



Forschungszentrum Karlsruhe
in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 7326

Photolumineszenz- spektroskopie an Kohlenstoffnanoröhren und Entwicklung von Trennungsmethoden

K. Arnold

Institut für Nanotechnologie

Juli 2007

Forschungszentrum Karlsruhe

in der Helmholtz-Gemeinschaft

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 7326

Photolumineszenzspektroskopie an
Kohlenstoffnanoröhren und Entwicklung von
Trennungsmethoden

Katharina Arnold

Institut für Nanotechnologie

Von der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften der Universität
Karlsruhe (TH) genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

2007

Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)

ISSN 0947-8620

urn:nbn:de:0005-073267

**Photolumineszenzspektroskopie an
Kohlenstoffnanoröhren
und
Entwicklung von Trennungsmethoden**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften der
Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte

DISSERTATION

von

Katharina Arnold

(Dipl.-Chem.)

aus Karlsruhe

Dekan: Prof. Dr. H. Puchta
Referent: Prof. Dr. M. M. Kappes
Korreferent: Prof. Dr. M. Olzmann
Tag der mündl. Prüfung: 27. April 2007

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die elektronischen Eigenschaften individualisierter Kohlenstoffnanoröhren mit Hilfe der Photolumineszenzspektroskopie untersucht. Kohlenstoffnanoröhren sind quasi-eindimensionale Moleküle, bestehend aus einer oder mehreren Graphitebenen, die zu einem Zylinder aufgerollt sind. Ihre Eigenschaften werden in erster Näherung von Graphit hergeleitet. Einwandige Kohlenstoffnanoröhren kommen in unterschiedlichen Strukturvarianten vor und sind dadurch entweder halbleitend oder metallisch. Halbleitende Kohlenstoffnanoröhren photolumineszieren im nahen infraroten Wellenlängenbereich.

Für die Untersuchungen der elektronischen Struktur von Kohlenstoffnanoröhren wurde eigens ein FTIR-Photolumineszenzspektrometer und ein NIR-Photolumineszenz-Lasermikroskop für ein 2D-Photolumineszenzverfahren entwickelt und aufgebaut. Mit Hilfe dieser Techniken wurde unter anderem untersucht, wie sich die elektronischen Eigenschaften halbleitender Kohlenstoffnanoröhren unter mechanischer Belastung verändern. Hierzu wurden Hochdruckexperimente an wässrigen Dispersionen aus Kohlenstoffnanoröhren in einer Diamantdruckzelle durchgeführt (bis 10 kbar). Ebenfalls wurde die Photolumineszenz von Kohlenstoffnanoröhren in gefrorenen wässrigen Dispersionen (Matrix) bei Abkühlung untersucht, welche aufgrund eines thermomechanischen Effekts eine mechanische Belastung von ca. 5 GPa erfahren. Die Druckexperimente an dispergierten Nanoröhren sind in guter Übereinstimmung mit *Tight-Binding*-Berechnungen. Photolumineszenzuntersuchungen an bisher nicht identifizierten Photolumineszenzsatelliten, an doppelwandigen Kohlenstoffnanoröhren, sowie die Zuordnung der elektronischen Übergänge aus höheren Anregungsbereichen, tragen zur Aufklärung der komplizierten elektronischen Struktur von Kohlenstoffnanoröhren bei.

Im Rahmen dieser Dissertation wurde der ultraschallinduzierte Schneidprozess anhand eines hydrodynamischen Schneidmodells auf Basis der Kavitation aufgeklärt. Intensive Ultraschallbehandlungen, die allgemein zur Präparation von Suspensionen mit individualisierten Kohlenstoffnanoröhren verwendet werden, kürzen die Röhren in kleine,

bisher nicht in ihrer Länge kontrollierbare Stücke. Zur experimentellen Untersuchung des theoretischen Modells wurde ein Längenseparationsverfahren mit Hilfe chromatographischer Methoden entwickelt und optimiert.

Abstract

Photoluminescence spectroscopy of carbon nanotubes and development of separation methods

In this work the electronic properties of individualized carbon nanotubes were investigated using photoluminescence spectroscopy. Carbon nanotubes are quasi one dimensional structures rolled up of one or several graphene sheets. Depending on their geometrical formation they have either semiconducting or metallic character. Carbon nanotubes show photon emission in the near infra red wavelength range.

In order to analyse the electronic structure of carbon nanotubes a FTIR-photoluminescence spectrometer and a NIR photoluminescence laser microscope for 2D-photoluminescence methods were developed and constructed. Using these techniques, strain induced changes in the electronic properties of carbon nanotubes were observed. In order to do this, high pressure measurements of carbon nanotube dispersions using a diamond anvil cell were performed (~ 10 kbar). Photoluminescence experiments have also been carried out by cooling down a frozen aqueous carbon nanotube dispersions (matrix). As a result of a thermomechanical effect, the ice matrix induces a strain up to 5 GPa. These pressure experiments are in good agreement with *tight-binding* calculations. Photoluminescence measurements of emission satellites, of double walled carbon nanotubes and the assignment of higher electronically transition energies clarifies the complicated electronic structure of carbon nanotubes.

In this theses the ultrasonic induced scission process of carbon nanotubes was investigated by means of an hydro-dynamical scission model based on cavitation. Intense ultrasonic treatment is generally used to prepare individualized carbon nanotube suspensions. This method also cuts the tubes into nanotube pieces of different lengths. In order to compare the theoretical model with experiments a size exclusion chromatographic method was developed and optimized.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
2	GRUNDLAGEN	5
2.1	Kohlenstoffnanoröhren: Struktur und Eigenschaften	5
2.1.1	Geometrische Struktur der Kohlenstoffnanoröhren	5
2.1.2	Elektronische Bandstruktur von Kohlenstoffnanoröhren	10
2.1.3	Veränderung der elektronischen Struktur durch mechanische Belastung.....	15
2.1.4	Optische Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren	20
2.1.5	Exzitonen und dielektrische Abschirmungseffekte	30
2.1.6	Resonanz-Raman an Kohlenstoffnanoröhren	35
2.2	Kohlenstoffnanoröhrenmaterialien und Präparation.....	40
2.2.1	Darstellungsmethoden von Kohlenstoffnanoröhren	40
2.2.2	Vergleich typischer Kohlenstoffnanoröhrenmaterialien	42
2.2.3	Präparationen von Kohlenstoffnanoröhrenproben	46
3	INSTRUMENTE UND TECHNIKEN ZUR SPEKTROSKOPIE	49
3.1	Entwicklung und Aufbau eines zweidimensionalen FT-IR- Photolumineszenzspektrometers	50
3.2	Kryostat für optische Tieftemperaturmessungen	55
3.3	Raman-und Photolumineszenzmikroskop.....	56
3.4	Diamantdruckzelle für optische Spektroskopie	59
3.5	Prozeßramanspektrometer	61

4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	63
4.1	Experimentelle Untersuchung der elektronischen Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren mit Hilfe der Photolumineszenzspektroskopie	63
4.1.1	Zuordnung höherer Übergangsenergien ($E_{v3 \rightarrow c3}$) mit Hilfe der Photolumineszenzspektroskopie	63
4.1.2	Photolumineszenzsatelliten in zweidimensionalen Photolumineszenzkonturkarten einwandiger Kohlenstoffnanoröhren	70
4.1.3	Photolumineszenzspektroskopie an doppelwandigen Kohlenstoffnanoröhren	77
4.1.4	Spannungsinduzierte Photolumineszenzverschiebungen von Kohlenstoffnanoröhren in einer wässrigen Eismatrix	82
4.1.5	Veränderung der Photolumineszenz von individualisierten Kohlenstoffnanoröhren unter hydrostatischem Druck	89
4.2	Separation und Charakterisierung von Kohlenstoffnanoröhren in wässrigen Tensidlösungen	99
4.2.1	Ultraschallbehandlung von Kohlenstoffnanoröhren: der Schneideprozeß	101
4.2.1.1	Die Kavitation	101
4.2.1.2	Modelle zum Schneiden des Kohlenstoffnanoröhrenmaterials.....	102
4.2.1.3	Längenabhängiger Schneideprozeß individualisierter Kohlenstoffnanoröhren	104
4.2.1.4	Durchmesserabhängigkeit des Schneideprozesses individualisierter Kohlenstoffnanoröhren	111
4.2.1.5	Manipulation und Kontrolle der ultraschallinduzierten Schneiderate.....	111
4.2.2	Längenseparation und Charakterisierung dispergierter Kohlenstoffnanoröhren	112

5	ZUSAMMENFASSUNG.....	121
6	ANHANG.....	125
7	LITERATURVERZEICHNIS	126

1 Einleitung

Kohlenstoff ist ein einzigartiges Element, welches aufgrund seiner flexiblen Elektronenkonfiguration mehrere allotrope Modifikationen mit sehr unterschiedlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften bildet¹. In Diamant liegt der Kohlenstoff sp^3 -hybridisiert vor, woraus ein dreidimensionales Kristallgitter resultiert. Diamant ist transparent in einem großen Spektralbereich und in reiner Form ein hervorragender elektrischer Isolator. Zudem besitzt Diamant die bisher größte bekannte Mohshärte und eine höhere Wärmeleitfähigkeit als Kupfer. In sp^2 -Hybridisierung bildet elementarer Kohlenstoff zweidimensionale hexagonale Graphenebenen, die in Graphit mit schwachen π - π -Wechselwirkungen schichtweise gestapelt sind. Graphit besitzt eine anisotrope (quasi-metallische) Leitfähigkeit entlang der Graphitschichten. Die dritte Kohlenstoff-Modifikation (deformierte sp^2 -Hybridisierung), das Fulleren, wurde erstmals 1985 in einem Kohlenstoffclustermassenspektrum entdeckt. Für diese Entdeckung enthielten Kroto, Curl und Smalley 1996 den Nobelpreis in Chemie².

Die Vielfalt der Kohlenstoffelementstrukturen erweiterte sich, als vor etwa 15 Jahren die Kohlenstoffnanoröhren in den Fokus der Wissenschaft gelangten. Man kann sie sich idealisiert als aus einer oder aus mehreren Graphitschichten aufgerollte Zylinderröhren vorstellen, deren Enden mit Fullerenhemisphären (oder anderen Strukturen) abgeschlossen sind. Die Aufrollrichtung kann mit zwei Indizes (n,m) beschrieben werden. Je nach Herstellungsmethode sind einwandige Nanoröhren typischerweise $1\ \mu\text{m}$ - $1\ \text{cm}$ lang und besitzen einen Durchmesser von $\sim 0,5$ bis $3\ \text{nm}$. Da der Zylinderdurchmesser im Vergleich zur makroskopischen Röhrenlänge (idealisiert unendlich lang) auf wenige Atome beschränkt ist (~ 20 Atome), führt dies zur Bildung von diskreten Wellenvektoren entlang des Röhrenumfangs und Quasi-Kontinuumswellenvektoren entlang der Röhrenachse. Aufgrund dessen werden sie auch als eindimensionale Strukturen gesehen. Je nach geometrischer Struktur sind Kohlenstoffnanoröhren halbleitend oder metallisch. Solche interessanten Zylindermoleküle, die in unterschiedlichen Strukturvarianten vorkommen, zeigen neuartige physikalische Eigenschaften, die eine Vielzahl an Anwendungsmöglichkeiten bieten, beispielsweise beim Einsatz als nanoelektronische Bauelemente (z.B. opto-

elektronische Speicher)³, (bio)chemische Sensoren^{4 5}, Feldemitter für Flachbildschirme und Röntgenröhren^{6 7}, molekulare Transistoren^{8 9} und nano-LEDs¹⁰. Die letzte Anwendung ist aufgrund der Photonenemission halbleitender Kohlenstoffnanoröhren im nahen infraroten Wellenlängenbereich für einen großen Bereich der Telekommunikation interessant.

Die Photolumineszenzspektroskopie halbleitender, einwandiger Kohlenstoffnanoröhren¹¹ im nahen infraroten Bereich stellt eine leistungsstarke Methode dar, diese eindimensionalen Strukturen zu charakterisieren.

Ein Ziel dieser Arbeit war, die elektronischen Eigenschaften von mizellenstabilisierten, individualisierten Kohlenstoffnanoröhren im Ensemble mit Hilfe der Photolumineszenzspektroskopie zu untersuchen. Aufgrund der relativ schwachen NIR-Lumineszenz und dem großen spektralen Bereich der verschiedenen (n,m)-Emitter stellt die Photolumineszenzspektroskopie an Kohlenstoffnanoröhren eine besondere technische Herausforderung dar. Im Rahmen dieser Arbeit wurde hierfür unter anderem ein FTIR-Photolumineszenzspektrometer entwickelt und aufgebaut.

Die Untersuchung der bisher nicht identifizierten Photolumineszenzsatelliten, sowie die Zuordnung der elektronischen Übergänge aus höheren Anregungsbereichen, sollten zur Aufklärung der komplizierten elektronischen Struktur beitragen und somit die Rolle der Exzitonen bei elektronischen Anregungen in einwandigen Kohlenstoffnanoröhren erklären. Die Beeinflussung der elektronischen (optischen) Eigenschaften durch die Röhrenumgebung wurde ebenfalls untersucht.

Kohlenstoffnanoröhren besitzen wie Graphen außergewöhnliche mechanische Eigenschaften. So zeigen sie beispielsweise eine extreme mechanische Belastbarkeit (geschätztes Elastizitätsmodul von ca. 1 TPa und eine Stärke von 100 GPa^{12 13}). Unter mechanischer Belastung können die elektronischen Eigenschaften der Nanoröhren (Übergang von halbleitend ↔ metallisch) beeinflusst werden. Die Veränderungen der elektronischen Struktur von halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren unter hydrostatischem Druck bzw. matrixinduzierter axialer Spannung, wurde im Rahmen dieser Arbeit experimentell untersucht und mit theoretischen Vorhersagen verglichen.

Die elektronischen Eigenschaften mehrwandiger Kohlenstoffnanoröhren sind derzeit ebenfalls von großem Interesse. Doppelwandige Nanoröhren, als einfachster Vertreter dieser Klasse, versprechen zahlreiche Anwendungen. Dabei wurde in dieser Arbeit der Frage nachgegangen, ob die innen liegende Röhre von den äußeren Schichten vor

1 Einleitung

Umgebungseinflüssen abgeschirmt wird und somit ihre spezifischen elektronischen Eigenschaften beibehält.

Bei allen gängigen Synthesemethoden von Kohlenstoffnanoröhren werden Gemische aus unterschiedlichen (n,m)-Röhrenstrukturen sowie Röhrenlängen dargestellt. Zudem liegen die Röhren filzartig in zusammengeschlossenen Bündelstrukturen von mehreren hundert Röhren vor. Intensive Ultraschallbehandlungen, die allgemein zur Präparation von Suspensionen mit individualisierten Kohlenstoffnanoröhren verwendet werden, kürzen die Röhren in kleine, bisher nicht in ihrer Länge kontrollierbare Stücke. Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmalig der Mechanismus des ultraschallinduzierten Schneideprozesses untersucht und modellhaft beschrieben. Eine effiziente chromatographische Methode für die selektive Trennung verschiedener Nanoröhren nach ihrer Länge wurde entwickelt. Das Ziel ist, gut definierte Kohlenstoffnanoröhrendispersionen hinsichtlich ihrer Länge und ihrem Durchmesser darzustellen. Hierzu wurden unterschiedliche Analysemethoden zur Charakterisierung der getrennten Nanoröhrenfraktionen eingesetzt (Photolumineszenz-, Absorptions- und Ramanspektroskopie sowie Rasterkraftmikroskopie)



2 Grundlagen

2.1 Kohlenstoffnanoröhren: Struktur und Eigenschaften

2.1.1 Geometrische Struktur der Kohlenstoffnanoröhren

Aufgrund der engen Verwandtschaft von Kohlenstoffnanoröhren zum Graphit leitet sich ihr Aufbau direkt von der Graphitstruktur ab. Sie werden mit Hilfe von Graphitgittervektoren gekennzeichnet^{14 15}. Ein Ausschnitt einer Graphenschicht (eine Atomlage von Graphit), welche einer Honigwabe ähnelt, sowie grundsätzliche strukturbestimmende Parameter zum Aufbau einer Kohlenstoffnanoröhre sind am Beispiel einer (8,4)-Nanoröhre in Abb. 2.1 wiedergegeben.

Jedes Kohlenstoffatom ist von drei weiteren Kohlenstoffatomen umgeben. Die drei Bindungen richten sich entlang der Bindungsvektoren \vec{r}_1 , \vec{r}_2 , und \vec{r}_3 aus. Die Gittervektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 spannen die Graphitelementarzelle auf, die wiederum zwei Kohlenstoffatome auf den Positionen $1/3 (\vec{a}_1 + \vec{a}_2)$ und $2/3 (\vec{a}_1 + \vec{a}_2)$ enthält. Die Basisvektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 besitzen eine Länge von $a_0 = 2,461 \text{ \AA}$, wobei a_0 die Gitterkonstante (in Graphit) ist.

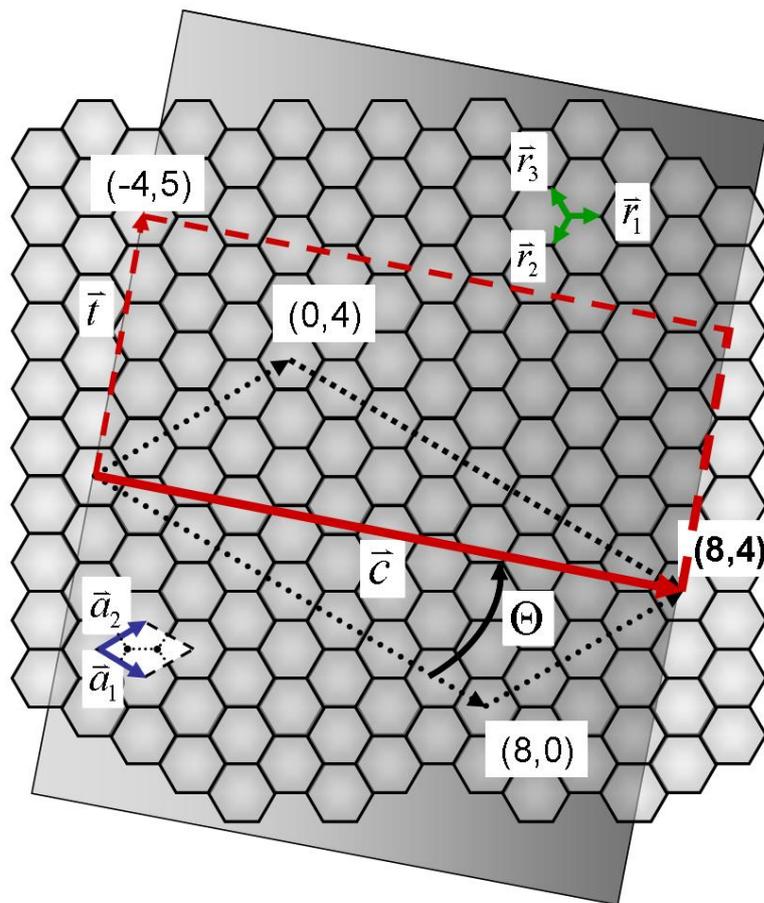


Abb. 2.1 Ausschnitt einer Graphenschicht. Die Struktur einer (8,4) Kohlenstoffnanoröhre ist gegeben durch den helikalen Vektor \vec{c} sowie weiteren nanoröhrenrelevanten Gittergrößen. Der grau hinterlegte Hintergrund entspricht dem Ausschnitt einer (8,4)-Kohlenstoffnanoröhre, den es aufzurollen gilt. Die Länge der Röhre ist im Idealfall unendlich.

