in nanotechnology. *Chemical Society reviews* **2011**, *40*, 1672–1696.
- (75) Weidman, M. C.; Beck, M. E.; Hoffman, R. S.; Prins, F.; Tisdale, W. A. Monodisperse, air-stable PbS nanocrystals via precursor stoichiometry control. *ACS nano* **2014**, *8*, 6363–6371.
- (76) Moreels, I.; Lambert, K.; Smeets, D.; Muynck, D. de; Nollet, T.; Martins, J. C.; Vanhaecke, F.; Vantomme, A.; Delerue, C.; Allan, G. *et al.* Size-dependent optical properties of colloidal PbS quantum dots. *ACS nano* **2009**, *3*, 3023–3030.
- (77) Streetman, B. G.; Banerjee, S. *Solid state electronic devices*, 6th ed.; Prentice-Hall series in solid state physical electronics; Prentice Hall: Upper Saddle River, N.J., London, 2006.
- (78) Melby, L. R.; Hartzler, H. D.; Sheppard, W. A. Improved synthesis of tetrathiafulvalene. *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 2456–2458.

- (79) Jung, S.-H.; Choi, J.-H.; Yang, S.-M.; Cho, W.-J.; Ha, C.-S. Syntheses and characterization of soluble phthalocyanine derivatives for organic electroluminescent devices. *Materials Science and Engineering: B* **2001**, *85*, 160–164.
- (80) Taniguchi, S.-i.; Minamoto, M.; Matsushita, M. M.; Sugawara, T.; Kawada, Y.; Bethell, D. Electron transport in networks of gold nanoparticles connected by oligothiophene molecular wires. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 3459.
- (81) Boer, B. de; Meng, H.; Perepichka, D. F.; Zheng, J.; Frank, M. M.; Chabal, Y. J.; Bao, Z. Synthesis and Characterization of Conjugated Mono- and Dithiol Oligomers and Characterization of Their Self-Assembled Monolayers. *Langmuir* **2003**, *19*, 4272–4284.
- (82) Butler, I. Removal of dissolved oxygen from water: A comparison of four common techniques. *Talanta* **1994**, *41*, 211–215.
- (83) National Institute of Standards and Technology. Carbon dioxide. <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C124389&Type=IR-SPEC&Index=1> (accessed August 11, 2017).
- (84) Common Infrared Optical Materials and Coatings: A Guide to Properties, Performance and Applications. <https://www.photonics.com/EDU/Handbook.aspx?AID=25495> (accessed August 11, 2017).
- (85) Material: Kaliumbromid (KBr) - Korth Kristalle GmbH. <http://www.korth.de/index.php/material-detailansicht/items/15.html> (accessed August 11, 2017).
- (86) Hahn, D. Calcium Fluoride and Barium Fluoride Crystals in Optics. *Optik & Photonik* **2014**, *9*, 45–48.
- (87) Weber, M. J. *Handbook of optical materials*; CRC Press: Boca Raton, FL, 2002.
- (88) Massa, W. *Kristallstrukturbestimmung*, 8., überarb. Aufl.; Studienbücher Chemie; Springer Spektrum: Wiesbaden, 2015.
- (89) Renaud, G.; Lazzari, R.; Leroy, F. Probing surface and interface morphology with Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering. *Surface Science Reports* **2009**, *64*, 255–380.
- (90) Meyer, A. GISAXS Geometrie. <http://gisaxs.de/theory.html> (accessed August 16, 2017).
- (91) Liu, Y.; Gibbs, M.; Puthussery, J.; Gaik, S.; Ihly, R.; Hillhouse, H. W.; Law, M. Dependence of carrier mobility on nanocrystal size and ligand length in PbSe nanocrystal solids. *Nano letters* **2010**, *10*, 1960–1969.
- (92) Luther, J. M.; Law, M.; Song, Q.; Perkins, C. L.; Beard, M. C.; Nozik, A. J. Structural, optical, and electrical properties of self-assembled films of PbSe nanocrystals treated with 1,2-ethanedithiol. *ACS nano* **2008**, *2*, 271–280.
- (93) Shevchenko, E. V.; Talapin, D. V.; Rogach, A. L.; Kornowski, A.; Haase, M.; Weller, H. Colloidal Synthesis and Self-Assembly of CoPt₃ Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 11480–11485.
- (94) Weidman, M. C.; Yager, K. G.; Tisdale, W. A. Interparticle Spacing and Structural Ordering in Superlattice PbS Nanocrystal Solids Undergoing Ligand Exchange. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 474–482.

- (95) Zhang, J.; Tolentino, J.; Smith, E. R.; Zhang, J.; Beard, M. C.; Nozik, A. J.; Law, M.; Johnson, J. C. Carrier Transport in PbS and PbSe QD Films Measured by Photoluminescence Quenching. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 16228–16235.
- (96) Dong, A.; Jiao, Y.; Milliron, D. J. Electronically coupled nanocrystal superlattice films by in situ ligand exchange at the liquid-air interface. *ACS nano* **2013**, *7*, 10978–10984.
- (97) Bahrig, L.; Hickey, S. G.; Eychmuller, A. Mesocrystalline materials and the involvement of oriented attachment - a review. *CrystEngComm* **2014**, *16*, 9408–9424.
- (98) Cölfen, H.; Antonietti, M. Mesocrystals: Inorganic Superstructures Made by Highly Parallel Crystallization and Controlled Alignment. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5576–5591.
- (99) Murray, C. B.; Kagan, C. R.; Bawendi, M. G. Self-Organization of CdSe Nanocrystallites into Three-Dimensional Quantum Dot Superlattices. *Science* **1995**, *270*, 1335–1338.
- (100) Bian, K.; Choi, J. J.; Kaushik, A.; Clancy, P.; Smilgies, D.-M.; Hanrath, T. Shape-Anisotropy Driven Symmetry Transformations in Nanocrystal Superlattice Polymorphs. *ACS nano* **2011**, *5*, 2815–2823.
- (101) Choi, J. J.; Bealing, C. R.; Bian, K.; Hughes, K. J.; Zhang, W.; Smilgies, D.-M.; Hennig, R. G.; Engstrom, J. R.; Hanrath, T. Controlling Nanocrystal Superlattice Symmetry and Shape-Anisotropic Interactions through Variable Ligand Surface Coverage. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 3131–3138.
- (102) Li, R.; Bian, K.; Hanrath, T.; Bassett, W. A.; Wang, Z. Decoding the superlattice and interface structure of truncate PbS nanocrystal-assembled supercrystal and associated interaction forces. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 12047–12055.
- (103) Simon, P.; Rosseeva, E.; Baburin, I. A.; Liebscher, L.; Hickey, S. G.; Cardoso-Gil, R.; Eychmüller, A.; Kniep, R.; Carrillo-Cabrera, W. PbS-Organic Mesocrystals: The Relationship between Nanocrystal Orientation and Superlattice Array. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10776–10781.
- (104) Kaushik, A. P.; Lukose, B.; Clancy, P. The Role of Shape on Electronic Structure and Charge Transport in Faceted PbSe Nanocrystals. *ACS nano* **2014**, *8*, 2302–2317.
- (105) Moreels, I.; Justo, Y.; Geyter, B. de; Haustraete, K.; Martins, J. C.; Hens, Z. Size-Tunable, Bright, and Stable PbS Quantum Dots: A Surface Chemistry Study. *ACS nano* **2011**, *5*, 2004–2012.
- (106) Mercier, N.; Giffard, M.; Pilet, G.; Allain, M.; Hudhomme, P.; Mabon, G.; Levillain, E.; Gorgues, A.; Riou, A. (TTF)₂[TTF(CO₂H)₂(CO₂)₂]: A wholly TTF material containing TTF radical cations and TTF derived anions. *Chemical communications (Cambridge, England)* **2001**, 2722–2723.
- (107) Cardona, C. M.; Li, W.; Kaifer, A. E.; Stockdale, D.; Bazan, G. C. Electrochemical considerations for determining absolute frontier orbital energy levels of conjugated polymers for solar cell applications. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2367–2371.