Der Röhrenumfang c_n wird durch den helikalen Vektor $\vec{c} = \vec{a}_1 n + \vec{a}_2 m$ bestimmt. Er steht orthogonal zur Röhrenachse und wird auch „Aufrollvektor“ genannt. Die ganzzahligen Indizes n und m bestimmen den Strukturtyp der Nanoröhre. In Abb. 2.1 entspricht der Gittervektor \vec{c} dem Umfang einer sog. (8,4)-Nanoröhre ($\vec{c} = 8\vec{a}_1 + 4\vec{a}_2$). Die (n,m)-Bezeichnung ist die gebräuchliche Nomenklatur und bestimmt die Nanoröhre eindeutig. Aufgrund der hexagonalen Symmetrie gibt es verschiedene Möglichkeiten die Graphitschicht so aufzurollen, sodass sich die Kanten zu einem nahtlosen Zylinder treffen, was zu verschiedenen kristallographischen Orientierungen der Sechsecke führt.

2 Grundlagen

Der helikale Vektor \vec{c} wird mit dem Winkel Θ relativ zum Gittervektor \vec{a}_1 definiert. Dieser kann wie folgt berechnet werden:

$$\Theta = \tan^{-1}\left(\frac{3^{1/2}m}{m+2n}\right) \quad \text{F 2.1}$$

Röhren können mit einem Winkel Θ zwischen 0° bis 30° entstehen, sowie äquivalent dazu Röhren mit einem Winkel von 30° bis 60° , wobei sich dann die Helix entlang der Graphitgitterpunkte von „rechtshändig“ zu „linkshändig“ ändert^a. Röhren mit einem Winkel $\Theta=0^\circ$ werden „zick-zack“-Röhren bzw. mit einem Winkel $\Theta=30^\circ$ „sesselkanten“-Röhren genannt und stellen achirale Strukturen dar. Diese Strukturbenennung beschreibt die Kettenstruktur der Kohlenstoffatome, die sich senkrecht zur Röhrenachse orientieren. Röhren mit einem Winkel zwischen $0^\circ < \Theta < 30^\circ$ werden auch „chirale“ bzw. „helikale“ Nanoröhren genannt (s. Abb. 2.2).

^a Man nimmt an, dass der Anteil „links-“ und „rechtshändiger“ in Kohlenstoffnanoröhrenmaterialien 1:1 entspricht (racemisches Gemisch). Sie unterscheiden sich nicht in ihren physikalischen Eigenschaften, weshalb sie bisher noch nicht voneinander getrennt werden konnten.

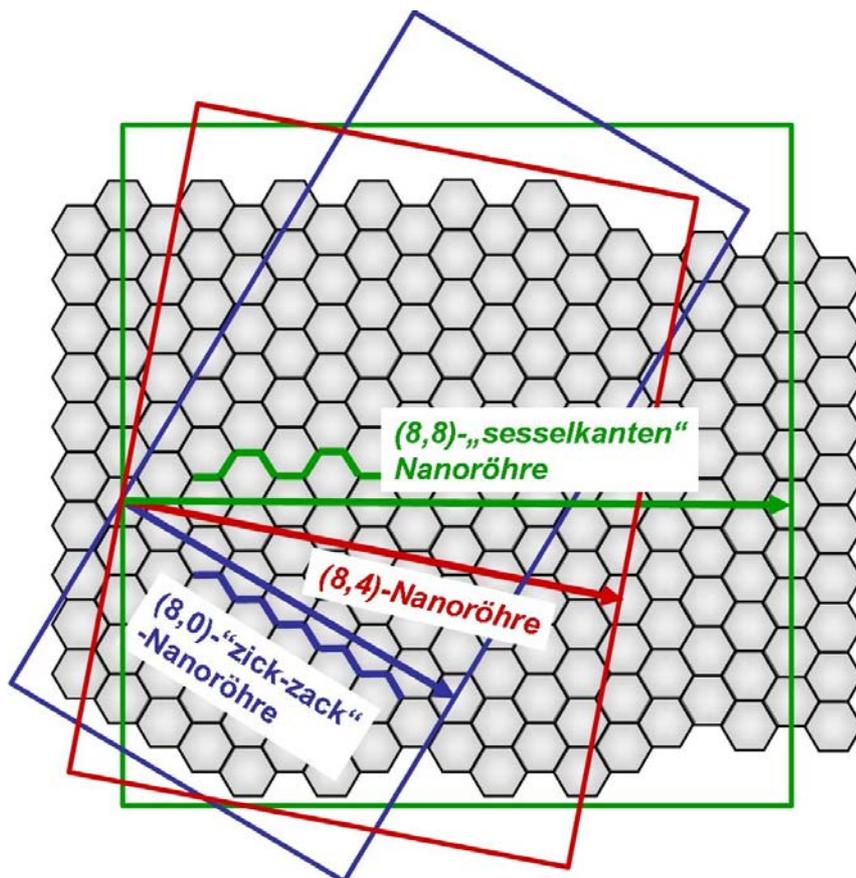


Abb. 2.2 Bildung verschiedener Nanoröhrenstrukturen mit einem helikalen Winkel von 0° bis 30°.

Mehrwandige Strukturen wie beispielsweise doppelwandige Nanoröhren, welche aus mehreren Graphitwänden bestehen, lassen sich durch konzentrisch ineinander aufgerollte Graphitschichten beschreiben. Ihre Strukturvielfältigkeit ist entsprechend größer als die der einwandigen Nanoröhren.

Der Gesamtröhrendurchmesser d_t einwandiger Kohlenstoffnanoröhren ist gegeben durch

$$d_t = \frac{|\vec{c}|}{\pi} = \frac{\sqrt{3(m^2 + mn + n^2)} \cdot a_{c-c}}{\pi}, \quad \text{F 2.2}$$

mit a_{c-c} als Kohlenstoffatombindungslänge (1,42 Å). Typische Durchmesser einwandiger Kohlenstoffnanoröhrenstrukturen liegen bei ca. 0,7 nm bis 3 nm. Der bislang kleinste gemessene Durchmesser liegt bei 0,4 nm, wobei diese extrem dünnen Nanoröhren

2 Grundlagen

jedoch aufgrund ihrer starken Krümmung und der damit verbundenen hohen chemischen Reaktivität nur in AlPO_4 -Zeolith Einkristallen existieren¹⁶.

Der Gittervektoren \vec{c} und \vec{t} bestimmt des weiteren die Größe und Struktur der Elementarzelle, die darin enthaltene Anzahl an Kohlenstoffatomen.

Die kleinstmögliche Translationsperiode und somit die Größe der Röhrenelementarzelle ist für ein (8,4)-Rohr gegeben durch den Translationsvektor $\vec{t} = -4\vec{a}_1 + 5\vec{a}_2$ (Abb. 2.1), der zusammen mit dem Vektor \vec{c} ein Rechteck aufspannt. Allgemein lässt sich der Vektor \vec{t} beschreiben als:

$$\vec{t} = \frac{\vec{a}_1(2m+n)}{nd_R} - \frac{\vec{a}_2(2n+m)}{nd_R}, \quad \text{F 2.3}$$

mit d_R als größten gemeinsamen Divisor von $2m+n$ und $2n+m$.

Die Anzahl der Kohlenstoffatome N in einer solchen Elementarzelle kann aus dem Quotienten der Zylinderoberfläche $A_F = \vec{t} \cdot \vec{c}$ und einer hexagonalen Graphitelementarzelle A_H berechnet werden:

$$N = \frac{A_F}{A_H} = \frac{2(n^2 + nm + m^2)}{nd_R}. \quad \text{F 2.4}$$

Mit nahezu gleichem Durchmesser und helikaler Drehung besitzt die metallische (10,10)-Nanoröhre 40 Atome in ihrer Elementarzelle, wobei die strukturähnliche, halbleitende (10,9)-Nanoröhre insgesamt 1084 Atome in einer Elementarzelle trägt. Die Anzahl der Atome in einer Elementarzelle beeinflusst deren elektronische Struktur und erschwert bei zunehmender Größe theoretische Berechnungen.

2.1.2 Elektronische Bandstruktur von Kohlenstoffnanoröhren

Wie nachfolgend beschrieben wird, basiert die elektronische Bandstruktur der Kohlenstoffnanoröhren auf der des Graphits^{17 18 19}.

Ein vereinfachtes Modell der Dispersionsrelation der Elektronen- π -Bänder im Graphit ist in Abb. 2.3a dargestellt.

Es zeigt ein energetisch höher liegendes ($E > E_0$) und ein energetisch niedrigeres Band ($E < E_0$), welche sich relativ zum Fermi-Energieniveau E_0 zueinander symmetrisch anordnen (Leitungs- bzw. Valenzband). Die erste Brillouinzone enthält die hochsymmetrischen Punkte Γ , K und M, wobei K in zwei inäquivalente Punkte K und K' aufgeteilt wird. Am K-Punkt fallen Valenz- und Leitungsband zusammen. Abb. 2.3b trägt die Valenzbandenergie der ersten Brillouinzone zweidimensional in einer Konturkarte auf. Die Vektoren \vec{b}_1 und \vec{b}_2 , die die erste Brillouinzone aufspannen, entsprechen den reziproken Gittervektoren.

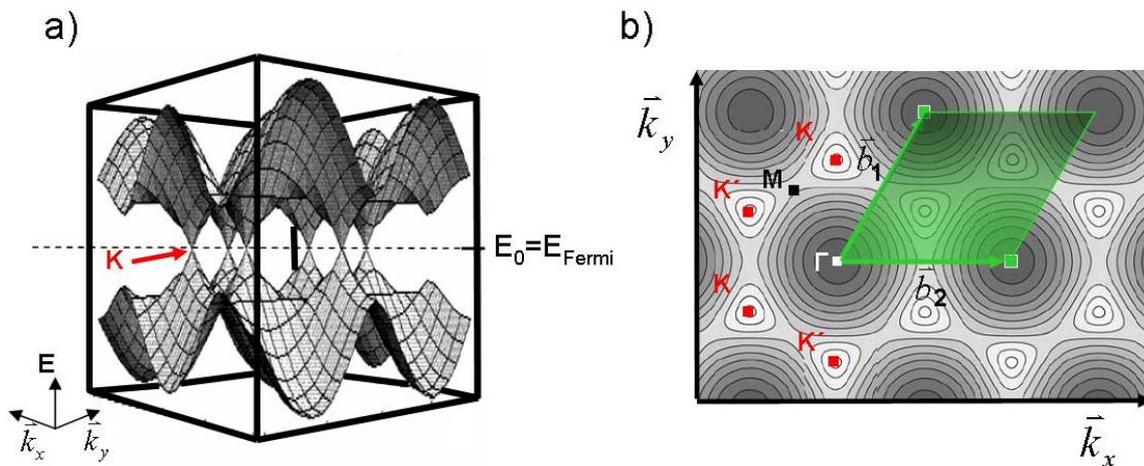


Abb. 2.3 a) Dispersionsrelation einer Graphitschicht, b) Valenzbandenergie einer Graphitschicht zweidimensional aufgetragen als Konturkarte mit erster Brillouinzone (grün).

Dunkle Einfärbungen sind Bereiche niedrigerer Energie, helle Bereiche entsprechen höherer Energie (Abb. 2.3b). Bei der hexagonalen Struktur handelt es sich um die reziproke Graphitelementarzelle im k -Raum. Um diese Elementarzelle herum wiederholt sich diese Struktur. Die Konturen um den Symmetriepunkt K spiegeln kegelartige

2 Grundlagen

Strukturen der Dispersionsrelation wider, d.h. die elektronischen Zustände in der Nähe des Fermi-Niveaus von Graphit lokalisieren sich dort in sog. Dispersionskegeln. Die Lage und die Form dieser Kegel ist ausschlaggebend für die elektronischen Eigenschaften von Graphit und für Nanoröhren.

Durch das Aufrollen der Graphitschicht wird die Translationsinvarianz senkrecht zur Röhrenachse aufgehoben und es entsteht eine Quantisierung des Wellenvektors \vec{k}_\perp vertikal zur Röhrenachse. Die Tatsache, dass nur diskrete Werte für den Wellenvektor \vec{k}_\perp erlaubt sind, entspricht dem quasi-eindimensionalen Charakter der Nanoröhren. Da typische Nanoröhren kleine Durchmesser (~ 1 nm) besitzen, ist der Abstand zwischen den erlaubten \vec{k}_\perp Vektoren relativ groß und somit signifikant für die physikalischen Eigenschaften. Die Randbedingung für \vec{k}_\perp lautet

$$\pi |\vec{k}_\perp| d_t = |\vec{k}_\perp| |\vec{c}| = 2\pi q \quad \text{mit } q \in \mathbb{N}^+. \quad \text{F 2.5}$$

Entlang \vec{k}_\parallel bewegen sich die Elektronen frei, im Idealfall auf einem kontinuierlichen Band. Der Ansatz, dass die elektronische Bandstruktur von Nanoröhren mit der elektronischen Struktur einer Graphitschicht, sowie ihrer Quantisierung entlang \vec{k}_\perp gegeben ist, nennt man „zone-folding Approximation“. Zeichnet man die erlaubten Beiträge für die Wellenvektoren einer Nanoröhre in die erste Brillouinzone einer Graphitschicht, erhält man eine Reihe paralleler und äquidistanter Linien (Abb. 2.4).

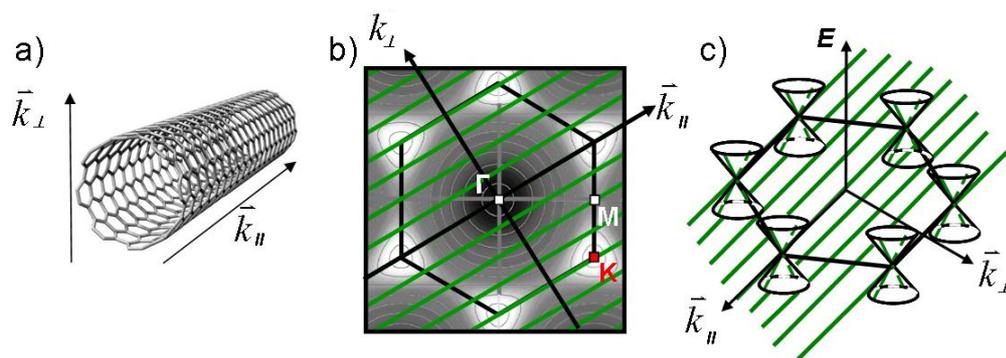


Abb. 2.4 a) Achsenausrichtungen einer Kohlenstoffnanoröhre b) Konturkarte der Valenzbandenergie für eine (4,4) "sesselkanten"-Röhre. c) Dispersionskegel am Fermi-Niveau gekreuzt durch die 1-D-Subbänder.

Jede grüne Linie in Abb. 2.4 entspricht einem eindimensionalen (1D)-Subband, wobei einige Bänder in diesem Fall die K-Punkte schneiden.

Drei mögliche Überlagerungen der Subbänder im K-Punkt sind in Abb. 2.5 gezeigt, woraus drei verschiedene Röhrenarten resultieren. Sie werden nach

$$(n-m) = 3q + p \quad (p = 0, \pm 1 ; q = 0, 1, 2, \dots) \quad \text{F 2.6}$$

klassifiziert. Nach der Einordnung (auch Familienabhängigkeit genannt) gilt $p=0$ für metallische und $p=\pm 1$ für halbleitende Röhren. Der Index p definiert die Anordnung des Wellenvektors um den K-Punkt. Scheidet sich das Subband direkt am K-Punkt, so ist die Röhre metallisch (Fall a). Verfehlt sie diesen, so bildet sich eine elektronische Bandlücke aus (Fall b und c).

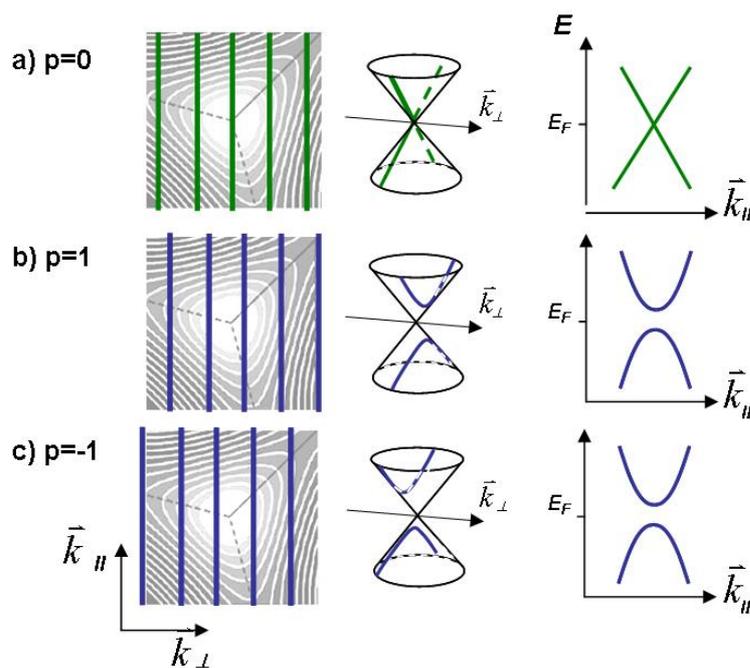


Abb. 2.5 Energiedispersion der Subbänder um den Symmetriepunkt K. a) metallische Röhre ($p=0$), der Wellenvektor \vec{k} schneidet exakt den Symmetriepunkt K. b) und c) halbleitende Röhren ($p=+1$ bzw. $p=-1$) mit elektronischer Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband.

2 Grundlagen

Mit steigendem Durchmesser steigt die Anzahl der Subbänder und deren Abstand zueinander sinkt somit im allgemeinen, d.h. ihre Eigenschaften tendieren zunehmend zu denen des quasi metallisch leitenden Graphit. Die Anzahl der Kohlenstoffatome N in einer Elementarzelle gibt an, wie viele N bindende und N antibindende Bänder aus den Valenz- und Leitungsbänder der Graphitschicht entstehen.

Der K-Punkt von Graphit liegt bei $1/3 (\bar{b}_1 - \bar{b}_2)$, d.h. eine Nanoröhre ist metallisch, wenn

$$|\bar{c}| \cdot k = 2\pi q = (n\bar{a}_1 + m\bar{a}_2) \frac{1}{3} (\bar{b}_1 - \bar{b}_2) = n - m = 3q \quad q=1,2,3\dots \quad \text{F 2.7}$$

entspricht. Ist $n-m \neq 3q$, dann handelt es sich um eine halbleitende Nanoröhre. „sesselkanten“-Röhren haben aufgrund ihrer (n,m) Geometrie ausschließlich metallischen Charakter. Nach F 2.7 haben 2/3 aller möglichen (n,m) -Nanoröhren halbleitenden Charakter, 1/3 sind metallisch^a.

Kohlenstoffnanoröhren sind quasi-eindimensionale Strukturen und ihre Bänder können an ihren Minima und Maxima als parabolisch angenähert werden. Für eine solche Struktur erwartet man eine $1/\sqrt{E}$ -Abhängigkeit für die Zustandsdichte. Für N eindimensionale, elektronische Bänder ist die Zustandsdichte $D(E)$ gegeben durch

$$D(E) = \frac{2}{N} \sum_{q=1}^N \int \frac{1}{\left| \frac{dE_q(k)}{dk} \right|} \delta(E_q(k) - E) dE, \quad \text{F 2.8}$$

An den Stellen, an denen die Funktion $E_q(k)$ ein Extremum aufweist, wird $D(E)$ singulär. Diese Charakteristika eindimensionaler Strukturen heißen *van Hove-Singularitäten* und sind in Abb. 2.10 dargestellt. Ausgehend von *Tight-Binding*-Näherungen, bei welchen ausschließlich die Kohlenstoff-Kohlenstoffwechselwirkungsenergie γ_0^b der

^a Es ist nicht auszuschließen, dass der Anteil metallische : halbleitende Nanoröhren abhängig von der Synthesart des Nanoröhrenmaterials ist. Die genaue Zusammensetzung im Nanoröhrenmaterial ist sehr schwer zu charakterisieren und ist in der Regel nur grob bekannt.

^b $\gamma_0 \sim 2,9$ eV und entspricht der Valenz- und Leitungsbandenergie ($\pm \gamma_0$) in hochsymmetrischen M Punkten (s. Abb. 2.3)

nächstliegenden Kohlenstoffatome berücksichtigt wird, müssen noch drei weitere Effekte für die genaueren Berechnungen der elektronischen Struktur von Kohlenstoffnanoröhren berücksichtigt werden. Mit einbezogen werden muss der Krümmungseffekt auf γ_0 , das Überlappungsintegral S zwischen den Wellenfunktionen, die an verschiedenen Atomen zentriert sind, sowie der sog. *trigonal warping* Effekt²⁰ (hexagonale „Verzerrung“ der Dispersionskegel s. Abb. 2.3).

Der Krümmungseffekt, welcher einen geringeren Überlapp der p_z -Orbitale, sowie Beimengung von σ -Bindungen (Rehybridisierung) verursacht, setzt eine Korrektur um die Wechselwirkungsenergie γ_0 voraus. Diese Korrekturenergie in Abhängigkeit des Röhrendurchmessers d_t lautet

$$\gamma_0(d_t) = \gamma_0 \left\{ 1 - \frac{1}{2} \left(\frac{a_{c-c}}{d_t} \right)^2 \right\}. \quad \text{F 2.9}$$

Die idealisierten Bandstrukturen können durch weitere Faktoren beeinflusst werden. So haben beispielsweise die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Röhren in dicht gepackten Strukturen von Nanoröhrenbündeln zur Folge, dass die Bandstruktur der metallischen Röhren eine kleine (pseudo)-Bandlücke von wenigen meV aufweist. Solche Beeinflussungen werden im Rahmen dieser Arbeit nicht berücksichtigt.

Einfache Energieberechnungen für Kohlenstoffnanoröhren, die auf dem *Tight-Binding*-Modell²¹ basieren, bieten eher ein qualitatives Bild. Für die Klassifizierung der elektronischen Struktur sowie zur allgemeinen Beschreibung physikalischer Eigenschaften einwandiger Kohlenstoffnanoröhren hat sich dieses Modell jedoch als ausreichend gut erwiesen.

2 Grundlagen

2.1.3 Veränderung der elektronischen Struktur durch mechanische Belastung

Setzt man eine Graphitschicht unter mechanische Spannung, so verändert sich die Lage der Dispersionskegel an den K-Punkten^{22 23 24}. Wird das Gitter gedehnt, so verändert man die Distanzen zwischen benachbarten Kohlenstoffatomen. Die Bindungsvektoren \vec{r}_i ($i=1,2,3$) werden bei einer Dehnung ε um einen Spannungskoeffizienten σ erweitert, was eine neue Berechnung der Dispersionsrelation zur Folge hat. Abb. 2.6b zeigt die Veränderung der Energiebandstruktur in dem speziellen Fall, dass eine Graphitschicht entlang der x-Achse gedehnt wird.

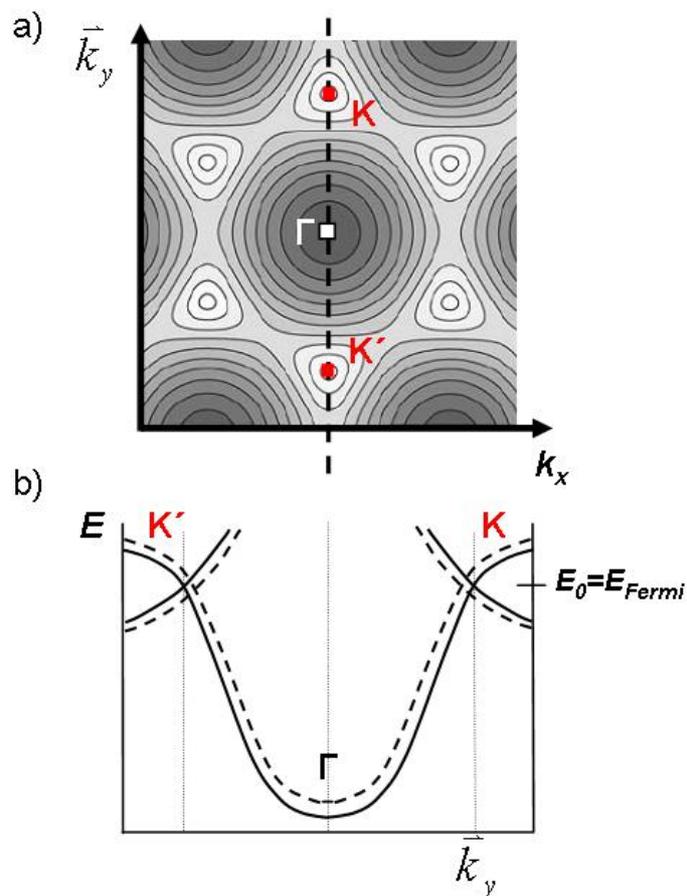


Abb. 2.6 Änderungen der Bandstruktur einer Graphitschicht unter Zugspannung entlang der x-Achse. a) Dispersionsrelation einer Graphitschicht ohne Spannung, b) Ausschnitt entlang der gestrichelten Linie aus Abbildung (a). Durchgezogene Linie ohne Spannung, gestrichelte Linie Selbiges unter Dehnung der Graphitschicht entlang der x-Achse.

Der Schnittpunkt (K-Punkt) des Valenz- und Leitungsbandes bewegt sich mit ansteigender Zugspannung zu kleineren \bar{k}_y .

Yang et al.²³ adaptierte das *Tight-Binding*-Nanoröhrenmodell für gespannte Röhren, da die Vermutung nahe lag, dass Nanoröhrenenergien empfindlich auf mechanische Belastung reagieren. Abb. 2.7 zeigt einen Ausschnitt einer unverzerrten Kohlenstoffnanoröhre sowie eine weitere unter axialer Zugspannung.

Im Falle der Nanoröhren verändern sich die Bindungsvektoren \bar{r}_i ($i=1,2,3$) entlang der Gittervektoren \bar{c} (radial) und \bar{t} (axial) mit der mechanischen Dehnung ε um den Betrag um

$$\bar{r}_{it} \rightarrow (1 + \varepsilon_t)\bar{r}_{it} \quad \text{und} \quad \bar{r}_{ic} \rightarrow (1 + \varepsilon_c)\bar{r}_{ic}. \quad \text{F 2.10}$$

Mit Änderungen dieser Vektoren gehen weitere Veränderungen der Gitterparameter einher. Da sich der Röhrenumfang verändert ergeben sich neue Randbedingungen:

$$k_{\perp}|\bar{c}|(1 + \varepsilon_c) = 2\pi q \quad \text{mit } q \in \mathbb{N}^+. \quad \text{F 2.11}$$

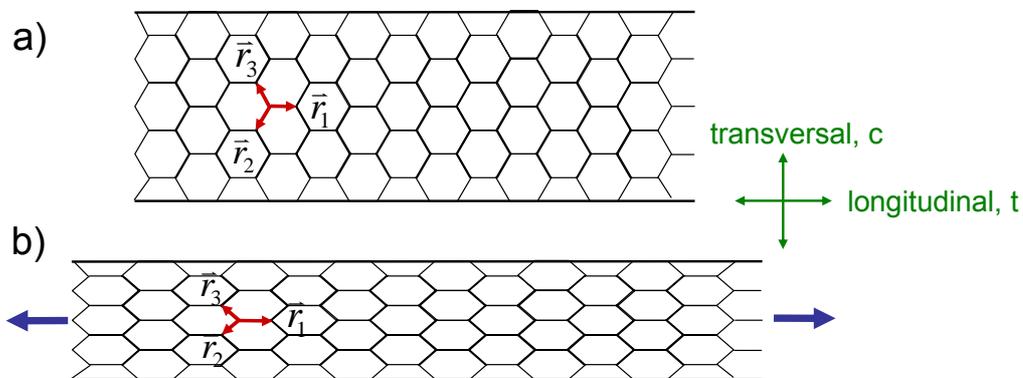


Abb. 2.7 a) Ausschnitt einer (8,0)-„zick-zack“-Nanoröhre mit den Bindungsgittervektoren \bar{r}_i ($i=1,2,3$) sowie b) deren Streckung unter uniaxialer Zugspannung (übertriebene Darstellung).

Unter diesen Bedingungen berechnete Änderungen der Dispersionsrelation zeigen, dass diese stark von der Röhrensorte abhängen.

2 Grundlagen

Abb. 2.8 zeigt das Beispiel einer metallischen Nanoröhre, die man unter Zugspannung setzt.

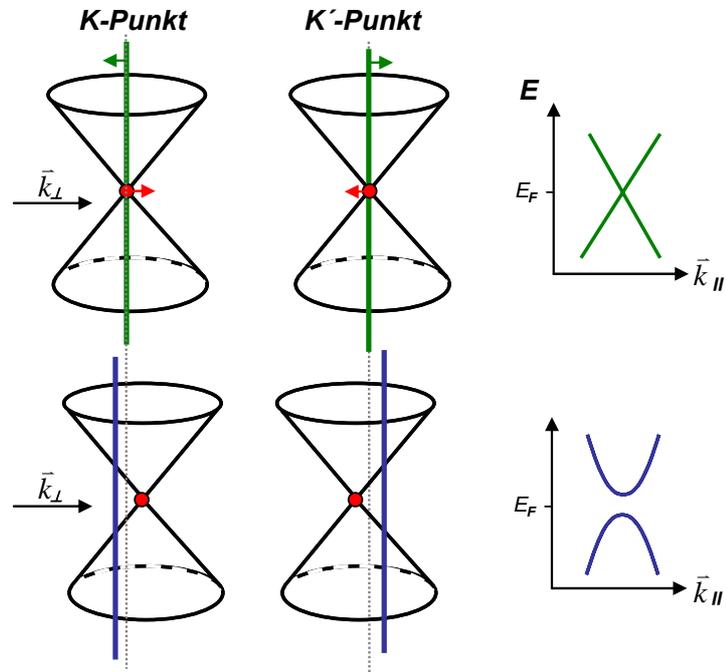


Abb. 2.8 Verschiebungen des Symmetriepunktes K bzw. K' sowie des Wellenvektors \vec{k} relativ zum Energiedispersionskegel unter axialer Zugspannung am Beispiel einer zuvor metallischen Nanoröhre.

Am gezeigten Modell wandelt sich die metallische Nanoröhre aufgrund einer resultierenden Bandlückenöffnung in eine halbleitende Nanoröhre um. In einer unverzerrten Röhre trifft der nächstgelegene Wellenvektor \vec{k} den Symmetriepunkt K, d.h. das Energie-Subband nähert sich dem K-Punkt. Im Falle der Verzerrung des Gitters uniaxial entlang der Röhre verschiebt sich der K-Punkt (vgl. Graphit). Der Wellenvektor \vec{k}_{\perp} hängt vom Durchmesser der Röhre ab. Während der axialen Dehnung ε schrumpft dieser um den Faktor $(1 - \varepsilon\nu)$, wobei ν das Poissonverhältnis des Materials ist ($\nu=0,2$ ^{a23 25}), d.h. der Wellenvektor \vec{k}_{\perp} verschiebt sich ebenfalls. Man erhält mit Erhöhung der Zugspannung bei einer halbleitenden Nanoröhre mit $p=1$ eine Energieerhöhung, da sich der Wellenvektor k_{\perp} (und somit das Energie-Subband) vom

^a für einwandige Kohlenstoffnanoröhren geschätzt.

K-Punkt wegbewegt, sowie eine Energiesenkung bei halbleitenden Röhren mit $p = -1$ (Energiesubband nähert sich zum K-Punkt).

Bei metallischen Röhren kommt der „*trigonal warping*“ -Effekt zum Tragen. Dabei unterscheidet man zwei metallische Röhrensorten. Allgemein betrachtet spaltet dieser Effekt die ersten *van-Hove*-Singularitäten metallischer Nanoröhren in zwei Zustandsmaxima²⁰. Während metallische (n,n) -„*sesselkanten*“-Röhren keinerlei Sensitivität bezüglich äußeren Belastungen zeigen, driftet die niederenergetische Komponente von metallischen $(n,0)$ -„*zick-zack*“-Röhren bei Belastungen gegen höhere Energien, wobei die obere Energiekomponente der aufgespaltenen ersten *van-Hove*-Singularitäten sich in Richtung niedrigerer Energien richtet²⁶. Die effektive Aufspaltung der elektronischen Zustandsdichte metallischer Nanoröhren, die durch diesen Effekt ausgelöst wird, kann mit Hilfe der Resonanz-Ramanspektroskopie (Kap. 2.1.6) experimentell bestimmt werden²⁷.

Die Verschiebungen der Bandlückenenergie δE_{BL} sind bei halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren eine Funktion der mechanischen Dehnung ε in Abhängigkeit des helikalen Winkels Θ . *Tight-Binding*-Berechnungen zeigen mit ansteigendem helikalen Winkel Θ eine Abnahme von $dE_{BL}/d\varepsilon$ ²⁶. Eine maximale Verschiebung ist somit bei $(n,0)$ -„*zick-zack*“-Nanoröhren ($\Theta = 0$) zu erwarten. Die Nanoröhren $(13,0)$ und $(14,0)$ aus unterschiedlichen Familien p besitzen zwar den selben helikalen Winkel Θ , jedoch ist $dE_{BL}/d\varepsilon$ bei zunehmender Dehnung ε für die $(13,0)$ -Nanoröhre größer. Unter genügend kleinen Belastungen verändert sich die Bandlückenenergie^{22 29} (aus *Tight-Binding*-Berechnungen²⁸)

$$E_{BL} = -\frac{4|\gamma|a_{c-c}}{d_t}\varepsilon_c + 3|\gamma|(\varepsilon_c - \varepsilon_t)(-1)^q \cos(3\Theta), \quad \text{F 2.12}$$

in Abhängigkeit der Dehnung ε in axialer (ε_t) und radialer (ε_c) Richtung (entlang der Gittervektoren \vec{t}, \vec{c}) sowie des helikalen Winkels Θ und der Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungslänge a_{c-c} . Diese Gleichung gilt sowohl für axiale als auch radiale (hydrostatische) Belastungen. Die Dehnungen ε_t und ε_c sind durch das Poisson-Verhältnis verbunden

2 Grundlagen

$$\nu = -\varepsilon_c / -\varepsilon_t$$

F 2.13

und lassen sich aus darauf gelegte Spannungen (σ_c bzw. σ_t) durch entsprechende elastische Konstanten E_c und E_t für Nanoröhren berechnen^{29 30}

$$\varepsilon_c = \sigma_c / E_c \quad \text{bzw.} \quad \varepsilon_t = \sigma_t / E_t.$$

F 2.14

Die qualitative Ähnlichkeit zwischen der Röhrengermetrieverzerrung unter axialer und hydrostatisch wirkender Kraft ist in Abb. 2.9 schematisch dargestellt.

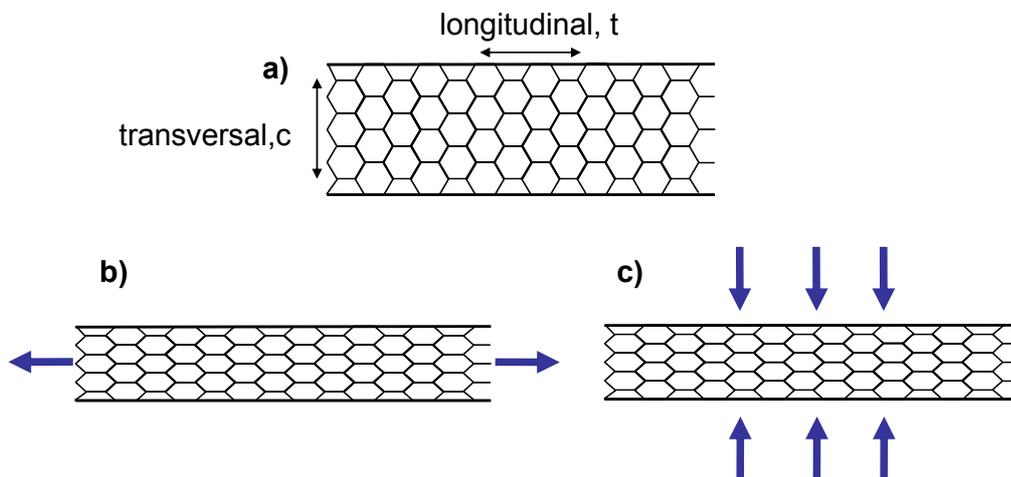


Abb. 2.9 Schematisch dargestellter Ausschnitt einer (8,0)-„zick-zack“ Nanoröhre ohne Spannung a) sowie unter uniaxialer Zugspannung (b) bzw. hydrostatisch wirkenden Kräften (blaue Pfeile).

Alle bisher genannten mechanischen Belastungen beziehen sich auf kleine, nicht kritische Spannungen. Die Verzerrungen haben zwar signifikanten Einfluß auf die Gitterstruktur, die Röhre selbst bleibt dagegen immer in ihrer Zylindersymmetrie erhalten. Aufgrund ihrer hohlen Form neigen Röhren aber oberhalb eines kritischen Druckes P_{krit} sich zu deformieren und zu kollabieren, was auch experimentell bereits beobachtet wurde³¹. Theoretisch wird eine Röhrendurchmesserabhängigkeit von P_{krit} .

vorhergesagt^{30 32}, wobei sich der Röhrenumfang von oval bis erdnussförmig verändert. Mit steigendem Durchmesser sinkt der kritische Druck mit $1/d^3$ ³⁰, die einwandigen Kohlenstoffnanoröhren zeigen sich dabei als deformierbarer als die mehrwandigen³³. *Molecular Dynamics* Simulationen ergeben, dass auch gebündelte, einwandige Röhren abhängig von ihrem Durchmesser kollabieren können³⁴. Diesen Simulationen nach, soll eine isolierte Nanoröhre (entgegen jeder Intuition) bei höheren Belastungen kollabieren als ein periodisch angeordnetes Bündel.

Bei einer (10,10)-einwandigen, einzelnen Nanoröhre mit einem Durchmesser von $\sim 1,4$ nm (dispergiert in Wasser) liegt der kritische Druck $P_{\text{krit.}}$ bei ~ 3 GPa³⁴.

2.1.4 Optische Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren

Die optischen Übergänge zwischen Valenz- und Leitungsband von Kohlenstoffnanoröhren werden von den *van-Hove*-Singularitäten mit relativ hohen elektronischen Zustandsdichten dominiert. Die Auswahlregeln für diese Subbandübergänge folgen aus Symmetrieargumenten und basieren auf der Zylinderform der Nanoröhren. Die Auswahlregeln werden im folgenden näher betrachtet.

Der Absorptionskoeffizient α oder der Brechungsindex n der Probe stehen in Beziehung zur dielektrischen Funktion (Permittivität) ϵ_D . Letztere Größe ist der Proportionalitätsfaktor, welcher einen Zusammenhang zwischen der dielektrischen Verschiebung \vec{D} und der elektrischen Feldstärke \vec{E} (in Abhängigkeit der Frequenz ω) herstellt

F 2.15

$$\vec{D}(\omega) = \vec{E}(\omega) \cdot \epsilon_D(\omega) = [\epsilon_{D,1}(\omega) + i\epsilon_{D,2}(\omega)]\vec{E}(\omega)$$

$$\text{mit } \alpha = \frac{2\kappa\omega}{c}, \kappa = \frac{2n}{\epsilon_{D,2}} \text{ bzw. } \epsilon_{D,1} = n^2 - \kappa^2.$$

κ ist der Extinktionskoeffizient, n der Brechungsindex, welcher aufgrund der geringen Abhängigkeit von ω als Konstant angesehen werden kann. $\epsilon_{D,1}$ und $\epsilon_{D,2}$ können

2 Grundlagen

näherungsweise in Abhängigkeit der Bandstruktur (Energie von Valenz- und Leitungsband) sowie der elektronischen Zustandsdichte $D(E)$ theoretisch berechnet werden.