- (108) Hintz, H.; Peisert, H.; Egelhaaf, H.-J.; Chassé, T. Reversible and Irreversible Light-Induced p-Doping of P3HT by Oxygen Studied by Photoelectron Spectroscopy (XPS/UPS). *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 13373–13376.
- (109) Preobrajenski, A.B.; Chassé, T. Epitaxial growth and interface structure of PbS on InP(110). *Applied Surface Science* **1999**, *142*, 394–399.
- (110) Moreels, I.; Fritzing, B.; Martins, J. C.; Hens, Z. Surface Chemistry of Colloidal PbSe Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 15081–15086.
- (111) Axnanda, S.; Scheele, M.; Crumlin, E.; Mao, B.; Chang, R.; Rani, S.; Faiz, M.; Wang, S.; Alivisatos, A. P.; Liu, Z. Direct work function measurement by gas phase photoelectron spectroscopy and its application on PbS nanoparticles. *Nano letters* **2013**, *13*, 6176–6182.
- (112) Jasieniak, J.; Califano, M.; Watkins, S. E. Size-Dependent Valence and Conduction Band-Edge Energies of Semiconductor Nanocrystals. *ACS nano* **2011**, *5*, 5888–5902.
- (113) Wang, Z.; Schliehe, C.; Bian, K.; Dale, D.; Bassett, W. A.; Hanrath, T.; Klinke, C.; Weller, H. Correlating Superlattice Polymorphs to Internanoparticle Distance, Packing Density, and Surface Lattice in Assemblies of PbS Nanoparticles. *Nano letters* **2013**, *13*, 1303–1311.
- (114) Sigman, M. B.; Saunders, A. E.; Korgel, B. A. Metal Nanocrystal Superlattice Nucleation and Growth. *Langmuir* **2004**, *20*, 978–983.
- (115) Rivnay, J.; Mannsfeld, S. C. B.; Miller, C. E.; Salleo, A.; Toney, M. F. Quantitative Determination of Organic Semiconductor Microstructure from the Molecular to Device Scale. *Chemical reviews* **2012**, *112*, 5488–5519.
- (116) Urbach, F. The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids. *Phys. Rev.* **1953**, *92*, 1324.
- (117) Oh, S. J.; Berry, N. E.; Choi, J.-H.; Gauldin, E. A.; Lin, H.; Paik, T.; Diroll, B. T.; Muramoto, S.; Murray, C. B.; Kagan, C. R. Designing high-performance PbS and PbSe nanocrystal electronic devices through stepwise, post-synthesis, colloidal atomic layer deposition. *Nano letters* **2014**, *14*, 1559–1566.
- (118) Bisri, S. Z.; Piliago, C.; Yarema, M.; Heiss, W.; Loi, M. A. Low driving voltage and high mobility ambipolar field-effect transistors with PbS colloidal nanocrystals. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 4309–4314.
- (119) Klauk, H. Organic thin-film transistors. *Chemical Society reviews* **2010**, *39*, 2643–2666.
- (120) Osedach, T. P.; Zhao, N.; Andrew, T. L.; Brown, P. R.; Wanger, D. D.; Strasfeld, D. B.; Chang, L.-Y.; Bawendi, M. G.; Bulovic, V. Bias-Stress Effect in 1,2-Ethanedithiol-Treated PbS Quantum Dot Field-Effect Transistors. *ACS nano* **2012**, *6*, 3121–3127.
- (121) Yazdani, N.; Bozyigit, D.; Yarema, O.; Yarema, M.; Wood, V. Hole Mobility in Nanocrystal Solids as a Function of Constituent Nanocrystal Size. *The journal of physical chemistry letters* **2014**, *5*, 3522–3527.

- (122) Nagel, M.; Hickey, S. G.; Frömsdorf, A.; Kornowski, A.; Weller, H. Synthesis of Monodisperse PbS Nanoparticles and Their Assembly into Highly Ordered 3D Colloidal Crystals. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2007**, *221*, 427–437.
- (123) Cody, G. D. Urbach edge of crystalline and amorphous silicon: A personal review. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1992**, *141*, 3–15.
- (124) Skumanich, A.; Frova, A.; Amer, N. M. Urbach tail and gap states in hydrogenated a-SiC and a-SiGe alloys. *Solid State Communications* **1985**, *54*, 597–601.
- (125) Guyot-Sionnest, P.; Lhuillier, E.; Liu, H. A mirage study of CdSe colloidal quantum dot films, Urbach tail, and surface states. *The Journal of Chemical Physics* **2012**, *137*, 154704–154706.
- (126) Cody, G. D.; Tiedje, T.; Abeles, B.; Brooks, B.; Goldstein, Y. Disorder and the Optical-Absorption Edge of Hydrogenated Amorphous Silicon. *Phys. Rev. Lett.* **1981**, *47*, 1480–1483.
- (127) Asil, D.; Walker, B. J.; Ehrler, B.; Vaynzof, Y.; Sepe, A.; Bayliss, S.; Sadhanala, A.; Chow, P. C. Y.; Hopkinson, P. E.; Steiner, U. *et al.* Role of PbSe Structural Stabilization in Photovoltaic Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25*, 928–935.
- (128) Erslev, P. T.; Chen, H.-Y.; Gao, J.; Beard, M. C.; Frank, A. J.; van de Lagemaat, J.; Johnson, J. C.; Luther, J. M. Sharp exponential band tails in highly disordered lead sulfide quantum dot arrays. *Phys. Rev. B* **2012**, *86*, 155313-.
- (129) Foos, E. E. The Complex Interaction of Spectroscopic Shifts and Electronic Properties in Semiconductor Nanocrystal Films. *The journal of physical chemistry letters* **2013**, *4*, 625–632.
- (130) Wolcott, A.; Doyeux, V.; Nelson, C. A.; Gearba, R.; Lei, K. W.; Yager, K. G.; Dolocan, A. D.; Williams, K.; Nguyen, D.; Zhu, X.-Y. Anomalous Large Polarization Effect Responsible for Excitonic Red Shifts in PbSe Quantum Dot Solids. *The journal of physical chemistry letters* **2011**, *2*, 795–800.
- (131) Scheele, M.; Engel, J. H.; Ferry, V. E.; Hanifi, D.; Liu, Y.; Alivisatos, A. P. Nonmonotonic Size Dependence in the Hole Mobility of Methoxide-Stabilized PbSe Quantum Dot Solids. *ACS nano* **2013**, *7*, 6774–6781.
- (132) Tang, J.; Brzozowski, L.; Barkhouse, D. A. R.; Wang, X.; Debnath, R.; Wolowiec, R.; Palmiano, E.; Levina, L.; Pattantyus-Abraham, A. G.; Jamakosmanovic, D. *et al.* Quantum dot photovoltaics in the extreme quantum confinement regime: The surface-chemical origins of exceptional air- and light-stability. *ACS nano* **2010**, *4*, 869–878.
- (133) Doellefeld, H.; Weller, H.; Eychmueller, A. Particle-Particle Interactions in Semiconductor Nanocrystal Assemblies. *Nano letters* **2001**, *1*, 267–269.
- (134) Semonin, O. E.; Johnson, J. C.; Luther, J. M.; Midgett, A. G.; Nozik, A. J.; Beard, M. C. Absolute Photoluminescence Quantum Yields of IR-26 Dye, PbS, and PbSe Quantum Dots. *The journal of physical chemistry letters* **2010**, *1*, 2445–2450.
- (135) Wehrenberg, B. L.; Yu, D.; Ma, J.; Guyot-Sionnest, P. Conduction in charged PbSe nanocrystal films. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 20192–20199.

- (136) Evers, W. H.; Schins, J. M.; Aerts, M.; Kulkarni, A.; Capiod, P.; Berthe, M.; Grandidier, B.; Delerue, C.; van der Zant, H. S. J.; van Overbeek, C. *et al.* High charge mobility in two-dimensional percolative networks of PbSe quantum dots connected by atomic bonds. *Nature communications* **2015**, *6*, 8195.
- (137) Murphy, J. E.; Beard, M. C.; Nozik, A. J. Time-Resolved Photoconductivity of PbSe Nanocrystal Arrays. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 25455–25461.
- (138) Talgorn, E.; Gao, Y.; Aerts, M.; Kunneman, L. T.; Schins, J. M.; J., S.; van A, H.; van der J, Z. S.; Houtepen, A. J.; A., S. D. Unity quantum yield of photogenerated charges and band-like transport in quantum-dot solids. *Nat Nano* **2011**, *6*, 733–739.
- (139) Narayan, T. C.; Miyakai, T.; Seki, S.; Dincă, M. High charge mobility in a tetrathiafulvalene-based microporous metal-organic framework. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 12932–12935.
- (140) Vandewal, K.; Albrecht, S.; Hoke, E. T.; Graham, K. R.; Widmer, J.; Douglas, J. D.; Schubert, M.; Mateker, W. R.; Bloking, J. T.; Burkhard, G. F. *et al.* Efficient charge generation by relaxed charge-transfer states at organic interfaces. *Nature materials* **2014**, *13*, 63–68.
- (141) Salomon, A.; Cahen, D.; Lindsay, S.; Tomfohr, J.; Engelkes, V. B.; Frisbie, C. D. Comparison of Electronic Transport Measurements on Organic Molecules. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 1881–1890.
- (142) Toher, C.; Filippetti, A.; Sanvito, S.; Burke, K. Self-Interaction Errors in Density-Functional Calculations of Electronic Transport. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 146402-.
- (143) Lindsay, S. M.; Ratner, M. A. Molecular Transport Junctions: Clearing Mists. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 23–31.
- (144) Quek, S. Y.; Venkataraman, L.; Choi, H. J.; Louie, S. G.; Hybertsen, M. S.; Neaton, J. B. Amine-gold linked single-molecule circuits: Experiment and theory. *Nano letters* **2007**, *7*, 3477–3482.
- (145) Sau, J. D.; Neaton, J. B.; Choi, H. J.; Louie, S. G.; Cohen, M. L. Electronic Energy Levels of Weakly Coupled Nanostructures: C60-Metal Interfaces. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101*, 026804-.
- (146) Perdew, J. P.; Parr, R. G.; Levy, M.; Balduz, J. L., JR. Density-Functional Theory for Fractional Particle Number: Derivative Discontinuities of the Energy. *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 1691–1694.
- (147) Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169–11186.
- (148) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)]. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396.
- (149) Heyd, J.; Scuseria, G. E.; Ernzerhof, M. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 8207–8215.
- (150) Hummer, K.; Grüneis, A.; Kresse, G. Structural and electronic properties of lead chalcogenides from first principles. *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 132502.

- (151) Perdew, J. P.; Ernzerhof, M.; Burke, K. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. *The Journal of Chemical Physics* **1996**, *105*, 9982–9985.
- (152) Greiner, M. T.; Helander, M. G.; Tang, W.-M.; Wang, Z.-B.; Qiu, J.; Lu, Z.-H. Universal energy-level alignment of molecules on metal oxides. *Nature materials* **2012**, *11*, 76–81.
- (153) Hedin, L. New Method for Calculating the One-Particle Green's Function with Application to the Electron-Gas Problem. *Phys. Rev.* **1965**, *139*, A796-A823.
- (154) Rignanese, G. M.; Blase, X.; Louie, S. G. Quasiparticle effects on tunneling currents: A study of C₂H₄ adsorbed on the Si(001)- (2 x 1) surface. *Physical review letters* **2001**, *86*, 2110–2113.
- (155) Neaton, J. B.; Hybertsen, M. S.; Louie, S. G. Renormalization of Molecular Electronic Levels at Metal-Molecule Interfaces. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 216405-.
- (156) Thygesen, K. S.; Rubio, A. Renormalization of Molecular Quasiparticle Levels at Metal-Molecule Interfaces: Trends across Binding Regimes. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 046802-.
- (157) Rostgaard, C.; Jacobsen, K. W.; Thygesen, K. S. Fully self-consistent GW calculations for molecules. *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 085103-.
- (158) Chen, W.; Tegenkamp, C.; Pfnür, H.; Bredow, T. Anomalous molecular orbital variation upon adsorption on a wide band gap insulator. *The Journal of Chemical Physics* **2010**, *132*, 214706.
- (159) Rangel, T.; Ferretti, A.; Trevisanutto, P. E.; Olevano, V.; Rignanese, G.-M. Transport properties of molecular junctions from many-body perturbation theory. *Phys. Rev. B* **2011**, *84*, 045426-.
- (160) Garcia-Lastra, J. M.; Thygesen, K. S. Erratum: Renormalization of Optical Excitations in Molecules Near a Metal Surface [Phys. Rev. Lett. 106, 187402 (2011)]. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *107*, 179901-.
- (161) Wang. Charging Effects in a CdSe Nanotetrapod. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 23330–23335.
- (162) Gai, Y.; Peng, H.; Li, J. Electronic Properties of Nonstoichiometric PbSe Quantum Dots from First Principles. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 21506–21511.
- (163) Segets, D.; Lucas, J. M.; Klupp Taylor, R. N.; Scheele, M.; Zheng, H.; Alivisatos, A. P.; Peukert, W. Determination of the Quantum Dot Band Gap Dependence on Particle Size from Optical Absorbance and Transmission Electron Microscopy Measurements. *ACS nano* **2012**, *6*, 9021–9032.
- (164) Wang, L.-W.; Zhao, Z.; Meza, J. Linear-scaling three-dimensional fragment method for large-scale electronic structure calculations. *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 165113-.
- (165) Zhao, Z.; Meza, J.; Wang, L.-W. A divide-and-conquer linear scaling three-dimensional fragment method for large scale electronic structure calculations. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2008**, *20*, 294203-.

- (166) Polarz, S. Shape Matters: Anisotropy of the Morphology of Inorganic Colloidal Particles - Synthesis and Function. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 3214–3230.
- (167) Deng, S. Electrostatic potential of point charges inside dielectric prolate spheroids. *Journal of electrostatics* **2008**, *66*, 549–560.
- (168) Simon, P.; Bahrig, L.; Baburin, I. A.; Formanek, P.; Röder, F.; Sickmann, J.; Hickey, S. G.; Eychmüller, A.; Lichte, H.; Kniep, R. *et al.* Interconnection of Nanoparticles within 2D Superlattices of PbS/Oleic Acid Thin Films. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 3042–3049.
- (169) Seto, J.; Ma, Y.; Davis, S. A.; Meldrum, F.; Gourrier, A.; Kim, Y.-Y.; Schilde, U.; Sztucki, M.; Burghammer, M.; Maltsev, S. *et al.* Structure-property relationships of a biological mesocrystal in the adult sea urchin spine. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2012**, *109*, 3699–3704.
- (170) Natalio, F.; Corrales, T. P.; Panthöfer, M.; Schollmeyer, D.; Lieberwirth, I.; Müller, W. E. G.; Kappl, M.; Butt, H.-J.; Tremel, W. Flexible Minerals: Self-Assembled Calcite Spicules with Extreme Bending Strength. *Science* **2013**, *339*, 1298–1302.
- (171) *Nanocrystals Forming Mesoscopic Structures*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.
- (172) Podsiadlo, P.; Lee, B.; Prakapenka, V. B.; Krylova, G. V.; Schaller, R. D.; Demortière, A.; Shevchenko, E. V. High-pressure structural stability and elasticity of supercrystals self-assembled from nanocrystals. *Nano letters* **2011**, *11*, 579–588.
- (173) Korgel, B. A.; Fullam, S.; Connolly, S.; Fitzmaurice, D. Assembly and Self-Organization of Silver Nanocrystal Superlattices: Ordered "Soft Spheres". *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 8379–8388.
- (174) Choi, J. J.; Bian, K.; Baumgardner, W. J.; Smilgies, D.-M.; Hanrath, T. Interface-Induced Nucleation, Orientational Alignment and Symmetry Transformations in Nanocube Superlattices. *Nano letters* **2012**, *12*, 4791–4798.
- (175) Quan, Z.; Di Wu; Zhu, J.; Evers, W. H.; Boncella, J. M.; Siebbeles, L. D. A.; Wang, Z.; Navrotsky, A.; Xu, H. Energy landscape of self-assembled superlattices of PbSe nanocrystals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2014**, *111*, 9054–9057.
- (176) Weidman, M. C.; Smilgies, D.-M.; Tisdale, W. A. Kinetics of the self-assembly of nanocrystal superlattices measured by real-time in situ X-ray scattering. *Nature materials* **2016**, *15*, 775–781.
- (177) Kalesaki, E.; Delerue, C.; Morais Smith, C.; Beugeling, W.; Allan, G.; Vanmaekelbergh, D. Dirac Cones, Topological Edge States, and Nontrivial Flat Bands in Two-Dimensional Semiconductors with a Honeycomb Nanogeometry. *Phys. Rev. X* **2014**, *4*, 011010-.
- (178) Moore, J. E. The birth of topological insulators. *Nature* **2010**, *464*, 194–198.
- (179) Britt, D. K.; Yoon, Y.; Ercius, P.; Ewers, T. D.; Alivisatos, A. P. Hexameric Octahedral Clusters of PbSe Nanocrystals Grown from Amorphous Lead(II) Carboxylate Nanoparticles. *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2544–2548.
- (180) Warren, B. E. *X-Ray Diffraction*; Addison-Wesley Publishing Co, 1969.