Achirale Nanoröhren besitzen Symmetrieelemente wie Spiegelebenen, deren Orientierung die Parität der Gesamtwellenfunktion bestimmt. Um eine Drehimpulserhaltung zu gewährleisten, muss das absorbierte Photon generell den folgenden Auswahlregeln gehorchen. Bei Anregung mit parallel zur Röhrenachse (z-Achse) polarisiertem Licht ändert sich die Drehimpulsquantenzahl m nicht:

$$\Delta m = 0 \text{ für } \vec{E} \parallel \vec{z}.$$

Bei senkrecht zur Röhrenachse eingestrahltm Licht ändert sich die Quantenzahl m um

$$\Delta m = \pm 1 \text{ für } \vec{E} \perp \vec{z}.$$

Generell sind z-polarisierte Photonenabsorptionen optisch erlaubt. Übergänge basierend auf xy-polarisiertem Anregungslicht dürfen ebenfalls keine Paritätsveränderung verursachen, so dass je nach Rohrtyp Übergänge mit $\Delta m = \pm 1$ optisch erlaubt oder aufgrund der Symmetrieeigenschaften verboten sein können. Für „zick-zack“-Röhren sind diese Regeln drakonisch, für „sesselkanten“ und helikale Röhren wiederum sind diese Regeln aufgrund eines kleineren Übergangsmatrixelements weniger streng.

Neben den symmetrieabhängigen Auswahlregeln werden senkrechte optische Absorptionen auch aufgrund von Depolarisationseffekten unterdrückt (Antenneneffekt)³⁵. Zur Erklärung wird die Röhre zunächst als unendlich langer dünner Zylinder angesehen. Einer klassischen Argumentation nach resultiert die dielektrische Verschiebung $D(\omega)$ aus einer Überlagerung von $\vec{E}(\omega)$, dem extern angelegten Feld und $\vec{P}(\omega)$, dem durch die Polarisation der Röhre auftretende interne Feld. In einem unendlich langen Zylinder werden keine Polarisationsänderungen von einem z-orientierten Feld verursacht. $E \parallel z$ bleibt unverändert. Dagegen werden in einem externen angelegtem Feld mit radialer (xy)-Richtung Änderungen entlang der Zylinderwand verursacht. Da das \vec{P} -Feld dem externen Feld immer entgegengesetzt wirkt, verringert sich somit das effektive elektrische Feld $E \perp z$. Aufgrund des großen Länge- zu Durchmesserverhältnisses einer Nanoröhre ist also das effektive Feld parallel zur Röhrenachse um ein Vielfaches größer als das effektive Feld senkrecht dazu. D_z ist somit wesentlich größer als D_x und D_y . Daher werden experimentell an willkürlich

orientierten Nanoröhren hauptsächlich Übergänge zu sehen sein, bei denen die Anregungslichtpolarisation parallel zu den Röhrenachsen fällt.

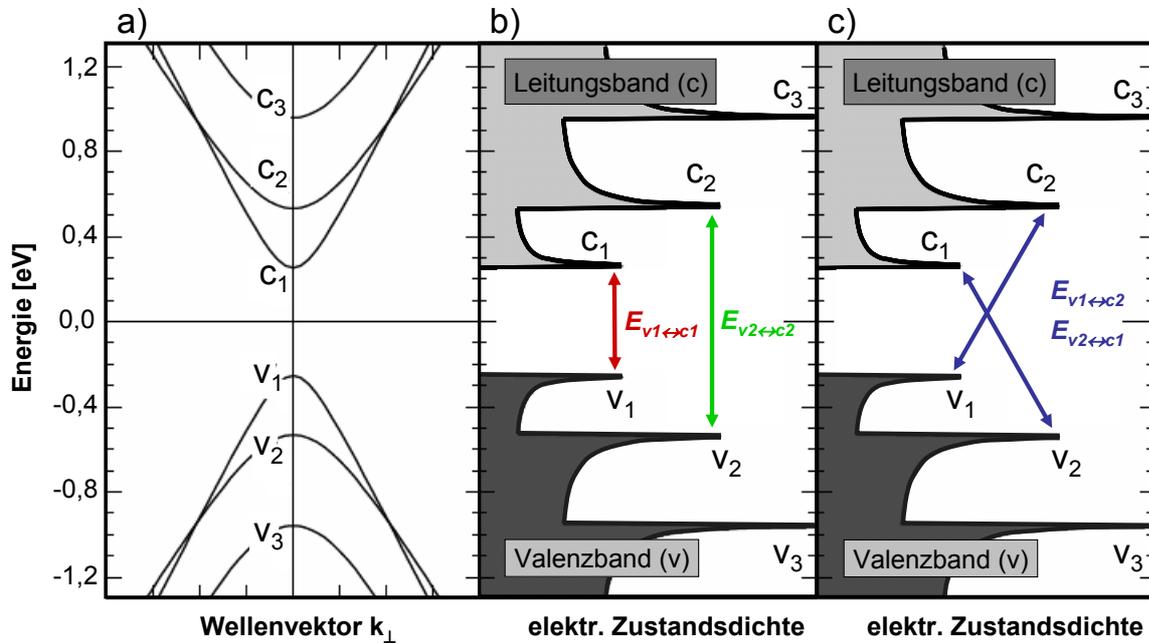


Abb. 2.10 a) Energiedispersion der Valenz (V) und Leitungsbänder (C) einer halbleitenden Kohlenstoffnanoröhre (jeweils drei Subbänder) b) und c) Elektronische Zustandsdichte mit van-Hove-Singularitäten für eine halbleitende Kohlenstoffnanoröhre entsprechend der Energiedispersion in a); b) optisch erlaubte Übergänge ($E_{\parallel z}$) der Form $E_{v_i \leftrightarrow c_i}$ bzw. c) durch Polarisierungseffekte optisch erschwerte Übergänge ($E_{\perp z}$) der Form $E_{v_j \leftrightarrow c_i}$ bzw. $E_{v_i \leftrightarrow c_j}$.

Abb. 2.10 stellt elektronische Übergänge zwischen den *van-Hove*-Singularitäten (an Stellen höchster elektronischer Zustandsdichte) dar (s. Abb. 2.10). Optische Übergänge der Form $E_{v_i \leftrightarrow c_i}$ ($\Delta m = 0$) dominieren in Spektren einwandiger Kohlenstoffnanoröhren. Optisch erschwerte Übergänge der Form $E_{v_j \leftrightarrow c_i}$ bzw. $E_{v_i \leftrightarrow c_j}$ ($\Delta m = \pm 1$) sind an willkürlich orientierten Nanoröhren aufgrund ihrer geringen Absorptionskoeffizienten experimentell schwer zu beobachten. Maruyama et al. verglich optische Absorptionen an ausgerichteten Kohlenstoffnanoröhren mit parallel und senkrecht polarisiertem eingestrahlttem Licht. Einige der beobachteten (schwachen) Absorptionsübergänge konnten als „gekreuzte“ Übergänge der Form $E_{v_j \leftrightarrow c_i}$ bzw. $E_{v_i \leftrightarrow c_j}$ interpretiert werden (weiter s. Kap. 4.1.2)^{36 37}.

2 Grundlagen

Die Übergangsenergien zwischen den Subbändern verschiedener (n,m)-Kohlenstoffnanoröhrenstrukturen besitzen eine systematische Durchmesser- und Helizitätsabhängigkeit. Ihre gebräuchliche Auftragung mit einem globalen Verlauf entsprechend $E \sim 1/d_t$ prägte Kataura et al.³⁸. Die entsprechenden Energiedifferenzen zwischen den *van-Hove*-Singularitäten in Valenz- (v)- zu Leitungsband (c) sind ungefähr invers proportional zum jeweiligen Röhrendurchmesser d_t :

$$E_{ci \leftrightarrow vi} \approx \frac{2|\gamma_0 a_{c-c}|}{\sqrt{3}d_t} \quad \text{F 2.16}$$

Wie bereits erwähnt entspricht γ_0 der Kohlenstoff-Kohlenstoffwechselwirkungsenergie (aus dem *Tight-Binding*-Modell), a_{cc} der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungslänge, sowie d_t dem Nanoröhrendurchmesser.

Die Kataura-Auftragung (Abb. 2.11) zeigt Übergangsenergien der Form $E_{vi \leftrightarrow ci}$ berechnet für diverse (n,m)-Röhrenstrukturen mit Hilfe einfacher *Tight-Binding*-Berechnungen. Dargestellt sind die ersten drei elektronischen Übergänge halbleitender (E^S), sowie der erste Übergang metallischer Kohlenstoffnanoröhren (E^M)⁵⁰

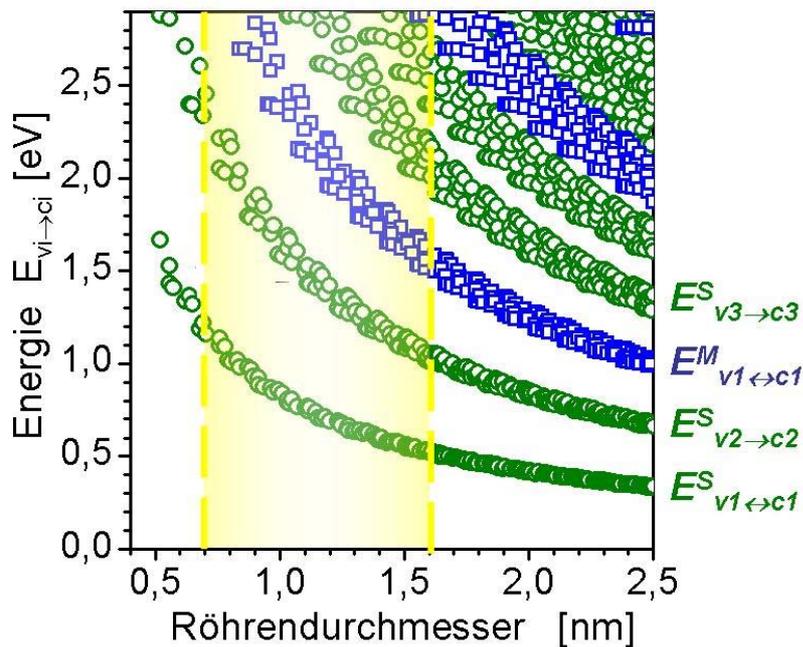


Abb. 2.11 Übergangsenergien optisch erlaubter Anregungen $E_{v_j \leftrightarrow c_i}$ metallischer (M) und halbleitender (S) Kohlenstoffnanoröhren in einer "Kataura-Auftragung" für experimentell zugängigen Durchmesser. Der Übergang $v1 \leftrightarrow c1$ entspricht der Bandlückenenergie E_{BL} . ($\gamma_0 = 2,9$ eV, $a_{c-c} = 0,144$ nm). Gelb: Durchmesserbereich typischer Kohlenstoffnanoröhren, die in dieser Arbeit verwendet wurden.

Optisch erlaubte Übergänge zwischen den van-Hove-Singularitäten sollten relativ scharfe Bänder in den entsprechenden Absorptionsspektren zeigen. Bei typischen Nanoröhrenmaterialien, die verschiedene (n,m)-Strukturen beinhalten (Abb. 2.11), überlappen sich diese Bänder stark. Ein typisches Absorptionsspektrum einer vereinzelt Nanoröhren enthaltene Suspension (Präparation s. Kapitel 2.2.3) ist in Abb. 2.12 dargestellt. Es ist auch zu sehen, dass zu kurzen Wellenlängen hin eine steigende Hintergrundabsorption überlagert ist (Abb. 2.12a). Nach theoretischen Arbeiten, sowie aus EELS-Messungen^a handelt es sich dabei um eine Plasmonabsorption der π -Elektronen von Nanoröhrenbündeln basierend auf der entsprechenden Plasmonabsorption in Graphit^{39 40 41}. Zudem gibt es eine erhebliche Verbreiterung und Verschiebung einzelner Absorptionsübergänge, verursacht durch Wechselwirkungen zwischen Nanoröhren in Bündeln. Je mehr Nanoröhren einzeln, d.h.

^a EELS=Electron Energy Loss Spectroscopy

2 Grundlagen

ohne Bündelung vorliegen, desto mehr Feinstruktur zeigt sich im Absorptionsspektrum. Innerhalb des Übergangs $E_{v1 \leftrightarrow c1}$ halbleitender Röhren können die einzelnen (n,m)-Nanoröhrensorten mit Hilfe dieser Feinstrukturcharakteristik zugeordnet werden. Abb. 2.12b zeigt das gleiche Spektrum nach Substraktion des Plasmonenabsorptionshintergrunds.

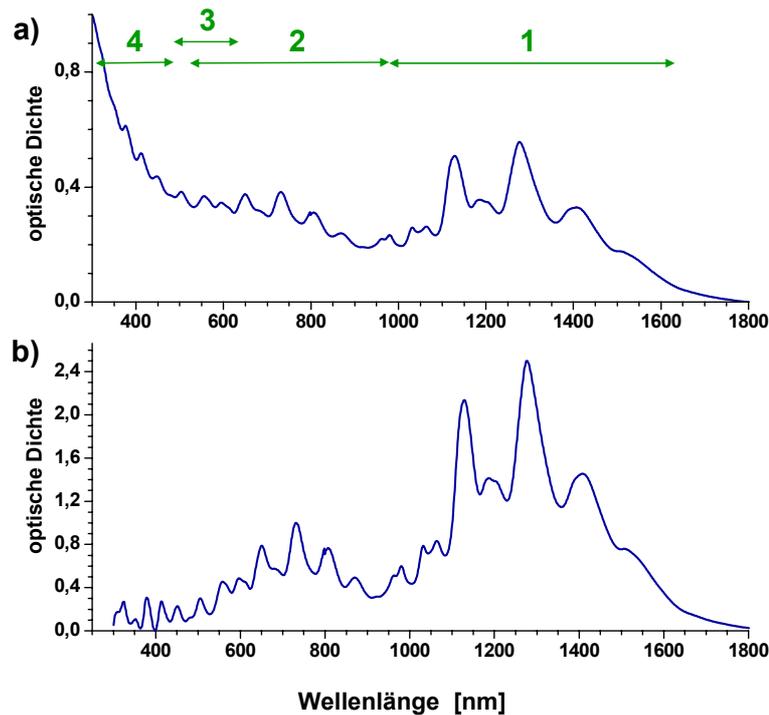


Abb. 2.12 Absorptionsspektren einer Nanoröhrensuspension mit hohem Anteil an vereinzelt Röhren (HiPco, 1% Natriumcholat/D₂O) a) ohne b) mit Hintergrundkorrektur (aufgenommen mit einem Varian Cary 500 UV-vis-NIR Absorptionsspektrometer). Die bezifferten Zonen entsprechen den Absorptionsübergängen 1- $E_{v1 \rightarrow c1}^S$ 2- $E_{v2 \rightarrow c2}^S$ 3- $E_{v1 \rightarrow c1}^M$ 4- $E_{v3 \rightarrow c3}^S$.

Eine für die Praxis wichtige Eigenschaft halbleitender Kohlenstoffnanoröhren ist ihre Photolumineszenzemission¹¹. Die in dieser Arbeit präsentierten Photolumineszenzexperimente wurden ausschließlich an wässrigen Dispersionen durchgeführt. Dabei handelt es sich naturgemäß um Ensemblemessungen, wobei jedes (n,m)-Subensemble gemittelt wird. Individuelle Eigenschaften (Längenvariation oder Defektkonzentration) der einzelnen Nanoröhren innerhalb des Subensembles können damit nicht aufgelöst werden.

Auf die Photonenanregung folgenden Relaxations- und Emissionsübergänge für die Photolumineszenz sind in Abb. 2.13 schematisch anhand der zu Grunde liegenden elektronischen Zustandsdichte (van-Hove-Singularitäten) dargestellt.

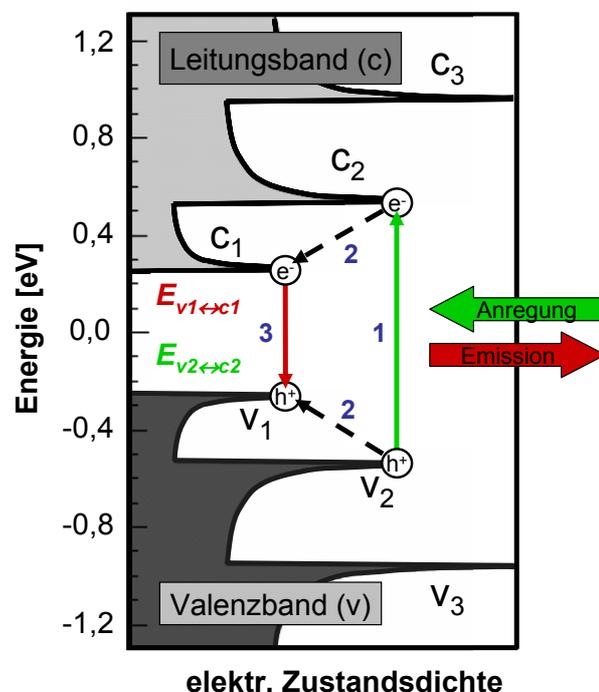


Abb. 2.13 Für die Photolumineszenz einer halbleitenden Nanoröhre relevante elektronische Übergänge unter typischen experimentellen Bedingungen. 1-optische Anregung $E_{v2 \rightarrow c2}^S$ (Entstehen eines Elektron-Lochpaares), 2- Strahlungslose Relaxation von Elektron und Loch an die Bandlückenkante, 3- Rekombination von Elektron und Loch die, mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit zur Photonenemission führt.

Die Absorption eines Photons führt zur Anregung eines Elektrons aus dem Valenzband. Im folgenden soll ein typischer Fall diskutiert werden, bei dem die Photolumineszenz nach Anregungen in das zweite Subband erfolgt. Das erzeugte Elektron-Loch-Paar relaxiert über Streuprozesse unter Bildung akustischer und optischer Phononen an die Lücke des ersten Subbandes. Dieser Prozess findet auf einer Femtosekunden-Zeitskala statt⁴². Nun können die Ladungsträger (Elektron-Loch-Paar) über die Energiebandlücke der halbleitenden Kohlenstoffnanoröhre rekombinieren. Diese Rekombination erfolgt hauptsächlich strahlungslos oder teilweise über die Emission eines Photons (Lumineszenz). Nur die vollständig thermalisierten Ladungsträger am Rand des

2 Grundlagen

untersten Subbandes tragen zur Emission bei. Photolumineszenz aus höheren Subbändern wurde bisher nicht beobachtet. Die Emissionsenergie bei der Lumineszenz aus dem untersten Subband ist nur wenige meV kleiner als die entsprechende Absorptionsenergie. Die Stokes-Verschiebung ist somit in der Photolumineszenz von Kohlenstoffnanoröhren sehr klein. Die Photolumineszenzlebensdauer wurde u.a. mit Hilfe zeitaufgelöster Laserspektroskopie auf ~ 100 ps geschätzt^{43 44 46}. Die Photolumineszenzquantenausbeute η ist ein Quotient aus der Zahl $N_{\text{Abs.}}$ absorbierten zu $N_{\text{emit.}}$ emittierten Photonen. Ebenso ist sie eine Funktion der Raten für den strahlenden bzw. nicht-strahlenden Zerfall $\Gamma_{\text{str.}}$ bzw. $\Gamma_{\text{n.str.}}$.

$$\eta = N_{\text{emit.}}/N_{\text{Abs.}} = \Gamma_{\text{str.}} / (\Gamma_{\text{str.}} + \Gamma_{\text{n.str.}}). \quad \text{F 2.17}$$

Die Abschätzung der Photolumineszenzquantenausbeute liegt für typische Proben von individualisierten Röhren bei Raumtemperatur in der Größenordnung von $\eta \sim 10^{-3}$ bis 10^{-4} ^{11 45 46} (im Ensemble bei $E_{\text{v2} \rightarrow \text{c2}}$ -Anregung).

In metallischen Nanoröhren kann das angeregte Elektron-Loch-Paar offensichtlich sehr effektiv strahlungsfrei und schnell rekombinieren. Metallische Röhren tragen somit nicht zur Photolumineszenz bei. Schon kleine Nanoröhrenbündel beinhalten statistisch gesehen fast immer metallische Nanoröhrenanteile^a. In solchen Bündeln mit metallischem Anteil könnten angeregte freien Ladungsträger am Bandlückenrand einer halbleitenden Nanoröhre in Zustände des metallischer Rohrs tunneln und dort strahlungslos in den elektronischen Grundzustand relaxieren. Da dieser Prozess vermutlich im Femtosekundenbereich stattfinden würde, wäre dieser effektiver als die strahlende Rekombination über die Bandlücke der halbleitenden Nanoröhre. Stark gebündeltes Kohlenstoffnanoröhrenmaterial mit zehn bis hunderten von Nanoröhren weist keine messbare Lumineszenz auf^{11 43}. Es wird vermutet, dass Bündel mit ausschließlich halbleitenden Nanoröhren weiterhin lumineszieren. Man erwartet im Mittel eine Rotverschiebung der Emission gegenüber einem Ensemble von individualisierten Kohlenstoffnanoröhren. Reich et al. berechnete eine Rotverschiebung von ~ 100 meV der Übergangsenergien zwischen Bündelmaterial und individualisierten

^a ca. 1/3 der Nanoröhren im Ensembles sind metallischer Natur. Damit ist die Wahrscheinlichkeit in einem Dreierbündel mindestens ein metallisches Rohr anzutreffen: $1 - (2/3)^3 \sim 0,7$

Kohlenstoffnanoröhren⁴⁷. Ramanstudien zeigen eine Übergangsenergiereduzierung um einige zehn bis ~ 150 meV^{48 70}. Spektrale Verschiebungen könnten auch aufgrund eines Energietransfers von einer halbleitenden Röhre zu einer Röhre mit kleinerer elektronischer Bandlücke auftreten (Förster Transfer).

Eine Kohlenstoffnanoröhrenprobe besteht aus einem Ensemble verschiedenster Emitter, deren Lumineszenzcharakterisierung bei variierenden Anregungsenergien vorgenommen wird (s. Kap. 3.1). Die bei unterschiedlichen Anregungsenergien aufgenommenen Photolumineszenzspektren werden zu einer zweidimensionalen Konturkarte kombiniert (z.B. Abb. 2.14).

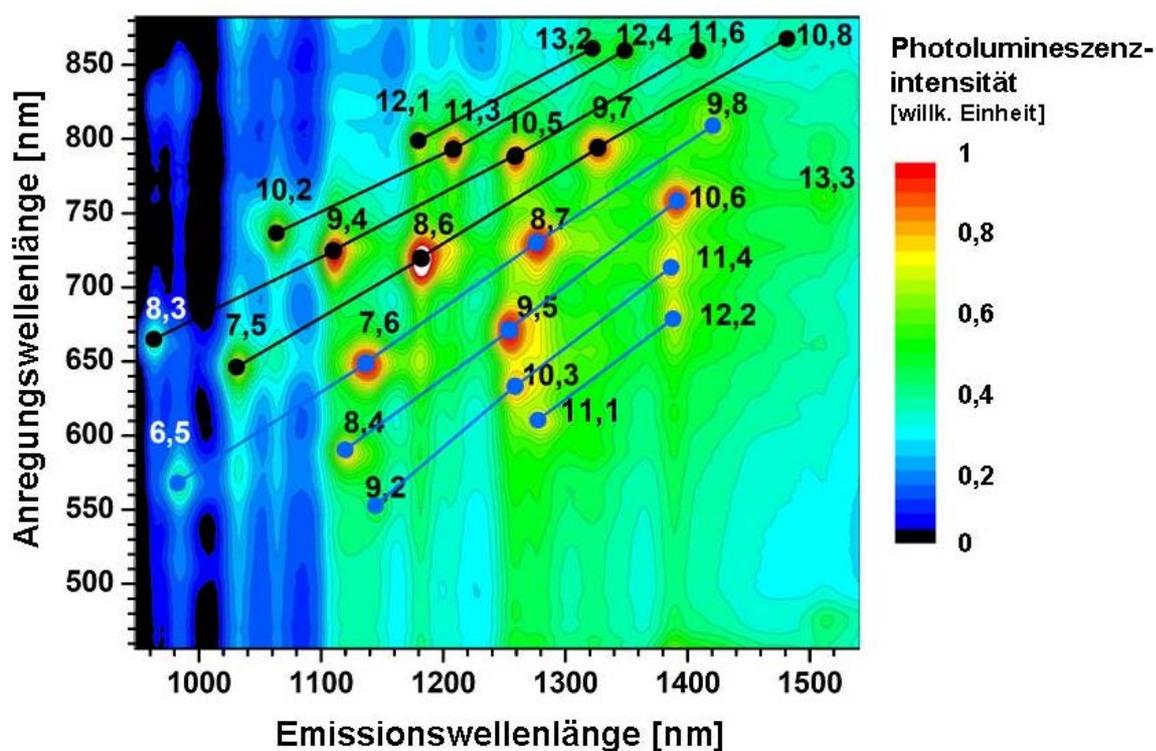


Abb. 2.14 Photolumineszenzkonturkarte (normiert auf Punkt höchster Intensität) einer Nanoröhrenlösung (HiPco, 1% Natriumcholat/D₂O, präpariert lt. Kapitel 2.2.3) im $E_{v2 \rightarrow c2}^S$ Anregungsbereich mit (n,m)-Nanoröhrenzuordnung⁴⁹ und (n-m)-Gruppierung. Die blaue Gruppierung entspricht Röhren der Familie $(n-m) \bmod 3 = 1$ ($p=1$), die schwarze Gruppierung beinhaltet Röhren der Familie $(n-m) \bmod 3 = 2$ ($p=-1$).

2 Grundlagen

Die in Abb. 2.14 gezeigten roten Bereiche entsprechen Regionen höchster Intensität, jedes Photolumineszenzmaximum entspricht einer (n,m)-Röhrensorte. Die Zuordnung der einzelnen Nanoröhrenstrukturen aus den spektroskopischen Daten ist nach Bachilo et al. vorgenommen⁴⁹. Man hat eine konsistente (n,m)-Zuordnung der Photolumineszenzpeaks erreicht, indem man die Struktur der gemessenen Übergangsenergien aus Konturkarten mit berechneten Energien halbleitender Röhren aus dem *Tight-Binding*-Modell verglich. Die Nanoröhren wurden in zwei Familien nach $(n-m)\bmod 3=1$ bzw. $(n-m)\bmod 3=2$ ($p=1$ und $p=-1$) eingeteilt. Letztendlich entstanden semiempirische Formeln, welche die Übergangsenergien der einzelnen (n,m)-Röhrenstrukturen gut beschreiben.

Die Intensität der Photolumineszenz ist unter den gewählten Messbedingungen proportional zur Konzentration der Nanoröhrenstrukturen innerhalb des Ensembles, d.h. die Intensitäten in einer Konturkarte können prinzipiell Informationen über die (n,m)-Verteilung liefern. Allerdings müssen dazu die absoluten Absorptionsquerschnitte und Fluoreszenzquantenausbeuten bekannt sein. Dies ist derzeit jedoch noch nicht der Fall. Die (n,m)-Verteilung ist abhängig von der Darstellungsmethode des Nanoröhrenmaterials (siehe Abb. 2.15). In der Literatur geht man davon aus, dass der PLV-Herstellungsprozeß in erster Näherung einer Gauss-Durchmesserverteilung des Ensembles liefert⁵⁰.

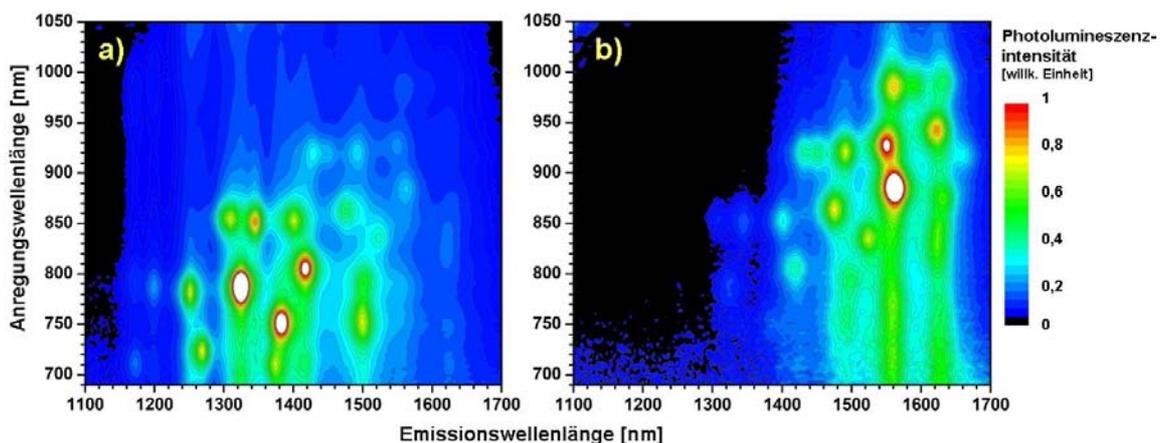


Abb. 2.15 Photolumineszenzkonturkarten von PLV-Nanoröhren (s. Kapitel 2.2) in einer Tensidsuspension (1% SDBS/D₂O s. Kapitel 2.2.3) dargestellt bei verschiedenen Ofentemperaturen a) bei 950°C, bzw. b) bei 1250°C. Man erkennt, dass die Variation der Ofentemperatur zu unterschiedlichen Durchmesserverteilungen führt.

Unter dieser Annahme zeigen die signifikanten Unterschiede in der Photolumineszenzintensität der (11,1)- und der (10,2)-Nanoröhre, dass es starke (n,m)-Abhängigkeiten der jeweiligen Querschnitte gibt (Abb. 2.14). Die beiden Röhren haben nahezu gleiche Durchmesser d_t und helikale Winkel Θ , aber eine um Faktor 3x unterschiedliche Lumineszenzintensität.

Eine starke Abhängigkeit der Quantenausbeute der einzelnen (n,m)-Strukturen wurde auch theoretisch vorhergesagt⁵¹. Allerdings müssen Exzitoneneffekte bei der Berechnung der Photolumineszenzintensität zukünftig besser berücksichtigt werden⁵² (s. Kap. 2.1.5).

Die relativen Lumineszenzintensitäten verschiedener Dispersionen von (n,m)-Nanoröhren sind natürlich auch ein Maß des Anteils individualisierter Röhren im Vergleich zu gebündelten Kohlenstoffnanoröhren⁵³. Die Photolumineszenzintensität ist ebenfalls empfindlich auf die Nanoröhrenumgebung. So zeigte sich bei einer Senkung des pH-Wertes einer tensidhaltigen Kohlenstoffnanoröhrendispersion eine reversible Absenkung der Photolumineszenzintensität abhängig vom Durchmesser der Röhren⁵⁴. Dies wird als Reaktion der H^+ -Ionen mit der Außenwänden der Röhre gedeutet. Dabei werden die Valenzelektronen beeinflusst, was zum teilweise *Quenchen* der Photolumineszenz führt.

Zusammengefasst sind Photolumineszenzintensitäten und deren Änderungen im Ensemble abhängig von den quantitativen Nanoröhrenverteilungen, der Nanoröhrenstruktur sowie deren Umgebung. Interpretationen der Photolumineszenzintensitäten sind somit durch die Kombination dieser Faktoren erschwert.

2.1.5 Exzitonen und dielektrische Abschirmungseffekte

Die einfachste und qualitativ ausreichende Beschreibung der Energiezustände von Kohlenstoffnanoröhren basiert auf dem *Tight-Binding*-Modell, d.h. eine Ein-Elektron-Näherung. Diese einfache theoretische Näherung weicht hinsichtlich ihrer Vorhersagen jedoch von experimentellen Beobachtungen ab. Die Berücksichtigung von Elektron-Elektron-Wechselwirkungen setzt erhebliche Energiekorrekturen voraus, um eine Verbesserung der Vorhersagen im Vergleich zum Experiment zu erhalten. Die Wechselwirkungen bedingen unter anderem die Existenz von Exzitonen, die das

2 Grundlagen

Spektrum der bisher betrachteten freien Ladungsträger ergänzt. Das angeregte Elektron und das im Valenzband entstandene, entgegengesetzt geladene Loch ziehen sich durch Coulomb-Kräfte gegenseitig an. Die Bindungsstärke bzw. Bindungsenergie des Elektron-Lochpaares (=Exziton) skaliert mit der Stärke der Coulomb-Wechselwirkung und ist abhängig von der Umgebung. Die Dielektrizitätskonstante ϵ_D des umgebenden Mediums (Lösungsmittel, usw.) vermag die Elektron-Loch-Wechselwirkung abzuschirmen („*screening*“). Wie im Folgenden beschrieben wird, ist die Bindungsenergie von Exzitonen in Kohlenstoffnanoröhren sehr groß (\sim hunderte meV). Die elektronische Struktur von Kohlenstoffnanoröhren ist folglich stark von exzitonischen Effekten geprägt.

Analog zum Wasserstoffatom bilden die Energieniveaus des Exzitons Serien $\sim 1/n^2$ (unter der Annahme einer isotropen Umgebung). Dabei ist n die Hauptquantenzahl. Die Drehimpulsquantenzahlen (s, p, d, \dots) und die magnetische Quantenzahl beeinflussen die Energie nicht (entartete Zustände)⁵⁵. Die Energie eines Exzitons E_{Exz} innerhalb einer dreidimensionalen Struktur ist dann näherungsweise gegeben durch

$$E_{\text{Exz}} = E_{\text{BL}} - \frac{1}{2} \frac{\mu e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 n^2 \epsilon_D^2} + \frac{\hbar^2 \vec{K}^2}{2(m_e + m_L)} \quad \text{mit } n=1,2,3,\dots, \quad \text{F 2.18}$$

d.h. die Energie E_{Exz} des Exzitons berechnet sich aus der Bandlückenenergie (E_{BL}) abzüglich der Exzitonienbindungsenergie, welche zuzüglich eine kinetische Energie umfasst. Diese Anteile beinhalten die effektiven Massen von Elektron und Loch (m_e, m_L) sowie deren reduzierte Masse μ , ϵ_0 entspricht der Dielektrizitätskonstante des Vakuums. Die Seriengrenze entspricht dem energetisch niedrigsten Exzitonenzustand ($n=1$). Zusätzlich zeigt jeder Zustand eine Dispersion, die der kinetischen Energie eines freien Teilchens mit der Masse (m_e+m_L) entspricht (\vec{K} = Wellenvektor der Schwerpunktsbewegung). Eine effektive optische Anregung bzw. die Rekombination bedingt $|\vec{K}| \sim 0$ (vertikaler Übergang). Die Polarisation der Umgebung beeinflusst ihrerseits die elektrostatische Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch, sodass man eine effektive Dielektrizitätskonstante ϵ_D des umgebenden Mediums einführt. Aus Gleichung F 2.18 ergeben sich parabolische Energiekurven. Abb. 2.16 stellt schematisch die Erzeugung eines primären Exzitons ($n=1$) dar.

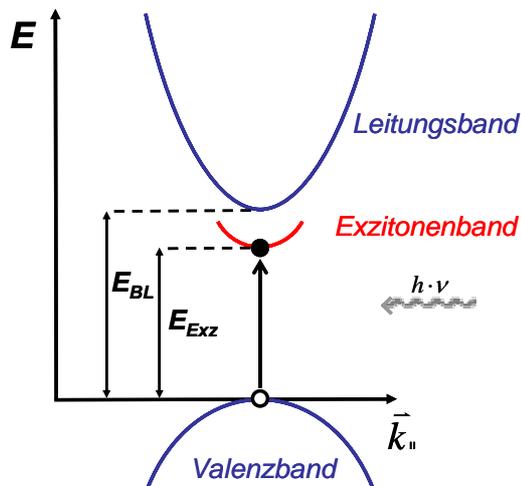


Abb. 2.16 Skizze zur Erzeugung eines primären Exzitons (Elektron-Loch-Paar) durch die direkte Absorption eines Photons.

Unter der Voraussetzung, dass der Exzitonenradius (s. unten) erheblich größer ist als der atomare Abstand im Gitter (Wannier-Mott-Exziton), stimmen die oben beschriebenen Vorhersagen zum Wasserstoffatom analogen Modell gut mit den gemessenen Exzitonenenergien in dreidimensionalen Halbleitern überein. Für die anisotropen, eindimensionalen Nanoröhren ist dies allerdings nur die einfachste Darstellung.

Bei niederdimensionalen Strukturen erhöht die räumliche Einschränkung zusätzlich den Elektronen-Loch-Überlapp, was wiederum die Exzitonenbindungsenergie und die Oszillatorstärke des Überganges erhöht^{56 57 58}. Rein quantenmechanische Modelle zeigen bei einem Übergang von einer dreidimensionalen zu einer eindimensionalen Struktur einen Anstieg der Exzitonenbindungsenergie um den Faktor vier⁵⁹, d.h. in eindimensionalen Strukturen sind die Exzitoneneffekte weitaus dramatischer. In typischen dreidimensionalen Festkörpern spielen Exzitonen nur bei niedrigen Temperaturen eine Rolle, d.h. wenn die thermische Energie der Bedingung $k_B T \leq E_{Exz}$ (k_B =Boltzmann-Konstante) entspricht. Exzitoneneffekte sind keine geringfügigen Korrekturen der optischen Eigenschaften halbleitender Nanoröhren^{60 61}. Je kleiner der Nanoröhrendurchmesser, desto stärker zeigt sich dieser Effekt. Theoretische Berechnungen basierend auf einem adaptierten *Tight-Binding*-Modell zeigen, dass die Bindungsenergie der primären Exzitonen bis zu 40% der optischen Bandlücke ausmacht⁵⁹.

2 Grundlagen

Der erlaubte optische Übergang ($K=0$) in das unterste Exziton ($n=1$) kann nach der Gleichung F 2.18 wie folgt beschrieben werden:

$$E^{opt} = E_{Exz} = E_{BL} - \frac{\mu}{\epsilon^2} \cdot const., \quad \text{F 2.19}$$

d.h. eine wichtige Folge für die Spektroskopie ist, dass der fundamentale Übergang $E_{v1 \leftrightarrow c1}$ eigentlich ein Übergang vom Grundzustand in einen Exzitonenzustand ist.

Änderungen der dielektrischen Eigenschaften ϵ_D der Umgebung beeinflussen nicht nur die Exzitonen-Bindungsenergie, sondern die Bandlücke E_{BL} selbst wird mit zunehmender Abschirmung der Coulomb-Wechselwirkungen kleiner. Diese beiden Effekte verhalten sich gegenläufig. Theoretische Berechnungen zeigen für Nanoröhren, dass der Bandlückeneffekt erheblich zu den Gesamtenergien beiträgt und sogar dominiert⁶². Somit sollte mit zunehmender Abschirmung der Coulomb-Wechselwirkungen durch die Umgebung eine Rotverschiebung der optischen Übergänge zu beobachten sein. Dieses Phänomen wird bei Kohlenstoffnanoröhren beobachtet, welche in verschiedenen Lösungsmitteln solvatisiert¹⁵¹ bzw. in biologischem Material⁶³ eingeschlossen sind.