- (181) Goodfellow, B. W.; Yu, Y.; Bosoy, C. A.; Smilgies, D.-M.; Korgel, B. A. The Role of Ligand Packing Frustration in Body-Centered Cubic (bcc) Superlattices of Colloidal Nanocrystals. *The journal of physical chemistry letters* **2015**, *6*, 2406–2412.
- (182) Cargnello, M.; Johnston-Peck, A. C.; Diroll, B. T.; Wong, E.; Datta, B.; Damodhar, D.; Doan-Nguyen, V. V. T.; Herzing, A. A.; Kagan, C. R.; Murray, C. B. Substitutional doping in nanocrystal superlattices. *Nature* **2015**, *524*, 450–453.
- (183) Garland, E. R.; Rosen, E. P.; Clarke, L. I.; Baer, T. Structure of submonolayer oleic acid coverages on inorganic aerosol particles: Evidence of island formation. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2008**, *10*, 3156–3161.
- (184) Iwahashi, M.; Kasahara, Y.; Matsuzawa, H.; Yagi, K.; Nomura, K.; Terauchi, H.; Ozaki, Y.; Suzuki, M. Self-Diffusion, Dynamical Molecular Conformation, and Liquid Structures of n-Saturated and Unsaturated Fatty Acids. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6186–6194.
- (185) Goodfellow, B. W.; Patel, R. N.; Panthani, M. G.; Smilgies, D.-M.; Korgel, B. A. Melting and Sintering of a Body-Centered Cubic Superlattice of PbSe Nanocrystals Followed by Small Angle X-ray Scattering. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 6397–6404.
- (186) Boles, M. A.; Talapin, D. V. Self-assembly of tetrahedral CdSe nanocrystals: Effective "patchiness" via anisotropic steric interaction. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 5868–5871.
- (187) Zhang; Glotzer, S. C. Self-Assembly of Patchy Particles. *Nano letters* **2004**, *4*, 1407–1413.
- (188) Boles, M. A.; Talapin, D. V. Connecting the dots. *Science* **2014**, *344*, 1340–1341.
- (189) Agranovich, V. M.; Gartstein, Y. N.; Litinskaya, M. Hybrid Resonant Organic-Inorganic Nanostructures for Optoelectronic Applications. *Chemical reviews* **2011**, *111*, 5179–5214.
- (190) Liao, J.; Blok, S.; van der Molen, S. J.; Diefenbach, S.; Holleitner, A. W.; Schonenberger, C.; Vladyka, A.; Calame, M. Ordered nanoparticle arrays interconnected by molecular linkers: Electronic and optoelectronic properties. *Chemical Society reviews* **2015**, *44*, 999–1014.
- (191) Reiss, P.; Couderc, E.; Girolamo, J. de; Pron, A. Conjugated polymers/semiconductor nanocrystals hybrid materials-preparation, electrical transport properties and applications. *Nanoscale* **2011**, *3*, 446–489.
- (192) Zhang, Q.; Atay, T.; Tischler, J. R.; Bradley, M. S.; Bulovic, V.; Nurmikko, A. Highly efficient resonant coupling of optical excitations in hybrid organic//inorganic semiconductor nanostructures. *Nat Nano* **2007**, *2*, 555–559.
- (193) Blumstengel, S.; Sadofev, S.; Xu, C.; Puls, J.; Henneberger, F. Converting Wannier into Frenkel Excitons in an Inorganic/Organic Hybrid Semiconductor Nanostructure. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 237401.
- (194) Ehrler, B.; Walker, B. J.; Böhm, M. L.; Wilson, M. W.B.; Vaynzof, Y.; Friend, R. H.; Greenham, N. C. In situ measurement of exciton energy in hybrid singlet-fission solar cells. *Nature communications* **2012**, *3*, 1019.

- (195) Szendrei, K.; Cordella, F.; Kovalenko, M. V.; Böberl, M.; Hesser, G.; Yarema, M.; Jarzab, D.; Mikhnenko, O. V.; Gocalinska, A.; Saba, M. *et al.* Solution-Processable Near-IR Photodetectors Based on Electron Transfer from PbS Nanocrystals to Fullerene Derivatives. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 683–687.
- (196) McDonald, S. A.; Konstantatos, G.; Zhang, S.; Cyr, P. W.; Klem, E. J. D.; Levina, L.; Sargent, E. H. Solution-processed PbS quantum dot infrared photodetectors and photovoltaics. *Nature materials* **2005**, *4*, 138–142.
- (197) Nagpal, P.; Klimov, V. I. Role of mid-gap states in charge transport and photoconductivity in semiconductor nanocrystal films. *Nature communications* **2011**, *2*, 486-.
- (198) Day, P.; Price, M. G. The photoconductivity of metal-free and copper phthalocyanine crystals in high and ultra-high vacua. *J. Chem. Soc. A* **1969**, 236–240.
- (199) Liao, M.-S.; Scheiner, S. Comparative study of metal-porphyrins, -porphyrazines, and -phthalocyanines. *J. Comput. Chem.* **2002**, *23*, 1391–1403.
- (200) Kunneman, L. T.; Schins, J. M.; Pedetti, S.; Heuclin, H.; Grozema, F. C.; Houtepen, A. J.; Dubertret, B.; Siebbeles, L. D. A. Nature and Decay Pathways of Photoexcited States in CdSe and CdSe/CdS Nanoplatelets. *Nano letters* **2014**, *14*, 7039–7045.
- (201) Kunneman, L. T.; Zanella, M.; Manna, L.; Siebbeles, L. D. A.; Schins, J. M. Mobility and Spatial Distribution of Photoexcited Electrons in CdSe/CdS Nanorods. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 3146–3151.
- (202) Grozema, F. C.; Siebbeles, L. D.A. Mechanism of charge transport in self-organizing organic materials. *International Reviews in Physical Chemistry* **2008**, *27*, 87–138.
- (203) Hendry, E.; Koeberg, M.; Schins, J. M.; Siebbeles, L.D.A.; Bonn, M. Free carrier photogeneration in polythiophene versus poly(phenylene vinylene) studied with THz spectroscopy. *Chemical Physics Letters* **2006**, *432*, 441–445.
- (204) Zaumseil, J.; Baldwin, K. W.; Rogers, J. A. Contact resistance in organic transistors that use source and drain electrodes formed by soft contact lamination. *Journal of Applied Physics* **2003**, *93*, 6117–6124.
- (205) Narayan, K. S.; Kumar, N. Light responsive polymer field-effect transistor. *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 1891–1893.
- (206) Gemayel, M. E.; Börjesson, K.; Herder, M.; Duong, D. T.; Hutchison, J. A.; Ruzié, C.; Schweicher, G.; Salleo, A.; Geerts, Y.; Hecht, S. *et al.* Optically switchable transistors by simple incorporation of photochromic systems into small-molecule semiconducting matrices. *Nature communications* **2015**, *6*, 6330.
- (207) Zuechner, T.; Failla, A. V.; Hartschuh, A.; Meixner, A. J. A novel approach to detect and characterize the scattering patterns of single Au nanoparticles using confocal microscopy. *Journal of Microscopy* **2008**, *229*, 337–343.
- (208) Luan, S.; Neudeck, G. W. An experimental study of the source/drain parasitic resistance effects in amorphous silicon thin film transistors. *J. Appl. Phys.* **1992**, *72*, 766–772.

- (209) Guizetti, G.; Borghesi, A. Lead Sulfide (PbS): Handbook of Optical Constants of Solids. In ; Palik, E. D., Ed.; Elsevier: New York, 1998.
- (210) Song, R.-Q.; Cölfen, H. Mesocrystals--ordered nanoparticle superstructures. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)* **2010**, *22*, 1301–1330.
- (211) Bodnarchuk, M. I.; Kovalenko, M. V.; Heiss, W.; Talapin, D. V. Energetic and Entropic Contributions to Self-Assembly of Binary Nanocrystal Superlattices: Temperature as the Structure-Directing Factor. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 11967–11977.
- (212) Boles, M. A.; Engel, M.; Talapin, D. V. Self-Assembly of Colloidal Nanocrystals: From Intricate Structures to Functional Materials. *Chemical reviews* **2016**, *116*, 11220–11289.
- (213) Dong, A.; Chen, J.; Oh, S. J.; Koh, W.-k.; Xiu, F.; Ye, X.; Ko, D.-K.; Wang, K. L.; Kagan, C. R.; Murray, C. B. Multiscale periodic assembly of striped nanocrystal superlattice films on a liquid surface. *Nano letters* **2011**, *11*, 841–846.
- (214) Dong, A.; Chen, J.; Vora, P. M.; Kikkawa, J. M.; Murray, C. B. Binary nanocrystal superlattice membranes self-assembled at the liquid-air interface. *Nature* **2010**, *466*, 474–477.
- (215) Evers, W. H.; Goris, B.; Bals, S.; Casavola, M.; Graaf, J. de; van Roij, R.; Dijkstra, M.; Vanmaekelbergh, D. Low-dimensional semiconductor superlattices formed by geometric control over nanocrystal attachment. *Nano letters* **2013**, *13*, 2317–2323.
- (216) Pietra, F.; Rabouw, F. T.; Evers, W. H.; Byelov, D. V.; Petukhov, A. V.; Mello Donegá, C. de; Vanmaekelbergh, D. Semiconductor nanorod self-assembly at the liquid/air interface studied by in situ GISAXS and ex situ TEM. *Nano letters* **2012**, *12*, 5515–5523.
- (217) Schliehe, C.; Juarez, B. H.; Pelletier, M.; Jander, S.; Greshnykh, D.; Nagel, M.; Meyer, A.; Foerster, S.; Kornowski, A.; Klinke, C. *et al.* Ultrathin PbS Sheets by Two-Dimensional Oriented Attachment. *Science* **2010**, *329*, 550–553.
- (218) Shevchenko, E. V.; Ringler, M.; Schwemer, A.; Talapin, D. V.; Klar, T. A.; Rogach, A. L.; Feldmann, J.; Alivisatos, A. P. Self-Assembled Binary Superlattices of CdSe and Au Nanocrystals and Their Fluorescence Properties. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 3274–3275.
- (219) Shevchenko, E. V.; Talapin, D. V.; Kotov, N. A.; O'Brien, S.; Murray, C. B. Structural diversity in binary nanoparticle superlattices. *Nature* **2006**, *439*, 55–59.
- (220) Chuang, C.-H. M.; Brown, P. R.; Bulović, V.; Bawendi, M. G. Improved performance and stability in quantum dot solar cells through band alignment engineering. *Nature materials* **2014**, *13*, 796–801.
- (221) Kim, J.-Y.; Kotov, N. A. Charge Transport Dilemma of Solution-Processed Nanomaterials. *Chem. Mater.* **2013**, *26*, 134–152.
- (222) Kovalenko, M. V.; Scheele, M.; Talapin, D. V. Colloidal Nanocrystals with Molecular Metal Chalcogenide Surface Ligands. *Science* **2009**, *324*, 1417–1420.

- (223) Diroll, B. T.; Doan-Nguyen, V. V. T.; Cargnello, M.; Gaulding, E. A.; Kagan, C. R.; Murray, C. B. X-ray mapping of nanoparticle superlattice thin films. *ACS nano* **2014**, *8*, 12843–12850.
- (224) Choi, J.-H.; Fafarman, A. T.; Oh, S. J.; Ko, D.-K.; Kim, D. K.; Diroll, B. T.; Muramoto, S.; Gillen, J. G.; Murray, C. B.; Kagan, C. R. Bandlike Transport in Strongly Coupled and Doped Quantum Dot Solids: A Route to High-Performance Thin-Film Electronics. *Nano letters* **2012**, *12*, 2631–2638.
- (225) Ip, A. H.; Thon, S. M.; Hoogland, S.; Voznyy, O.; Zhitomirsky, D.; Debnath, R.; Levina, L.; Rollny, L. R.; Carey, G. H.; Fischer, A. *et al.* Hybrid passivated colloidal quantum dot solids. *Nat Nano* **2012**, *7*, 577–582.
- (226) Lauth, J.; Marbach, J.; Meyer, A.; Dogan, S.; Klinke, C.; Kornowski, A.; Weller, H. Virtually Bare Nanocrystal Surfaces: Significantly Enhanced Electrical Transport in CuInSe₂ and CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ Thin Films upon Ligand Exchange with Thermally Degradable 1-Ethyl-5-Thiotetrazole. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 1081–1088.
- (227) Law, M.; Luther, J. M.; Song, Q.; Hughes, B. K.; Perkins, C. L.; Nozik, A. J. Structural, Optical, and Electrical Properties of PbSe Nanocrystal Solids Treated Thermally or with Simple Amines. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 5974–5985.
- (228) Nag, A.; Kovalenko, M. V.; Lee, J.-S.; Liu, W.; Spokoyny, B.; Talapin, D. V. Metal-free inorganic ligands for colloidal nanocrystals: S²⁻, HS⁻, Se²⁻, HSe⁻, Te²⁻, HTe⁻, TeS₃(²⁻), OH⁻, and NH₂⁻ as surface ligands. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 10612–10620.
- (229) Kam, Z. Determination of Macromolecular Structure in Solution by Spatial Correlation of Scattering Fluctuations. *Macromolecules* **1977**, *10*, 927–934.
- (230) Wochner, P.; Gutt, C.; Autenrieth, T.; Demmer, T.; Bugaev, V.; Ortiz, A. D.; Duri, A.; Zontone, F.; Grübel, G.; Dosch, H. X-ray cross correlation analysis uncovers hidden local symmetries in disordered matter. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2009**, *106*, 11511–11514.
- (231) Altarelli, M.; Kurta, R. P.; Vartanyants, I. A. X-ray cross-correlation analysis and local symmetries of disordered systems: General theory. *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 104207-.
- (232) Kurta, R. P.; Altarelli, M.; Vartanyants, I. A. STRUCTURAL ANALYSIS BY X-RAY INTENSITY ANGULAR CROSS CORRELATIONS. *Advances in Chemical Physics*; John Wiley & Sons, Inc, 2016; pp 1–39.
- (233) Kurta, R. P.; Altarelli, M.; Vartanyants, I. A. *X-Ray Cross-Correlation Analysis of Disordered Ensembles of Particles: Potentials and Limitations*, 2013. *Advances in Condensed Matter Physics*, 2013. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/959835>.
- (234) Kurta, R. P.; Altarelli, M.; Weckert, E.; Vartanyants, I. A. X-ray cross-correlation analysis applied to disordered two-dimensional systems. *Phys. Rev. B* **2012**, *85*, 184204-.