Die energetische Lage und räumliche Ausdehnung exzitonischer Zustände in Kohlenstoffnanoröhren ist weitgehend unerforscht und stellt eine komplexe Fragestellung dar. Um exzitonische Energiezustände zu berechnen bedient man sich verschiedener einfacher Konzepte⁶⁴. Aufgrund geringer Spin-Bahnkopplungen in Kohlenstoffatomen kann man alle optisch relevanten Zustände als Singulettzustände betrachten. Elektronische Singulett-Triplet-Übergänge werden vernachlässigt. Trotz dieser Vereinfachungen bleibt die Berechnung der exzitonischen Zustände sowie einer Beschreibung der (n,m) -Abhängigkeiten ein komplexes Problem. Nach Berechnungen von Zhao et al. besitzen die $(11,0)$ und $(6,2)$ - Kohlenstoffnanoröhren 4 bzw. 7 exzitonische Energiezustände bis zu 92 bzw. 62 meV unter dem optisch aktiven Zustand, der dem optisch aktiven Übergang $E_{v1 \leftrightarrow c1}$ entspricht⁶⁵. Die Präsenz energetisch günstigerer, aber optisch inaktiver, „dunkler“ Zustände, kann die moderate Photolumineszenzquantenausbeute ($\sim 10^{-4}$ bis 10^{-3}) von Nanoröhren erklären.

Experimentell wurde die Zwei-Photonen-Photolumineszenzspektroskopie von Wang et al. und Maultzsch et al. zur Ermittlung der Exzitonenstruktur verwendet^{66 67}. Hierzu

wurden die Übergangsenergien der über Ein-Photon bzw. Zwei-Photonen-Absorptionsprozesse erreichbaren Zustände bestimmt.

Die Ergebnisse werden mit 1u („ungerade“) und 2g („gerade“) Zuständen interpretiert, die von Elektron-Lochpaaren auf einer Zylinderoberfläche modelliert werden können⁶⁸. Deren optisch erlaubte Übergänge (ähnlich Wasserstoffatommodell 1s- und 2p-Zustände), prägen die beobachteten Ein- und Zwei-Photonen Signaturen. Eine Anpassung der Experimente an dieses Modell ergibt Exzitonenbindungsenergien ~ 300-400 meV bei Röhren mit einem Röhrendurchmesser von 0,6 – 0,9 nm. Für Nanoröhren mit einem Durchmesser von ~ 0,8 nm liegt beispielsweise die Exzitonenenergie des niedrigsten optisch-aktiven Zustandes bei ~ 420 meV, bei einer Bandlückenenergie von ~ 1,3 eV.

Die experimentellen und theoretischen Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Exzitonenbindungsenergien einen erheblichen Anteil an den Anregungsenergien in Nanoröhren haben. Dies ist im Gegensatz zu typischen (dreidimensionalen) Halbleitermaterialien, bei denen Exzitonen lediglich eine Korrektur von wenigen meV verursachen ($k_B T = 25$ meV bei Raumtemperatur).

Zur Visualisierung von Exzitonen ist eine Abschätzung der räumlichen Ausdehnung eines Elektron-Lochpaares vorgenommen worden⁶⁷. Aus dem Wasserstoffatommodell lässt sich eine einfache Beziehung zwischen der Exzitonenbindungsenergie E_{BEZ} und dem Exzitonenradius R herleiten

$$E_{BEZ} \approx \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \quad \text{F 2.20}$$

Ausgehend von oben genannten experimentellen Daten ergibt sich somit ein Exzitonenradius ($n=1$) von 1,2 nm⁶⁷.

2.1.6 Resonanz-Raman an Kohlenstoffnanoröhren

Die Ramanspektroskopie ist eine wichtige optische Spektroskopieart zur Charakterisierung von Kohlenstoffnanoröhren. Ihr Vorteil gegenüber der Photolumineszenzspektroskopie ist, dass sowohl halbleitende als auch metallische Nanoröhren nachgewiesen, sowie spektroskopisch aufgelöst werden können. Beim nicht resonanten Ramanstreuereiz (Photonenanregung, Absorption bzw. Emission eines Phonons, Emission eines Photons) handelt es sich um ein recht schwaches Phänomen. Im Schnitt wird ein Ramanstreuphoton pro ca. 10^7 eingestrahelter Photonen erzeugt. Das Ramansignal einwandiger Kohlenstoffnanoröhren nimmt jedoch um den Faktor 10^2 - 10^4 zu, wenn die Laseranregungsenergie im Bereich einer elektronischen Übergangsenergie liegt. Dieser Resonanz-Raman-Effekt erlaubt die Detektion kleinster Nanoröhrenmengen bis hin zur Einzelrohrspektroskopie. Weiterhin erhält man Informationen über die elektronischen Strukturen der Nanoröhren sowie die (n,m)-Verteilung innerhalb eines Ensembles.

Resonanzramanspektroskopie im Anregungsbereich der elektronischen Übergänge aus dem zweiten Subband bedingen Detektoren für Ramanstreulicht, die im sichtbaren Bereich empfindlich sind. Dies hat Vorteile gegenüber der Verwendung von teuren und weniger empfindlichen Infrarotdetektoren zur Photolumineszenzdetektion. HeNe-Laser (632,8 nm) liefern eine optimale Anregungswellenlänge für durchmesser-selektive Resonanz-Ramanspektroskopie einer Vielzahl unterschiedlicher halbleitender und metallischer Kohlenstoffnanoröhren im $E_{v2 \leftrightarrow c2}$ bzw. $E_{v1 \leftrightarrow c1}$ Anregungsbereich (s. Abb. 2.17).

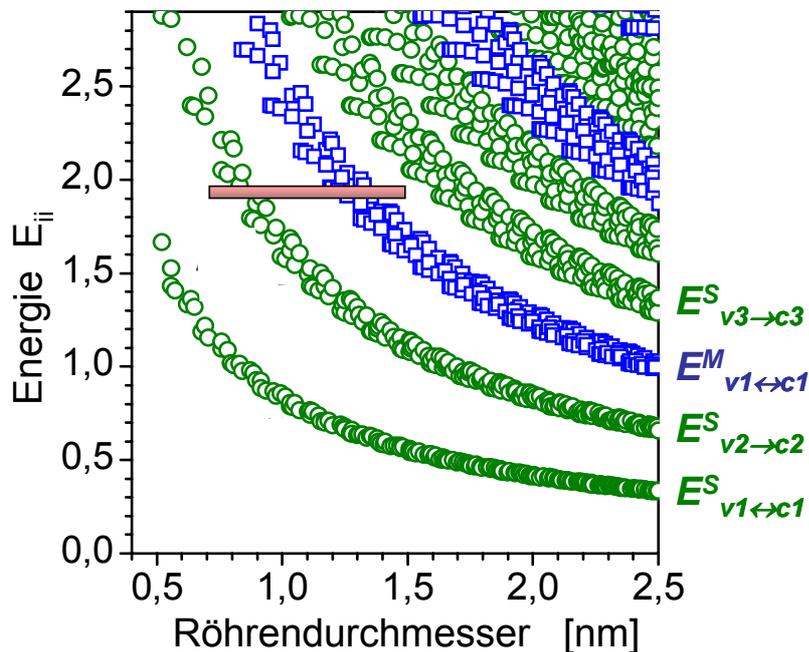


Abb. 2.17 „Kataura“- Auftragung der elektronischen Übergangsenergien E für Nanoröhren mit Durchmesser zwischen 0,5 - 2,5 nm (s. Abb. 2.11) . Bei einer Anregungswellenlänge von 632,8 nm (1,96 eV, roter Balken) erfolgt eine durchmessersensitive Resonanz-Ramanspektroskopie bei der metallische und halbleitende Nanoröhren von ca. 0,7 nm bis 1,5 nm abgefragt werden.

Kohlenstoffnanoröhren können aufgrund einer großen Anzahl von Kohlenstoffatomen in ihren Elementarzellen eine Vielzahl an vibronischen Freiheitsgraden besitzen. Eine achirale Nanoröhre mit einem Durchmesser $d_t \sim 1$ nm weist ca. 100 bis 150 Phononenzweige auf, helikale Nanoröhren können ein bis zwei Größenordnungen mehr Phononenzweige besitzen. Allerdings sind lediglich eine geringe Anzahl dieser Phononen Raman- oder Infrarotaktiv.

Charakteristische ramanaktive Schwingungsmoden sind in Abb. 2.19 gezeigt. Die sogenannte Atmungsmode (*radial breathing mode, rbm*) erscheint im niederfrequenten Bereich von 100 bis 400 cm^{-1} bei typischen Nanoröhrendurchmessern von $\sim 0,6$ bis 2 nm und ist die wichtigste Schwingungsmode um eine (n,m)-Zuordnung vorzunehmen. Hierzu dient die inverse Proportionalität der Atmungsmode zum Röhrendurchmesser d_t

$$\omega_{\text{RBM}} = A/d_t + B.$$

F 2.21

Um die Konstanten A und B zu ermitteln werden experimentelle Daten angepasst. Alternativ lassen sich A und B aus semiempirischen Rechnungen herleiten. Der Parameter A wird als eine Art „Federkonstante“ interpretiert und hat seinen Ursprung in einer klassisch mechanischen Betrachtung des Graphenzylinders⁶⁸. Der Parameter B beschreibt die unterschiedliche Wechselwirkung mit der Umgebung (Substrat, Bündel, Tenside). Bei einer freistehenden Röhre muss B entsprechend gegen null gehen. Die beiden Parameter sind aus Ramanexperimenten an verschiedenen Proben von Nanoröhren bestimmt worden^{49 69 70}.

Genauere theoretische Analysen zeigen, dass die Frequenz der Atmungsmode ω_{RBM} nicht der einfachen Beziehung $1/d_t$ folgt. Generell beobachtet man eine leichte Reduktion von A mit abnehmendem d_t . Auch hängt der Parameter A vom helikalen Winkel und den elektronischen Eigenschaften ab⁷¹. Bei Röhren mit nahezu gleichem Durchmesser besitzen „zick-zack“-Nanoröhren niedrigere Atmungsmodenfrequenzen als „sesselkanten“-Nanoröhren, wobei „helikale“-Nanoröhren eine Frequenz zwischen diesen beiden Grenzfällen zeigen. Desweiteren haben metallische Nanoröhren systematisch leicht niedrigere Atmungsmodenfrequenzen als halbleitende Röhren mit gleichem Durchmesser d_t . Diese Effekte sind jedoch insgesamt moderat für typische Nanoröhrenproben mit Durchmesserverteilungen von $\sim 0,8$ bis $1,5$ nm und können in der Regel vernachlässigt werden.

Die hochfrequenten Ramanmoden im Bereich von 1500 bis 1600 cm^{-1} entsprechen tangentialen Schwingungsformen. Zwei typische Ramanspektren einer einzelnen halbleitenden und einer metallischen Kohlenstoffnanoröhre sind in Abb. 2.18 dargestellt.

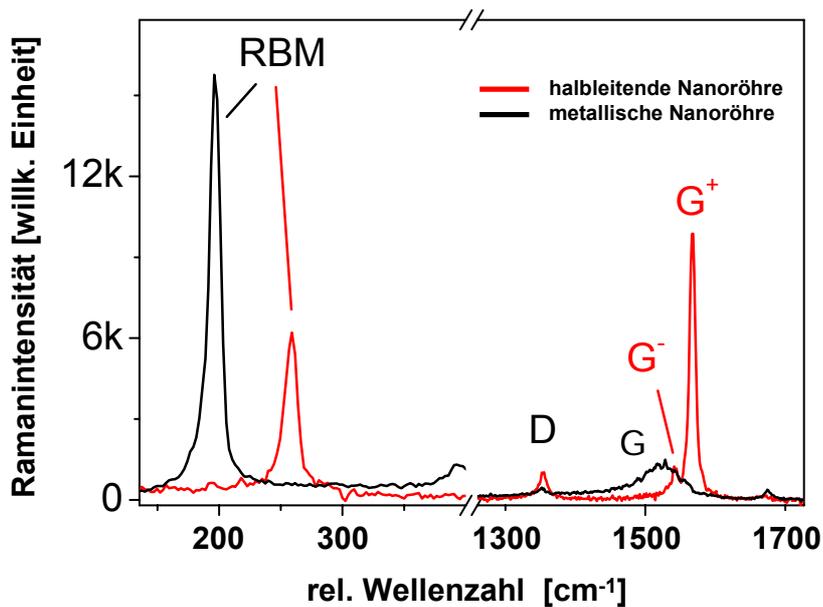


Abb. 2.18 Zwei typische Ramanschwingungsspektren zweier verschiedener einzelner Kohlenstoffnanoröhren (auf einer Siliziumoberfläche aufgebracht mit Hilfe des Rotationsbeschichtungsverfahrens). Rot: halbleitende Nanoröhre, schwarz: metallisch leitende Nanoröhre. Anregung: 632,8 nm (He-Ne-Laser).

Die entsprechende „G“-Mode des Graphits spaltet in einer Nanoröhre sowohl in eine longitudinale als auch transversale Mode auf. Diese Moden werden auch mit G^+ und G^- bezeichnet. In halbleitenden Nanoröhren haben diese G^+/G^- -Moden nahezu die selben Energien wie im Graphit. Man beobachtet scharfe Linien mit kleiner Aufspaltung. In metallischen Nanoröhren jedoch verbreitert sich die Linienform aufgrund der Wechselwirkung mit freien Elektronen⁷². Die Frequenz der G^- -Mode (ω_{G^-}) ist in metallischen Nanoröhren vom Röhrendurchmesser d_t abhängig. Dagegen ist die Frequenz der longitudinale Mode (ω_{G^+}) praktisch unabhängig vom Röhrendurchmesser d_t . Die Frequenzen der Transversalmoden ω_{G^-} nehmen mit kleiner werdenden Röhrendurchmessern und damit stärker werdenden Krümmungseffekten ab⁷³.

Bei Messungen an isolierten Röhren kann somit die Aufspaltung $\Delta\omega_G = \omega_{G^+} - \omega_{G^-}$ zur Charakterisierung des Kohlenstoffnanoröhrendurchmessers metallischer Röhren herangezogen werden. Ab einem Röhrendurchmesser von > 2 nm ähnelt die Linienbreite der G-Mode allerdings der von halbleitenden Röhren, d.h. der Effekt verliert sich. Die charakteristische Struktur der G-Mode erlaubt die Unterscheidung von metallischen und halbleitenden Röhren⁷⁴.

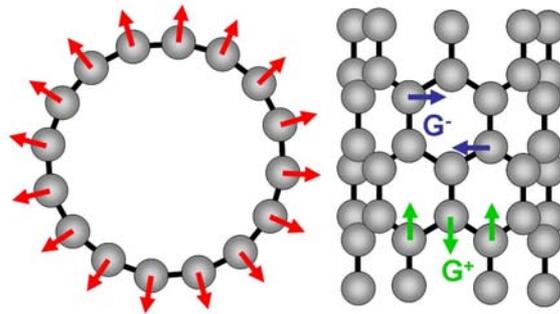


Abb. 2.19 Schematische atomare Darstellung der ramanaktiven Schwingungsmoden einer (8,0)-Kohlenstoffnanoröhre. a) Die Atmungsschwingung entspricht einer radialen Schwingung senkrecht zur Röhrenachse, b) Die G-Mode entspricht einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verschiebung entlang der Röhrenachse (G^+) und entlang des Röhrenumfangs (G^-).

Eine weitere charakteristische Ramanmode im Bereich von ~ 1300 bis 1350 cm^{-1} ist die so genannte „Defektmode“ D (disorder-induced). Sie entsteht durch atomare Fehlstellen im Gitter, eingebauten Heteroatomen, Heptagon-Pentagon-Paaren oder allgemein durch Verunreinigungen. Gegenüber Graphit bzw. amorphem Kohlenstoff besitzt die D-Mode der Kohlenstoffnanoröhren eine kleinere Linienbreite. Die Frequenz der D-Mode ist von der Nanoröhrenstruktur (Durchmesser) moderat abhängig. Es wurde auch gezeigt, dass der Quotient der relativen Intensitäten von D zum Oberton D^* ein Parameter für die Beschreibung der Defektdichte ist⁷⁵.

2.2 Kohlenstoffnanoröhrenmaterialien und Präparation

2.2.1 Darstellungsmethoden von Kohlenstoffnanoröhren

Die erste Beschreibung von zylinderförmigen Kohlenstoffstrukturen mit Durchmessern in Nanometerbereich findet sich bereits 1952 in einer elektronenmikroskopischen (Transmissionselektronenmikroskop, TEM) Arbeit von Radushkevich und Lukyanovich⁷⁶. Zu Zeiten des kalten Krieges war der Zugriff auf russische Literatur beschränkt, zudem war der Artikel in russischer Sprache geschrieben, weshalb diese Entdeckung der westlichen Welt verborgen blieb⁷⁷. Die ersten Hinweise auf die Existenz von anisotropen (fadenartigen) Kohlenstoffstrukturen gehen sogar auf Arbeiten im vorletzten Jahrhundert zurück (1889). Diese fadenartigen Strukturen entstanden nach thermischem Zerfall von Methan, einer frühen Form des CVD-Verfahrens (s. unten)⁷⁸. Allerdings reichten die damals zur Verfügung stehenden optisch-mikroskopischen Analysemethoden zur Auflösung der nanometerdicker Röhren nicht aus^{79 80}. Auch in den siebziger und achtziger Jahren des 20. Jahrhunderts wurden verschiedentlich hohle Kohlenstofffasern im TEM beobachtet ohne sich der Signifikanz der Materialien bewusst zu werden^{81 82}. Dies änderte sich 1991 als Iijima et al.⁸³ durch TEM-Messungen zeigen konnten, dass die Röhren aus konzentrischen Graphenzylindern bestanden (mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren mit 2 bis etwa 50 koaxial ineinandergeschobenen einwandigen Kohlenstoffzylindern).

Im Jahre 1993 berichteten dann zwei wissenschaftliche Forschungsteams unabhängig, aber gleichzeitig in der Fachzeitschrift „Nature“ über die Darstellung einwandiger Kohlenstoffnanoröhren. Einerseits berichtet Iijima und Ichihashi⁸⁴ von einwandigen Röhren mit einem Nanometer im Durchmesser, andererseits Bethune et al.⁸⁵ (IBM). Sie entstanden bei der Fulleren Darstellung im Lichtbogenverfahren nach einer Zugabe eines Übergangmetallkatalysators.

Die erstmalige Darstellung mit hohen Ausbeuten (< 70% bezüglich verdampften Kohlenstoff) einwandiger Kohlenstoffnanoröhren gelang R. E. Smalley et al. durch ein Laserablations-Verfahren (PLV-Verfahren, *Pulsed Laser Vaporization*)^{86 87}. PLV

2 Grundlagen

Nanoröhren werden in einem Ofen unter Gasfluß gewonnen, bei dem ein mit Katalysator dotierter Graphitstab mit einem Laser beschossen wird. Auf Basis dieses Verfahrens wurde im Arbeitskreis eine Laserablationsapparatur aufgebaut und weiterentwickelt^{88 89}, die Röhren im Gramm-Mengen Maßstab pro Tag liefert (1-2 g SWNT-Ruß/d, 50 Gew% SWNT).

Diese ersten Erfolge zur Darstellung von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren in großen Ausbeuten und/oder enger Durchmesser-Verteilung gaben den Anstoß zu der Entwicklung einer Vielzahl von weiteren Herstellungsverfahren. Hierbei wurden CVD-Methoden (chemical vapor deposition) mit der Absicht entwickelt um Nanoröhren mit enger Durchmesser-Verteilung, genau definierten Längen und hoher Reinheit zu produzieren. Das HiPco-Verfahren (*high-pressure carbon monoxide*), ein gasphasenkatalytischer Prozess, wurde von Smalley et al. entwickelt^{90 91 92}. Bei diesem Verfahren wird eine Mischung aus Eisenpentacarbonyl ($Fe(CO)_5$) und Kohlenmonoxid (CO) in einen bis auf 1000°C geheizten Hochdruck-Reaktionsofen (30 - 50 atm) dosiert. Dabei zersetzt sich das $Fe(CO)_5$ unter Bildung kleiner Eisencluster, auf welchen die Nanoröhren aufwachsen. Dabei disproportioniert das CO nach dem Boudouard-Gleichgewicht und dient somit als Kohlenstoffquelle. Das sog. HiPco-Material wird sodann gereinigt und charakterisiert.