- (235) Bird, J. P.; Akis, R.; Ferry, D. K.; Vasileska, D.; Cooper, J.; Aoyagi, Y.; Sugano, T. Lead-Orientation-Dependent Wave Function Scarring in Open Quantum Dots. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 4691–4694.
- (236) Chang, C. Y.; Fang, Y. K.; Sze, S. M. Specific contact resistance of metal-semiconductor barriers. *Solid-State Electronics* **1971**, *14*, 541–550.
- (237) Chen, G. Thermal conductivity and ballistic-phonon transport in the cross-plane direction of superlattices. *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 14958–14973.
- (238) Matsui, H.; Tabata, H. Correlation of self-organized surface nanostructures and anisotropic electron transport in nonpolar ZnO (10–10) homoepitaxy. *J. Appl. Phys.* **2006**, *99*, 124307.
- (239) Peng, X.; Manna, L.; Yang, W.; Wickham, J.; Scher, E.; Kadavanich, A.; Alivisatos, A. P. Shape control of CdSe nanocrystals. *Nature* **2000**, *404*, 59–61.
- (240) Qiao, J.; Kong, X.; Hu, Z.-X.; Yang, F.; Ji, W. High-mobility transport anisotropy and linear dichroism in few-layer black phosphorus. *Nature communications* **2014**, *5*, 4475.
- (241) Mendez, D.; Lane, T. J.; Sung, J.; Sellberg, J.; Levard, C.; Watkins, H.; Cohen, A. E.; Soltis, M.; Sutton, S.; Spudich, J. *et al.* Observation of correlated X-ray scattering at atomic resolution. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London B: Biological Sciences* **2014**, *369*, 20130315.
- (242) Kurta, R. P.; Grodd, L.; Mikayelyan, E.; Gorobtsov, O. Y.; Zaluzhnyy, I. A.; Fratoddi, I.; Venditti, I.; Russo, M. V.; Sprung, M.; Vartanyants, I. A. *et al.* Local structure of semicrystalline P3HT films probed by nanofocused coherent X-rays. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2015**, *17*, 7404–7410.
- (243) Schroer, M. A.; Gutt, C.; Lehmkuhler, F.; Fischer, B.; Steinke, I.; Westermeier, F.; Sprung, M.; Grubel, G. Nano-beam X-ray microscopy of dried colloidal films. *Soft Matter* **2015**, *11*, 5465–5472.
- (244) Mancini, G. F.; Latychevskaia, T.; Pennacchio, F.; Reguera, J.; Stellacci, F.; Carbone, F. Order/Disorder Dynamics in a Dodecanethiol-Capped Gold Nanoparticles Supracrystal by Small-Angle Ultrafast Electron Diffraction. *Nano letters* **2016**, *16*, 2705–2713.
- (245) Zaluzhnyy, I. A.; Kurta, R. P.; Sulyanova, E. A.; Gorobtsov, O. Y.; Shabalin, A. G.; Zozulya, A. V.; Menushenkov, A. P.; Sprung, M.; Krówczyński, A.; Górecka, E. *et al.* Structural studies of the bond-orientational order and hexatic-smectic transition in liquid crystals of various compositions. *Soft Matter* **2017**, *13*, 3240–3252.
- (246) Salditt, T.; Kalbfleisch, S.; Osterhoff, M.; Krüger, S. P.; Bartels, M.; Giewekemeyer, K.; Neubauer, H.; Sprung, M. Partially coherent nano-focused x-ray radiation characterized by Talbot interferometry. *Optics express* **2011**, *19*, 9656–9675.
- (247) Artemyev, M. V.; Bibik, A. I.; Gurinovich, L. I.; Gaponenko, S. V.; Woggon, U. Evolution from individual to collective electron states in a dense quantum dot ensemble. *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 1504–1506.

- (248) Döllefeld, H.; Weller, H.; Eychmüller, A. Semiconductor Nanocrystal Assemblies: Experimental Pitfalls and a Simple Model of Particle–Particle Interaction. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 5604–5608.
- (249) Hanrath, T. Colloidal nanocrystal quantum dot assemblies as artificial solids. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* **2012**, *30*, 30802.
- (250) Kagan, C. R.; Murray, C. B.; Bawendi, M. G. Long-range resonance transfer of electronic excitations in close-packed CdSe quantum-dot solids. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 8633–8643.
- (251) Vanmaekelbergh, D. Self-assembly of colloidal nanocrystals as route to novel classes of nanostructured materials. *Nano Today* **2011**, *6*, 419–437.
- (252) Santra, P. K.; Palmstrom, A. F.; Tassone, C. J.; Bent, S. F. Molecular Ligands Control Superlattice Structure and Crystallite Orientation in Colloidal Quantum Dot Solids. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 7072–7081.
- (253) Agthe, M.; Plivelic, T. S.; Labrador, A.; Bergström, L.; Salazar-Alvarez, G. Following in Real Time the Two-Step Assembly of Nanoparticles into Mesocrystals in Levitating Drops. *Nano letters* **2016**, *16*, 6838–6843.
- (254) Bahadur, J.; Sen, D.; Mazumder, S.; Santoro, G.; Yu, S.; Roth, S. V.; Melnichenko, Y. B. Colloidal Nanoparticle Interaction Transition during Solvent Evaporation Investigated by in-Situ Small-Angle X-ray Scattering. *Langmuir* **2015**, *31*, 4612–4618.
- (255) Ocier, C. R.; Smilgies, D.-M.; Robinson, R. D.; Hanrath, T. Reconfigurable Nanorod Films: An in Situ Study of the Relationship between the Tunable Nanorod Orientation and the Optical Properties of Their Self-Assembled Thin Films. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 2659–2665.
- (256) Siffalovic, P.; Majkova, E.; Chitu, L.; Jergel, M.; Luby, S.; Satka, A.; Roth, S. V. Self-assembly of iron oxide nanoparticles studied by time-resolved grazing-incidence small-angle x-ray scattering. *Phys. Rev. B* **2007**, *76*, 195432-.
- (257) Geuchies, J. J.; van Overbeek, C.; Evers, W. H.; Goris, B.; Backer, A. de; Gantapara, A. P.; Rabouw, F. T.; Hilhorst, J.; Peters, J. L.; Konovalov, O. *et al.* In situ study of the formation mechanism of two-dimensional superlattices from PbSe nanocrystals. *Nature materials* **2016**, *15*, 1248–1254.
- (258) Maiti, S.; Sanyal, M. K.; Jana, M. K.; Runge, B.; Murphy, B. M.; Biswas, K.; Rao, C. N. R. Evidence of contact epitaxy in the self-assembly of HgSe nanocrystals formed at a liquid-liquid interface. *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal* **2017**, *29*, 95101.
- (259) Maiti, S.; Sanyal, M. K.; Varghese, N.; Satpati, B.; Dasgupta, D.; Daillant, J.; Carriere, D.; Konovolov, O.; Rao, C. N. R. Formation of single-crystalline CuS at the organic-aqueous interface. *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal* **2013**, *25*, 395401.
- (260) Narayanan, S.; Wang, J.; Lin, X.-M. Dynamical Self-Assembly of Nanocrystal Superlattices during Colloidal Droplet Evaporation by in situ Small Angle X-Ray Scattering. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 135503-.

- (261) van der Stam, W.; Rabouw, F. T.; Vonk, S. J. W.; Geuchies, J. J.; Ligthart, H.; Petukhov, A. V.; Mello Donega, C. de. Oleic Acid-Induced Atomic Alignment of ZnS Polyhedral Nanocrystals. *Nano letters* **2016**, *16*, 2608–2614.
- (262) Walravens, W.; Roo, J. de; Drijvers, E.; Brinck, S. ten; Solano, E.; Dendooven, J.; Detavernier, C.; Infante, I.; Hens, Z. Chemically Triggered Formation of Two-Dimensional Epitaxial Quantum Dot Superlattices. *ACS nano* **2016**, *10*, 6861–6870.
- (263) Zhang, D.; Hu, J.; Kennedy, K. M.; Herman, I. P. Forming Nanoparticle Monolayers at Liquid-Air Interfaces by Using Miscible Liquids. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2016**, *32*, 8467–8472.
- (264) Zhang, D.; Lu, C.; Hu, J.; Lee, S. W.; Ye, F.; Herman, I. P. Small Angle X-ray Scattering of Iron Oxide Nanoparticle Monolayers Formed on a Liquid Surface. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 10727–10733.
- (265) Sanyal, M. K.; Sinha, S. K.; Huang, K. G.; Ocko, B. M. X-ray-scattering study of capillary-wave fluctuations at a liquid surface. *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 628–631.
- (266) Soligno, G.; Dijkstra, M.; van Roij, R. Self-Assembly of Cubes into 2D Hexagonal and Honeycomb Lattices by Hexapolar Capillary Interactions. *Phys. Rev. Lett.* **2016**, *116*, 258001-.
- (267) Jiang, Z. GIXSGUI: A MATLAB toolbox for grazing-incidence X-ray scattering data visualization and reduction, and indexing of buried three-dimensional periodic nanostructured films. *J Appl Crystallogr* **2015**, *48*, 917–926.
- (268) Tate, M. P.; Urade, V. N.; Kowalski, J. D.; Wei, T.-c.; Hamilton, B. D.; Eggiman, B. W.; Hillhouse, H. W. Simulation and interpretation of 2D diffraction patterns from self-assembled nanostructured films at arbitrary angles of incidence: From grazing incidence (above the critical angle) to transmission perpendicular to the substrate. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 9882–9892.
- (269) Sinha, S. K.; Sirota, E. B.; Garoff, S.; Stanley, H. B. X-ray and neutron scattering from rough surfaces. *Phys. Rev. B* **1988**, *38*, 2297–2311.
- (270) Hassinen, A.; Moreels, I.; Nolf, K. de; Smet, P. F.; Martins, J. C.; Hens, Z. Short-Chain Alcohols Strip X-Type Ligands and Quench the Luminescence of PbSe and CdSe Quantum Dots, Acetonitrile Does Not. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 20705–20712.
- (271) Bera, M. K.; Sanyal, M. K.; Pal, S.; Daillant, J.; Datta, A.; Kulkarni, G. U.; Luzet, D.; Konovalov, O. Reversible buckling in monolayer of gold nanoparticles on water surface. *EPL (Europhysics Letters)* **2007**, *78*, 56003.
- (272) Rabani, E.; Reichman, D. R.; Geissler, P. L.; Brus, L. E. Drying-mediated self-assembly of nanoparticles. *Nature* **2003**, *426*, 271–274.
- (273) Bresme, F.; Oettel, M. Nanoparticles at fluid interfaces. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2007**, *19*, 413101-.
- (274) Fleck, N. A.; McMeeking, R. M.; Kraus, T. Convective Assembly of a Particle Monolayer. *Langmuir* **2015**, *31*, 13655–13663.
- (275) He, A.; Nguyen, K.; Mandre, S. Capillary interactions between nearby interfacial objects. *EPL (Europhysics Letters)* **2013**, *102*, 38001-.

- (276) Daillant, J.; B elorgey, O. Surface scattering of x rays in thin films. Part II. Experiments on thin soap films. *The Journal of Chemical Physics* **1992**, *97*, 5837–5843.
- (277) Lotito, V.; Zambelli, T. Approaches to self-assembly of colloidal monolayers: A guide for nanotechnologists. *Advances in Colloid and Interface Science* **2017**, *246*, 217–274.
- (278) Voznyy, O.; Sutherland, B. R.; Ip, A. H.; Zhitomirsky, D.; Sargent, E. H. Engineering charge transport by heterostructuring solution-processed semiconductors. *Nat. Rev. Mater.* **2017**, *2*, 17026.
- (279) Hong, J.; Hou, B.; Lim, J.; Pak, S.; Kim, B.-S.; Cho, Y.; Lee, J.; Lee, Y.-W.; Giraud, P.; Lee, S. *et al.* Enhanced charge carrier transport properties in colloidal quantum dot solar cells via organic and inorganic hybrid surface passivation. *J. Mater. Chem. A* **2016**, *4*, 18769–18775.
- (280) Lauth, J.; Grimaldi, G.; Kinge, S.; Houtepen, A. J.; Siebbeles, L. D. A.; Scheele, M. Ultrafast Charge Transfer and Upconversion in Zinc β -Tetraaminophthalocyanine-Functionalized PbS Nanostructures Probed by Transient Absorption Spectroscopy. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2017**, *56*, 14061–14065.
- (281) Jin, S.; Tagliacruzchi, M.; Son, H.-J.; Harris, R. D.; Aruda, K. O.; Weinberg, D. J.; Nepomnyashchii, A. B.; Farha, O. K.; Hupp, J. T.; Weiss, E. A. Enhancement of the Yield of Photoinduced Charge Separation in Zinc Porphyrin–Quantum Dot Complexes by a Bis(dithiocarbamate) Linkage. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 5195–5202.
- (282) Mongin, C.; Garakyaraghi, S.; Razgoniaeva, N.; Zamkov, M.; Castellano, F. N. Direct observation of triplet energy transfer from semiconductor nanocrystals. *Science* **2016**, *351*, 369–372.
- (283) Adinolfi, V.; Sargent, E. H. Photovoltage field-effect transistors. *Nature* **2017**, *542*, 324–327.
- (284) Lan, X.; Voznyy, O.; García de Arquer, F. P.; Liu, M.; Xu, J.; Proppe, A. H.; Walters, G.; Fan, F.; Tan, H.; Liu, M. *et al.* 10.6% Certified Colloidal Quantum Dot Solar Cells via Solvent-Polarity-Engineered Halide Passivation. *Nano letters* **2016**, *16*, 4630–4634.
- (285) Balazs, D. M.; Dirin, D. N.; Fang, H.-H.; Protesescu, L.; Brink, G. H. ten; Kooi, B. J.; Kovalenko, M. V.; Loi, M. A. Counterion-Mediated Ligand Exchange for PbS Colloidal Quantum Dot Superlattices. *ACS nano* **2015**, *9*, 11951–11959.
- (286) Fafarman, A. T.; Koh, W.-k.; Diroll, B. T.; Kim, D. K.; Ko, D.-K.; Oh, S. J.; Ye, X.; Doan-Nguyen, V.; Crump, M. R.; Reifsnnyder, D. C. *et al.* Thiocyanate-Capped Nanocrystal Colloids: Vibrational Reporter of Surface Chemistry and Solution-Based Route to Enhanced Coupling in Nanocrystal Solids. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 15753–15761.
- (287) Oh, S. J.; Berry, N. E.; Choi, J.-H.; Gauldin, E. A.; Paik, T.; Hong, S.-H.; Murray, C. B.; Kagan, C. R. Stoichiometric control of lead chalcogenide nanocrystal solids to enhance their electronic and optoelectronic device performance. *ACS nano* **2013**, *7*, 2413–2421.