Oberflächenkatalytische CVD-Verfahren zur Erzeugung von Nanoröhren sind in den letzten Jahren zu einem großen Forschungsfeld geworden. Dabei wird typischerweise eine Oberfläche mit aufgebrachtem Katalysator (meist Nickel, Kobalt, Eisen oder ein Gemisch aus diesen) in einem Ofen aufgeheizt (meist bis 750°C) und mit einem kohlenstoffhaltigen Gas umströmt^{93 94}. Der Mechanismus des Wachstumsprozesses ist bis heute in Diskussion. CVD-synthetisierte Nanoröhren können in hohen Ausbeuten entstehen, sie besitzen einen hohen Reinheitsgrad und werden unter vergleichsweise niedrigen Temperaturen (ohne Laser) dargestellt, weshalb diese Methode kommerziell aufgrund ihres guten Preis/Leistungsverhältnisses genutzt wird. In der Regel werden mit dem CVD-Verfahren mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren mit breiten Durchmesser-Verteilungen oder Gemische von ein- oder mehrwandigen Röhren produziert. Einwandige Kohlenstoffnanoröhren, die nach dem CVD-Verfahren dargestellt wurden, haben meist große Durchmesser (> 1,5 nm), weshalb sie für spektroskopische Methoden schwieriger zugänglich sind (s. Kap. 2.1.4). Ausnahmen sind HiPco- und sogenannte *CoMoCat*-Nanoröhren, die auf einer Silizium Oberfläche

mit Hilfe eines Kobalt-Molybdän-Katalysators (Co-Mo) dargestellt werden⁹⁵. Diese besitzen kleine mittlere Durchmesser sowie recht schmale Durchmesserverteilungen. Doppelwandige Kohlenstoffnanoröhren können mit unterschiedlichen Herstellungsmethoden dargestellt werden. So wurden dafür Lichtbogenmethoden^{96 97} und CVD-Depositionsmethoden⁹⁸ etabliert. Durch die Fusion von Fullerenmolekülen (C₆₀), die vorab in die inneren Kanälen von einwandigen Nanoröhren (erbsenschotenartige Nanoröhren-Fulleren-Moleküle, *Peapods*) eingefüllt wurden, bilden unter hohen Temperaturen (bis 1200°C) doppelwandige Nanoröhren mit sehr hohen Ausbeuten^{99 100}. Es ist jedoch zu erwarten, dass diese doppelwandigen Nanoröhren relativ viele Defekte in der Struktur aufweisen¹⁰¹.

Bis heute ist es nicht möglich, mit den zur Verfügung stehenden Synthesemethoden die geometrischen sowie die damit verbundenen elektronischen Eigenschaften der Kohlenstoffnanoröhren mit hinreichender Genauigkeit zu kontrollieren.

Bei den in dieser Arbeit hauptsächlich verwendeten Kohlenstoffnanoröhrenmaterialien handelt es sich um die in unseren Laboren hergestellten PLV-Röhren (Katalysator: Nickel-Kobalt), sowie von R. E. Smalley zur Verfügung gestellten HiPco-Röhren. Nanoröhrenmaterial mit einem großen Anteil an doppelwandigen Nanoröhren ist von Tobias Hertel (Vanderbilt University, USA) zur Verfügung gestellt worden. Diese Proben wurden von Flahaut et al. im MgO katalytischen CVD-Verfahren dargestellt¹⁰².

2.2.2 Vergleich typischer Kohlenstoffnanoröhrenmaterialien

Bei den in dieser Arbeit hauptsächlich verwendeten Nanoröhren handelt es sich um PLV- bzw. HiPco-Röhrenmaterialien, die sich wie folgt voneinander unterscheiden (s. Tab. 2.1):

2 Grundlagen

	PLV*-Röhren	HiPco-Röhren
Röhrendurchmesser	1,1 bis 1,5 nm	0,7 bis 1,3 nm
Emissionsbereich Photolumineszenz	1200-1750 nm	800-1500 nm
Anzahl versch. (n,m) Röhren	ca. 50	ca. 60

Tab. 2.1 Röhrendurchmesserverteilung (> 90% aller Nanoröhren), Emissionsbereich sowie Anzahl verschiedener (n,m)-Strukturen in PLV^a- und HiPco-Nanoröhrenmaterial.

Der PLV-Röhrenfeststoff (Ni:Co-Katalysator) beinhaltet Nanoröhren mit größerem Röhrendurchmesser als das HiPco-Röhrenmaterial. Daher ist der Emissionsbereich der PLV-Röhrenphotolumineszenz weiter ins NIR verschoben. Beide Röhrenmaterialien besitzen eine große Anzahl an verschiedenen (n,m)-Typen.

Die unter Laserablation entstandenen Röhren beinhalten amorphen Kohlenstoff (beispielsweise μm große Russpartikel), Fullerene¹⁰³ sowie Katalysatorreste im Nanoröhrengeflecht. Diese Verunreinigungen überschichten die Röhrenstrukturen. Um einen höheren Reinheitsgrad zu erlangen, müssen die Röhren zuvor gereinigt werden. Typischerweise werden diese Reinigungsschritte mit oxidierenden Säuren vorgenommen^{89 104}. Das Reinigungsprinzip basiert darauf, dass die Nanoröhren im Idealfall aus einer ungestörten, defektfreien, aufgerollten Graphitschicht bestehen und somit gegen oxidierende Medien relativ inert sind. Allerdings werden die Röhren doch stark angegriffen. Nach einem standardisierten HNO₃-Aufbereitungsprotokoll beträgt die Ausbeute an verbleibenden Röhren nur noch 1/10 der ursprünglichen Menge⁸⁹. Desweiteren wird durch das Aufreinigen mit oxidierenden Säuren die elektronische Struktur der Röhre offensichtlich stark verändert. Als Folge dieser Änderungen sind die ursprünglich halbleitenden Röhren nicht mehr für die Photolumineszenzspektroskopie zugänglich. Auch HiPco-Material beinhaltet oben genannte Verunreinigungen im Filzgeflecht. Die Katalysatorreste (insgesamt bis zu 30 Gew.% im Rohmaterial^{105 106}) befinden sich unter anderem direkt auf den Endkappen der Zylinderstrukturen. Bei den in dieser Arbeit verwendeten Kohlenstoffnanoröhren handelt es sich um „as-prepared“ Nanoröhren, d.h. unbehandeltes Rohmaterial.

^a Darstellung: Nickel-Kobalt-Katalysator, 1200°C Ofentemperatur

In Abb. 2.20 und Abb. 2.21 werden STM-Bilder von PLV- sowie HiPco-Röhren („*as-prepared*“) verglichen. Die entsprechenden STM-Messungen wurden von Peter Lauffer an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt. Die Messungen wurden bei 80 K im Ultrahochvakuum (ca. $1 \cdot 10^{-12}$ mbar) bei einem Tunnelstrom von 5 pA und einer Tunnelspannung von 1,3 V durchgeführt.

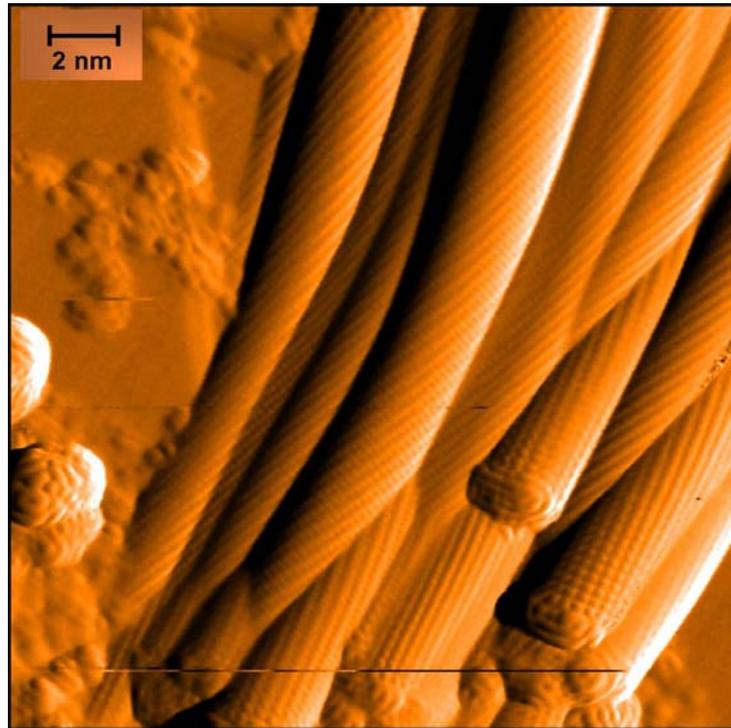


Abb. 2.20 UHV-STM-Aufnahme^{*)} von gepresstem PLV-Röhrenmaterial (Ni-Co-Katalysator), welches in unserer Arbeitsgruppe dargestellt wurde. Endkappenabbildung ist durch die STM-Spitze beeinträchtigt. Amorpher Kohlenstoff und Katalysatorreste sind auf der linken Bildseite zu erkennen. Der Ausschnitt entspricht dem Endbereich eines typischen Röhrenbündels. Die experimentelle Auflösung ist prinzipiell ausreichend um helikale Vektoren einzelner Röhren zuzuordnen. Der Ausschnitt verdeutlicht, dass Bündelmaterial aus einer Verteilung von Röhren mit unterschiedlichen helikalen Strukturen besteht. Ebenso kann eine rechts- und linksdrehende Komponente bestimmt werden.

^{*)} Mit freundlicher Genehmigung von Peter Lauffer, Lehrstuhl f. technische Physik, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg: peter.lauffer@physik.uni-erlangen.de.

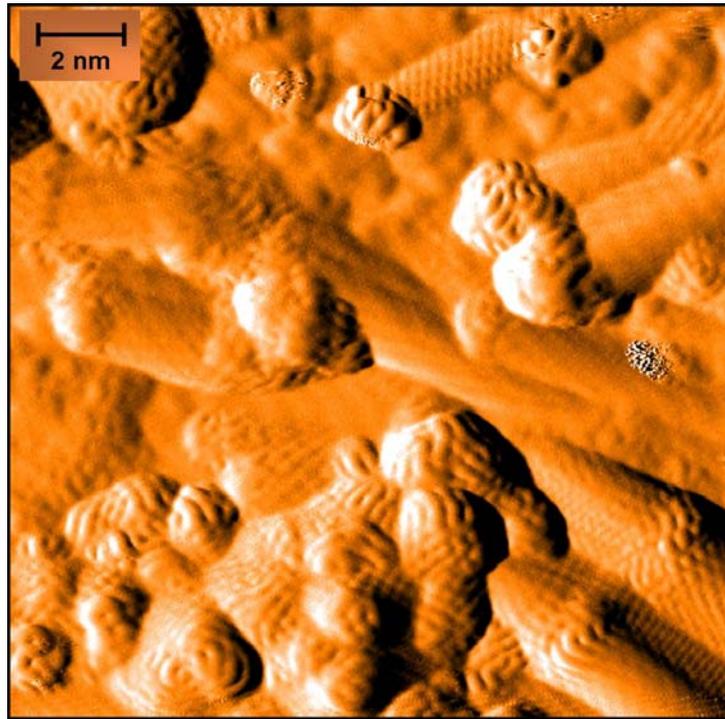


Abb. 2.21 Weitere STM-Aufnahme von HiPco-Röhrenenden aus gepresstem Bündelmaterial. An den Endkappen der Nanoröhren sind die Katalysatorpartikel (Eisen) deutlich zu erkennen. Amorpher Kohlenstoff und lose Katalysatorpartikel (unten) sind im Rohmaterial auch enthalten.

2.2.3 Präparationen von Kohlenstoffnanoröhrenproben

Die direkt aus der Herstellung stammenden Nanoröhren liegen als filzartiger schwarzer Feststoff vor. Ein Problem für die Forschung ist, dass die Röhren hoch polarisierbar sind und sich daher entlang ihrer Außenwände in Bündel von parallel zueinander liegenden Röhren anordnen. Diese Bündel können typischerweise mehrere hundert Nanoröhren enthalten und sind beispielsweise bei PLV-Material bis $\sim 100 \mu\text{m}$ lang. Die van-der-Waals-Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Röhren mit einer Länge von einem Mikrometer soll bei $\sim 500 \text{ eV}$ liegen¹⁰⁷, wobei dies bei einem Röhren-Röhren-Abstand von $\sim 3,41 \text{ \AA}$ abgeschätzt wurde (\cong Abstand Graphitbasalebene). Diese Bündelung beeinflusst die elektronische Struktur. Für Photolumineszenzmessungen ist es nötig, die Bündelstruktur aufzubrechen und die Nanoröhren individualisiert zu stabilisieren¹¹ (s. Kap. 2.1.4).

2 Grundlagen

Organische Lösungsmittel¹⁰⁸ sowie Polymere^{109 110 111} können Nanoröhren individualisieren. Hierzu zählen Polysaccharide¹¹² oder Polynucleotide¹¹³ sowie Polyvinylpyrrolidon (PVP). Weiterhin werden chemische Modifikationen der Röhren untersucht mit dem Ziel quantitativ die Röhren voneinander zu trennen sowie kolloidale Lösungen zu bilden^{114 115}.

Bis heute liefern diese verschiedenen Lösungsmittel allerdings noch Nanoröhrensuspensionen mit einem hohen Anteil an verbleibenden Bündelmaterial. Auch chemische und physikalische Interaktionen mit dem Lösungsmittel sowie Reaggregationen nach oft wenigen Stunden werden beobachtet.

Eine etablierte Prozedur ist das Dispergieren des Filzmaterials mit einem Wasser-Tensid-Gemisch. Die wässrigen Suspensionen sind für weitere Reinigungsschritte, Separationsverfahren oder biochemischen Applikationen von Nutzen. *Molecular Dynamics* Simulationen zeigen, dass sich in einer Natriumdodecylsulfatdispersion Mizellen bilden, in denen individuelle Kohlenstoffnanoröhren, Bündel und Katalysatorpartikel eingeschlossen sein könnten¹¹. Es wird angenommen, dass sich auf der Nanoröhrenoberfläche die hydrophoben Enden der Tensidmoleküle in Form von Halbzylindern organisieren, der hydrophile Teil ist dem Wasser zugewandt^{116 119}. Auf diese Weise abgeschirmte Nanoröhren können erst wieder aggregieren, wenn man die umgebende Mizellenstruktur beispielsweise durch Wärmezufuhr zerstört. Dies geschieht um so leichter, je mehr die Konzentration der Tensidmoleküle eine kritische Mizellenkonzentration übersteigt. Die Bildung von sphärisch symmetrischen Mizellen ist dann thermodynamisch bevorzugt.

Zur Präparation werden Nanoröhren und Wasser-Tensid (1 Gew.%) zuerst wenige Minuten mit einem Stabmixer vorgemischt und dann mit einem Ultraschalldispersator (s. unten) bei 10% Leistung mindestens 20 Minuten unter Eiskühlung behandelt. Die effektive Temperatur der Lösung entspricht dabei 30 - 40°C. Aufgrund der Absorption von Wasser (H₂O) im Bereich der Nanoröhrenlumineszenz (Schwingungsbereiche) wird Deuteriumoxid (D₂O) verwendet. Dieses ist transparent vom sichtbaren Spektralbereich bis ~ 1800 nm. Zur Ultraschallbehandlung dient ein Ultraschalldispersator mit 200 W Leistung (Bandelin, 20 kHz) und einer Titanspitze (13 mm). Die so entstehende schwarze Suspension enthält mizellisierte Kohlenstoffnanoröhren sowie Bündelreste und Titanstaub des Ultraschallfingers. Um eine Nanoröhrenlösung mit hohem Anteil an individualisierten Röhren zu erhalten, wird die Suspension dann mit Hilfe einer

Ultrazentrifuge (Beckman Coulter) mit bis zu 150.000 g ca. 1 – 2 h zentrifugiert und die oben stehende Einzelrohrsuspension danach abdekantiert.

Tensidummanteltes Bündelmaterial und Katalysatorpartikel besitzen jeweils eine höhere Dichte als suspendierte einzelne Nanoröhren¹¹, weshalb Bündel und individualisierte Nanoröhren nach Dichte voneinander mittels Ultrazentrifugation getrennt werden können. Große Bündelstrukturen und schwere Metallpartikel können auf diese Weise effektiv abgetrennt werden. AFM-Abbildungen zeigen tatsächlich praktisch keine großen Aggregate in der zentrifugierten Suspension, die zwecks AFM-Analyse auf eine Oberfläche mit Hilfe des Rotationsbeschichtungsverfahrens (*spin coating*)¹¹⁷ deponiert wurde. Man kann annehmen, dass lose Nanoröhrenbündel eine ähnliche effektive Dichte wie vereinzelt Nanoröhren haben. Diese können nur schwer oder überhaupt nicht via Ultrazentrifugation abgetrennt werden. Diese losen Aggregate verursachen wahrscheinlich die breite Hintergrundlumineszenz in Photolumineszenzspektren (s. Kap. 2.1.4). Weitere Aufbereitungsarten wie die Mikrofiltration¹¹⁸ haben sich als nicht effizient erwiesen.

Die Wahl des Tensids spielt für die Qualität und Stabilität der Nanoröhrendispersionen eine große Rolle. Diverse Nanoröhren-Tensidlösungen wurden charakterisiert¹¹⁹. Die Tenside Natriumdodecylsulfat (SDS), Natriumdodecylbenzylsulfat (SDBS) und Natriumcholat haben sich bisher als am effektivsten erwiesen. Die beiden zuletzt genannten Tenside wurden in dieser Arbeit verwendet.

3 Instrumente und Techniken zur Spektroskopie

Die apparative Weiterentwicklung der Photolumineszenzspektroskopie in diesem Arbeitskreis folgte den verschiedenen wissenschaftlichen Fragestellungen, die im Laufe der letzten Jahren auf dem Gebiet der Kohlenstoffnanoröhren aufgekommen sind. Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei Spektroskopietechniken zur Untersuchung der Lumineszenz halbleitender Nanoröhren eingesetzt und sollen deshalb hier vorgestellt werden: das Rasterverfahren, die Mehrkanaldetektion sowie die Fouriertransform (FT) – Technik. Allen Methoden gemeinsam ist das Ziel, Photolumineszenzspektren systematisch als Funktion unterschiedlicher Anregungswellenlängen aufzunehmen, sodass diese Spektren dann als zweidimensionale Photolumineszenzkonturkarten dargestellt werden können.

Zu Beginn dieser Arbeit wurden erste zweidimensionale Photolumineszenzkonturkarten von Kohlenstoffnanoröhrendispersionen unter Verwendung eines konventionellen Fluoreszenzspektrometers (Fluorolog FL322, Jobin Yvon, aus reiner Spiegeloptik) erstellt^{50 120}. Der integrierte NIR-Photomultiplier ermöglichte die Detektion von Nanoröhren mit einem maximalen Röhrendurchmesser von $\sim 1,2$ nm. Diese Technik benötigte jedoch einen großen Zeitaufwand (oft mehr als 15 Stunden je Konturkarte). Die Detektion der zweidimensionalen Nanoröhrenlumineszenz mit Hilfe eines FT-Photolumineszenzgerätes optimierte und beschleunigte die wissenschaftlichen Untersuchungen. Hierzu wurde ein Teil des konventionellen Fluoreszenzspektrometersaufbaus (Anregungsmonochromator) mit einem FT-Ramanspektrometer (Bruker Equinox 55S/FRA106) kombiniert, welches sich am Institut für Festkörperphysik im Forschungszentrum Karlsruhe befand und als Dauerleihe dem Institut für Nanotechnologie (INT) zur Verfügung gestellt wurde. Diese effektive Methode, die im Rahmen dieser Arbeit erstmals für die optische Untersuchung halbleitender Kohlenstoffnanoröhren eingesetzt wurde, ist seitdem von anderen Forschungsgruppen angenommen worden^{120 121}.