- (288) Vörös, M.; Brawand, N. P.; Galli, G. Hydrogen Treatment as a Detergent of Electronic Trap States in Lead Chalcogenide Nanoparticles. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 2485–2493.
- (289) Frederick, M. T.; Amin, V. A.; Swenson, N. K.; Ho, A. Y.; Weiss, E. A. Control of Exciton Confinement in Quantum Dot-Organic Complexes through Energetic Alignment of Interfacial Orbitals. *Nano letters* **2012**, *13*, 287–292.
- (290) Beek, W.J.E.; Janssen, R.A.J. Photoinduced Electron Transfer in Heterosupramolecular Assemblies of TiO₂ Nanoparticles and Terthiophene Carboxylic Acid in Apolar Solvents. *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*, 519–525.
- (291) Heinemann, M. D.; Maydell, K. von; Zutz, F.; Kolny-Olesiak, J.; Borchert, H.; Riedel, I.; Parisi, J. Photo-induced Charge Transfer and Relaxation of Persistent Charge Carriers in Polymer/Nanocrystal Composites for Applications in Hybrid Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 3788–3795.
- (292) Milliron, D. J.; Alivisatos, A. P.; Pitois, C.; Edder, C.; Fréchet, J.M.J. Electroactive Surfactant Designed to Mediate Electron Transfer Between CdSe Nanocrystals and Organic Semiconductors. *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 58–61.
- (293) Radychev, N.; Lokteva, I.; Witt, F.; Kolny-Olesiak, J.; Borchert, H.; Parisi, J. Physical Origin of the Impact of Different Nanocrystal Surface Modifications on the Performance of CdSe/P3HT Hybrid Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 14111–14122.
- (294) Radychev, N.; Scheunemann, D.; Kruszynska, M.; Frevert, K.; Miranti, R.; Kolny-Olesiak, J.; Borchert, H.; Parisi, J. Investigation of the morphology and electrical characteristics of hybrid blends based on poly(3-hexylthiophene) and colloidal CuInS₂ nanocrystals of different shapes. *Organic Electronics* **2012**, *13*, 3154–3164.
- (295) Witt, E.; Witt, F.; Trautwein, N.; Fenske, D.; Neumann, J.; Borchert, H.; Parisi, J.; Kolny-Olesiak, J. Synthesis of lead chalcogenide nanocrystals and study of charge transfer in blends of PbSe nanocrystals and poly(3-hexylthiophene). *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2012**, *14*, 11706–11714.
- (296) Pommerehne, J.; Vestweber, H.; Guss, W.; Mahrt, R. F.; Bäessler, H.; Porsch, M.; Daub, J. Efficient two layer leds on a polymer blend basis. *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 551–554.
- (297) Berlin, A.; Zotti, G.; Schiavon, G.; Zecchin, S. Adsorption of Carboxyl-Terminated Dithiophene and Terthiophene Molecules on ITO Electrodes and Their Electrochemical Coupling to Polymer Layers. The Influence of Molecular Geometry. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 13453–13460.
- (298) Zotti, G.; Zecchin, S.; Vercelli, B.; Berlin, A.; Grimoldi, S.; Groenendaal, L.; Bertoncello, R.; Natali, M. Surface-Initiated Polymerization of Thiophene and Pyrrole Monomers on Poly(terthiophene) Films and Oligothiophene Monolayers. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3681–3694.
- (299) Kölle, P.; Schnappinger, T.; Vivie-Riedle, R. de. Deactivation pathways of thiophene and oligothiophenes: Internal conversion versus intersystem crossing. *PCCP* **2016**, *18*, 7903–7915.

- (300) Caricato, M. Absorption and Emission Spectra of Solvated Molecules with the EOM-CCSD-PCM Method. *Journal of chemical theory and computation* **2012**, *8*, 4494–4502.
- (301) Miertuš, S.; Scrocco, E.; Tomasi, J. Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of AB initio molecular potentials for the prevision of solvent effects. *Chemical Physics* **1981**, *55*, 117–129.
- (302) Koopmans, T. Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms. *Physica* **1934**, *1*, 104–113.
- (303) Samadi Khoshkhoo, M.; Peisert, H.; Chassé, T.; Scheele, M. The role of the density of interface states in interfacial energy level alignment of PTCDA. *Organic Electronics* **2017**, *49*, 249–254.
- (304) Tour, J. M.; Jones, L.; Pearson, D. L.; Lamba, J. J. S.; Burgin, T. P.; Whitesides, G. M.; Allara, D. L.; Parikh, A. N.; Atre, S. Self-Assembled Monolayers and Multilayers of Conjugated Thiols, .alpha.,.omega.-Dithiols, and Thioacetyl-Containing Adsorbates. Understanding Attachments between Potential Molecular Wires and Gold Surfaces. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 9529–9534.
- (305) Balazs, D. M.; Nugraha, M. I.; Bisri, S. Z.; Sytnyk, M.; Heiss, W.; Loi, M. A. Reducing charge trapping in PbS colloidal quantum dot solids. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *104*, 112104.
- (306) Oh, S. J.; Straus, D. B.; Zhao, T.; Choi, J.-H.; Lee, S.-W.; Gauling, E. A.; Murray, C. B.; Kagan, C. R. Engineering the surface chemistry of lead chalcogenide nanocrystal solids to enhance carrier mobility and lifetime in optoelectronic devices. *Chemical communications (Cambridge, England)* **2017**, *53*, 728–731.
- (307) Zhitomirsky, D.; Furukawa, M.; Tang, J.; Stadler, P.; Hoogland, S.; Voznyy, O.; Liu, H.; Sargent, E. H. N-Type Colloidal-Quantum-Dot Solids for Photovoltaics. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 6181–6185.
- (308) Leschkies, K. S.; Kang, M. S.; Aydil, E. S.; Norris, D. J. Influence of Atmospheric Gases on the Electrical Properties of PbSe Quantum-Dot Films. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 9988–9996.
- (309) Pelayo Garcia de Arquer, F.; Armin, A.; Meredith, P.; Sargent, E. H. Solution-processed semiconductors for next-generation photodetectors. *Nat. Rev. Mater.* **2017**, *2*, 16100.
- (310) Zhitomirsky, D.; Voznyy, O.; Levina, L.; Hoogland, S.; Kemp, K. W.; Ip, A. H.; Thon, S. M.; Sargent, E. H. Engineering colloidal quantum dot solids within and beyond the mobility-invariant regime. *Nature communications* **2014**, *5*, 3803.
- (311) Chung, D. S.; Lee, J.-S.; Huang, J.; Nag, A.; Ithurria, S.; Talapin, D. V. Low Voltage, Hysteresis Free, and High Mobility Transistors from All-Inorganic Colloidal Nanocrystals. *Nano letters* **2012**, *12*, 1813–1820.
- (312) Norman, Z. M.; Anderson, N. C.; Owen, J. S. Electrical Transport and Grain Growth in Solution-Cast, Chloride-Terminated Cadmium Selenide Nanocrystal Thin Films. *ACS nano* **2014**, *8*, 7513–7521.

(313) Roest, A. L.; Kelly, J. J.; Vanmaekelbergh, D.; Meulenkaamp, E. A. Staircase in the electron mobility of a ZnO quantum dot assembly due to shell filling. *Physical review letters* **2002**, *89*, 36801.

(314) Roest, A. L.; Germeau, A.; Kelly, J. J.; Vanmaekelbergh, D.; Allan, G.; Meulenkaamp, E. A. Long-range transport in an assembly of ZnO quantum dots: The effects of quantum confinement, Coulomb repulsion and structural disorder. *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 959–966.

(315) Roest, A. L.; Houtepen, A. J.; Kelly, J. J.; Vanmaekelbergh, D. Electron-conducting quantum-dot solids with ionic charge compensation. *Faraday discussions* **2004**, *125*, 55-62; discussion 99-116.

(316) Guyot-Sionnest, P.; Wang, C. Fast Voltammetric and Electrochromic Response of Semiconductor Nanocrystal Thin Films †. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 7355–7359.

(317) Arjan Jeroen Houtepen. Charge injection and transport in quantum confined and disordered systems: Electrochemical gating of quantum-dot solids and conducting polymers, 2007.