Ein in unserem Labor entwickeltes FT-Photolumineszenzspektrometer auf Basis eines FT-IR-Gerätes ersetzte letztendlich die FT-Ramanvariante und diente im Rahmen

dieser Arbeit den meisten wissenschaftlichen Untersuchungen. Die Vor- und Nachteile der jeweiligen Methoden sowie der technische Aufbau werden in den folgenden Unterabschnitten dargestellt.

Für Untersuchungen von Kohlenstoffnanoröhrendispersionen unter verschiedenen externen physikalischen Einflüssen wurde ein Heliumkryostat sowie eine Diamantdruckzelle verwendet, wobei letztere Methode zusammen mit einem optischen Photolumineszenzlasermikroskop eingesetzt wurde. Bauprinzip und Funktionsweisen der Techniken zur Tieftemperaturspektroskopie sowie zur Untersuchung bei hohen hydrostatischen Drucken werden im Laufe der entsprechenden Unterkapitel vorgestellt.

3.1 Entwicklung und Aufbau eines zweidimensionalen FT-IR-Photolumineszenzspektrometers

Die Detektion der Nanoröhrenlumineszenz im nahen Infrarotbereich mit Hilfe eines FT-(Michelson)-Interferometers und Einkanaldetektors bietet Vorteile gegenüber einem konventionellen Fluoreszenzspektrometers (bestehend aus Gittermonochromatoren und Einkanal-detektor). Die Wellenlänge-nach-Wellenlänge-Messungen eines herkömmlichen Fluoreszenzspektrometers erfordern einen großen Zeitaufwand, da Kohlenstoffnanoröhren eine relativ kleine Fluoreszenzquantenausbeute besitzen (typischerweise $\eta=10^{-3}$) und somit schwache Emissionen zeigen. Myoneneinschläge, welche während der relativ langsamen Messung mit einem Germaniumdetektor detektiert werden, können nur begrenzt aus dem Photolumineszenzspektrum korrigiert werden. Mit Zuhilfenahme der „Lock-in“-Modulationstechnik kann das Signal-zu-Rauschen zwar verbessert werden. Dies hat aber den Nachteil, dass nur die Hälfte des Anregungs- (bzw. Emissions-) Lichtes genutzt werden kann.

Die Verwendung von Multikanal-detektoren mit Gitterspektrographen verringert die Messzeit erheblich. Allerdings ist sowohl für den konventionellen Aufbau als auch für den Multikanal-detektor-Gitterspektrograph-Aufbau ein Wechsel der Gitter je nach Detektionsbereich nötig. Des Weiteren ist die Auswahl an infraroterweiterten Multikanal-detektoren zur Zeit noch sehr begrenzt. Erst seit kurzem sind Photodiodenarrays aus Indium-Germanium-Arsenid (InGaAs) kommerziell erhältlich, mit einer Empfindlichkeitsgrenze von bis zu ~ 1600 nm bzw. ~ 2200 nm. Dies entspricht der Detektion von Röhren mit einem Durchmesser von ca. 1,35 bis 1,8 nm. Letzteres

3 Instrumente und Techniken zur Spektroskopie

Photodiodenarray besitzt aber ein erhebliches Rauschen und ist für hochempfindliche Lumineszenzmessungen nur bedingt einsetzbar. Die Dimension der Array-Photoelemente ist klein (Höhe: ca. 0,4 mm), was bei einer 1:1 optischen Abbildung das Anregungs- und Detektionsvolumen der Probe stark begrenzt. Die optische Abbildung auf das Array erfolgt mit Linsen bzw. Spiegeln, welche relativ kleine numerische Aperturen aufweisen. Die (schwache) Photolumineszenzmission jedoch sollte mit optischen Elementen gesammelt werden, die eine große numerische Apertur aufweisen. Die daraus folgende optische Vergrößerung entspricht also einem noch kleineren Anregungs- und Detektionsvolumen. Für NIR-Lumineszenzmikroskopie mit fokussierter Laseranregung sind Arrays aus Indium-Gallium-Arsenid (InGaAs) besonders nützlich (s. Kap. 3.3).

Analog zur o.g. Verwendung von Multikanaldetektoren wird mit einem FTIR-Gerät die gesamte Emissionsintensität gesammelt, d.h. es werden alle Wellenlängen simultan detektiert (Multiplex-Vorteil). Aufgrund runder Blenden besitzt ein Interferometer ein wesentlich größeres Öffnungsverhältnis als ein Gittermonochromator mit linearen Spalten (Jaquinot-Vorteil). Das gesamte Photolumineszenzspektrum wird bei der FT-Photolumineszenzspektroskopie ohne signalabschwächende Streuungen weitergegeben, was das Signal-zu-Rausch-Verhältnis verbessert. Spektren, die ein oder mehrere Myonendetektionsereignisse enthalten, werden automatisch verworfen. Da keine Gittertechnik zum Einsatz kommt, existieren keine unerwünschten Signale höherer Ordnung. Ein FTIR-Spektrometer besitzt eine bemerkenswert hohe spektrale Auflösung ($< 1 \text{ cm}^{-1}$) und Wellenlängenstabilität. Ein nachteiliger Aspekt an der FT-IR-Technik ist, dass Rauschbeiträge von intensiven Emissionssignalen durch das gesamte Spektrum verteilt werden (*stochastic resonance*). Um eine Detektion schwacher Lumineszenzsignale zu verhindern sollte das starke Anregungsstreulicht durch einen Langpassfilter blockiert werden. In dieser Arbeit konnten auf diese Weise Nanoröhrenphotolumineszenzsignale gemessen werden, die in spektraler Nähe des intensiven Streulichts ($E_{v1 \leftrightarrow c1}$ -Bereich) lagen.

Die FTIR-Technik wurde erstmals für die Photolumineszenzspektroskopie von Kohlenstoffnanoröhren in unserer Arbeitsgruppe adaptiert und eingesetzt¹²¹. Die Detektionsgrenze des derzeit bestehenden Systems liegt bei einer Emissionswellenlänge 1700 nm. Dies entspricht Nanoröhren mit einem Röhrendurchmesser von $d_t \sim 1,48 \text{ nm}$.

Zweidimensionale FT-Photolumineszenzspektroskopie von Kohlenstoffnanoröhrendispersionen erfordert generell fünf Systemkomponenten, die modular aufgebaut sind. Es handelte sich hierbei um eine breitbandige Anregungslichtquelle, um einen (Doppel-)monochromator zur Selektion des Anregungslichtes, um einen Probenraum (mit Fokussierung des Anregungslichtes und Optiken für das Sammeln des Emissionslichtes), um ein FTIR-Spektrometer mit externem Strahleneingang zum Interferometer und um einen für die NIR-Lumineszenz geeigneten Photodetektor. Das aktuelle zweidimensionale Photolumineszenzspektrometer am Institut für Nanotechnologie ist schematisch in Abb. 3.1 dargestellt.

Als Anregungslichtquelle diente ein Acton Spectra Pro DSP-2300A Doppelmonochromator (additiv, Czerny-Turner) der Firma Roper Scientific mit integrierter luftgekühlte Lichtquelle. Diese kann wahlweise mit einer Xenonlampe (450 W) oder einer Wolframhalogenlampe (250 W) betrieben werden. Das breitbandige Lampenlicht wird über einen Quarz-Kondensator auf den Eintrittsspalt des Doppelmonochromators fokussiert. Der Monochromator enthält zwei verschiedene Gittersätze, die über die Software angesteuert werden können. Die geritzten Gitter haben eine Strichzahl von 600 l/mm bzw. 300 l/mm und sind für Wellenlängen von 300 nm bzw. 750 nm optimiert, was eine bestmögliche Ausnutzung des gesamten Nanoröhrenemissionsbereichs garantiert. Der eigens gebaute Probenraum erlaubte eine direkte Einstrahlung des Anregungslichtes in die dispergierte Lösung, welche in einer Quarzküvette (4 mm, QS) enthalten ist. Die Detektion erfolgt 90° zur Anregung. Im Probenraum wurde das gestreute Anregungslicht durch passende optische Filter abgeschwächt. Generell werden für die Nanoröhrenphotolumineszenz folgende Langpassfilter wahlweise abhängig von Emissionswellenlängen (Art der Probe) verwendet: eine antireflexbeschichtete Siliziumplatte mit $\lambda_{\text{cut}} \sim 1050$ nm (50%), einen Interferenzfilter mit einer cut-off Wellenlänge bei $\lambda_{\text{cut}} \sim 928$ nm sowie Schott Glasfilter RG 715 bzw. RG 850 mit $\lambda_{\text{cut}} \sim 715$ nm bzw. ~ 850 nm. Sie blockieren gestreutes Anregungslicht, das im gesamten FTIR-Spektrum zu einem erhöhten Rauschen führen und somit die schwache Photolumineszenz von Kohlenstoffnanoröhren beeinträchtigen würde.

3 Instrumente und Techniken zur Spektroskopie

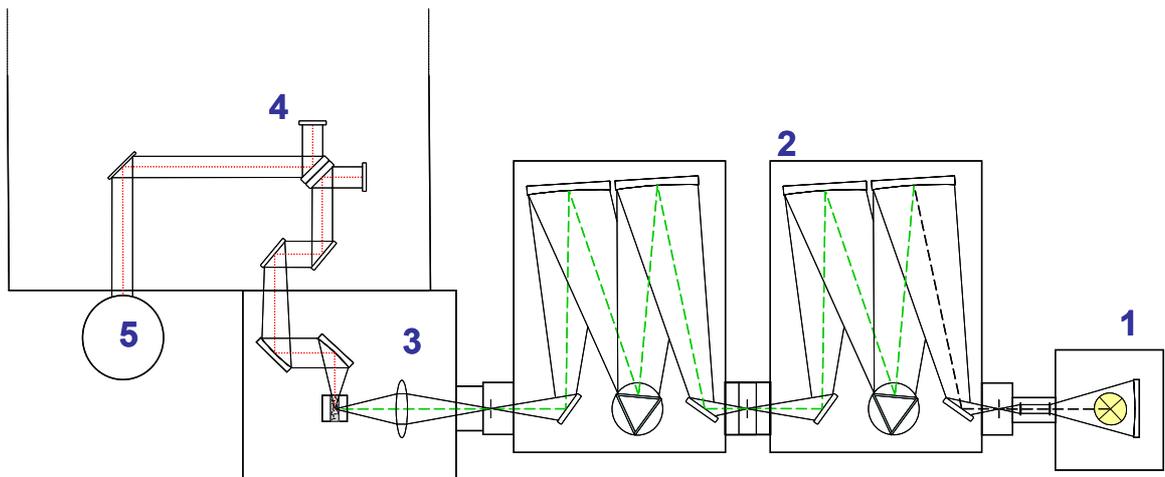


Abb. 3.1 Schematische Skizze des aktuellen zweidimensionalen FTIR-Photolumineszenzspektrometers. Die Ziffern entsprechen den einzelnen modular aufgebauten Komponenten: 1 Lichtquelle, 2 Doppelmonochromator, 3 Probenraum mit Probenküvette, 4 FTIR-Interferometer, 5 Detektor (flüssigstickstoffgekühlte Ge-Photodiode).

Zur Emissionsdetektion diente ein Bruker FT-Infrarotspektrometer IFS66v/S. Das in das Spektrometer fokussierte Emissionslicht wird über ein Michelson-Interferometer direkt in einen mit flüssigen Stickstoff gekühlten Germaniumdetektor (Edinburgh Instruments) ausgekoppelt.

Die einzelnen Anregungs- und Detektionsabläufe konnten softwaregesteuert synchronisiert werden, was eine Automatisierung der Messabläufe ermöglichte. Die entstandenen Spektren (Bruker-Opus-Format) wurden noch als Einzelspektren in Grams (Thermo Galactic) konvertiert und dann in Form einer Matrix umgewandelt.

Die Emissionsintensität der Anregungslampe ist wellenlängenabhängig, weshalb die Beiträge bei den verschiedenen Anregungswellenlängen entlang der zweidimensionalen Photolumineszenzmatrix korrigiert werden müssen. Die nötigen Daten für diesen Korrekturvektor wurden aus Messungen mit einer Referenzdiode (Silizium oder Germanium) an Stelle der Probe gesammelt.

Die Empfindlichkeit des Spektrometer-Detektorsystems ist abhängig von der Emissionswellenlänge, entsprechend sind diese Beiträge entlang der Emissionsachse der Photolumineszenzmatrix zu korrigieren. Mit Hilfe einer kalibrierten Standardlampe (Wolframhalogenlampe, LOT Oriol) konnte die spektrale Emissionsempfindlichkeit des Detektionsbereiches ermittelt werden. Diese Lampe ist zu intensiv für das empfindliche

Detektorsystem. Es bedarf einer Abschwächung, die ihr Emissionsspektrum nicht verändert.

Abb. 3.2 zeigt den schematischen Aufbau, der zur Erzeugung eines Emissionskorrekturvektors unter kontrollierter Abschwächung der Standardlampe eingesetzt wurde. Hierzu diente eine Ulbrichtkugel (L.O.T. Oriol), die sich zwischen Lichtstandard und Detektionskanal in einem Winkel von 90° befand.

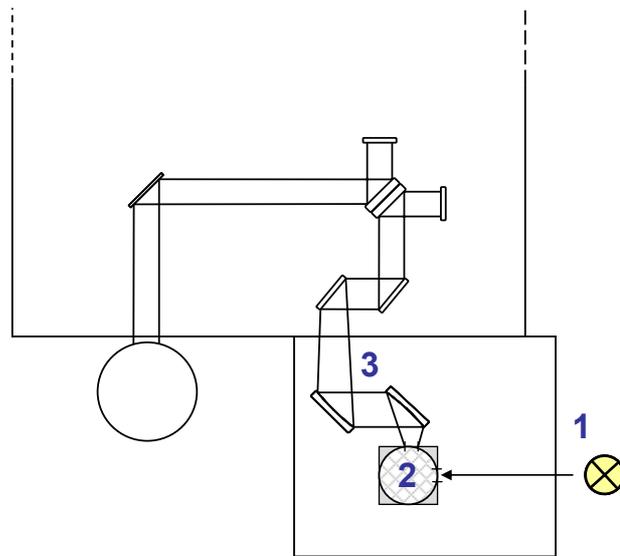


Abb. 3.2 Schematischer Aufbau zur Durchführung der Emissionskorrektur. 1) kalibrierte Wolframhalogenlampe als Standard 2) Ulbrichtkugel aus Spektralon im Probenraum, 3) Detektionssystem des FT-Photolumineszenzspektrometers

Bei einer Ulbrichtkugel handelt es sich um eine Hohlkugel, in deren Oberfläche sich im rechten Winkel zu einer Lichteintrittsöffnung eine Austrittsöffnung befindet. Die Größe dieser Öffnungen definiert die austretende Lichtintensität. Die Kugel besteht aus einem hochgradig diffus reflektierendem Material (beispielsweise Fluorpolymer, Spectralon®) und ist für einen Spektralbereich von $\sim 400 - 2000$ nm geeignet. Das so erzeugte Licht erfüllt die Anforderungen an ideal diffuses Licht (Lambertsches Gesetz) und ist adäquater als die Reflexion durch opakes Material (Streuung an Partikeln).

Die nun in Anregungs- und Emissionsachse korrigierte Photolumineszenzmatrix wurde im Programm OriginLab zur bildlichen Darstellung in Form einer Konturkarte weiterbearbeitet.

3.2 Kryostat für optische Tieftemperaturmessungen

Die Untersuchung der Photolumineszenz von Kohlenstoffnanoröhren in Dispersionen im eingefrorenen Zustand bei tiefen Temperaturen ist mit einem optischen Kryostaten (s. Abb. 3.3) durchgeführt worden. Die flüssige Probe war hierfür vakuumdicht eingeschlossen. Die Probenküvette muss sich dabei der thermischen Dehnung der Probe beim Einfrier- und Auftauprozess anpassen.

Als Probenküvette dienten zwei Quarzgläser (Suprasil), die mit einem Dichtungsring (Silikon bzw. Viton) versiegelt wurden. Die zunächst waagrecht liegende Küvette, die durch Dichtungsring und Glasunterlage definiert war, wurde zur Hälfte mit der flüssigen Probe befüllt und durch Aufpressen der beiden Gläser dicht verschlossen. Die thermische Kontaktierung, der daraufhin senkrecht angebrachten Küvette zum Kryostat (Leybold, „closed cycle“), erfolgte über eine dazwischenliegende, weiche Graphitfolie (nicht in Abbildung).

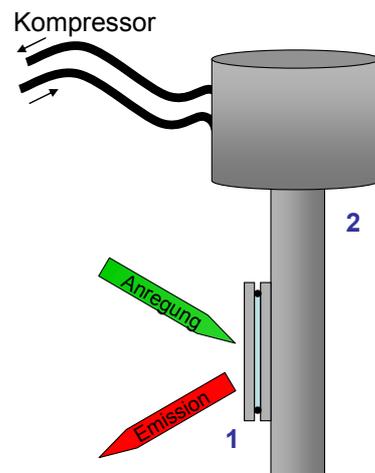


Abb. 3.3 Schematische Zeichnung des Kryostaten (Kältefinger).

1) Probenhalterung aus zwei Quarzglasscheiben und einer Silikon-Dichtung 2) Kaltfinger des Kryostaten

Die flüssige Probe konnte somit eingefroren und auf eine Temperatur bis etwa 10 K heruntergekühlt werden. Die umgebende Vakuumschicht zur Verhinderung der Kondensation von Luftkomponenten (nicht in Abb. 3.3 gezeigt) lässt im 90°-Winkel über optische Fenster (Suprasil) das Anregungs- und Emissionslicht passieren. Das Aufwärmen auf Raumtemperatur erfolgte mit Hilfe einer regelbaren (Omega Controller) Heizpatrone am kalten Finger des Kryostaten.

3.3 Raman-und Photolumineszenzmikroskop

Die Photolumineszenzspektroskopie an Kohlenstoffnanoröhrendispersionen in einer Diamantdruckzelle erfordert aufgrund des geringen Messvolumens von etwa 0,01 μl ein optisches Mikroskop. Das Besondere bei der Hochdruck-NIR-Lumineszenzspektroskopie ist, dass zwei unabhängige Anregungs- und Detektionskanäle kombiniert werden müssen. Notwendig ist ein Satz Kanäle für den Druckindikator Rubin als auch ein Satz für die Photolumineszenz der Probe selbst. Beide Spektroskopiesysteme wurden in einem NIR-Lumineszenzlasermikroskop vereint. Somit waren keine zusätzlichen Umbauten oder Laborplatzwechsel notwendig. Dieser Aufbau erlaubt eine automatische zweidimensionale Aufnahme der Nanoröhrenphotolumineszenz unter angelegtem hydrostatischen Druck.

Das gesamte modular konzipierte NIR-Lumineszenzlasermikroskop, welches zuvor als reines Photolumineszenzmikroskop, d.h. ohne zweiten unabhängigen Anregungs-Detektionskanalsatz, fungierte¹²², gliedert sich allgemein in Lichtquellen (diverse Lasersysteme), dem optischen Mikroskop sowie unterschiedlichen Spektrograph-Detektorsystemen. Das Bauprinzip und die Funktionsweise wird im Folgenden beschrieben. Das eigens für die Hochdruckversuche konzipierte Spektroskopiemikroskop ist in Abb. 3.4 schematisch dargestellt.

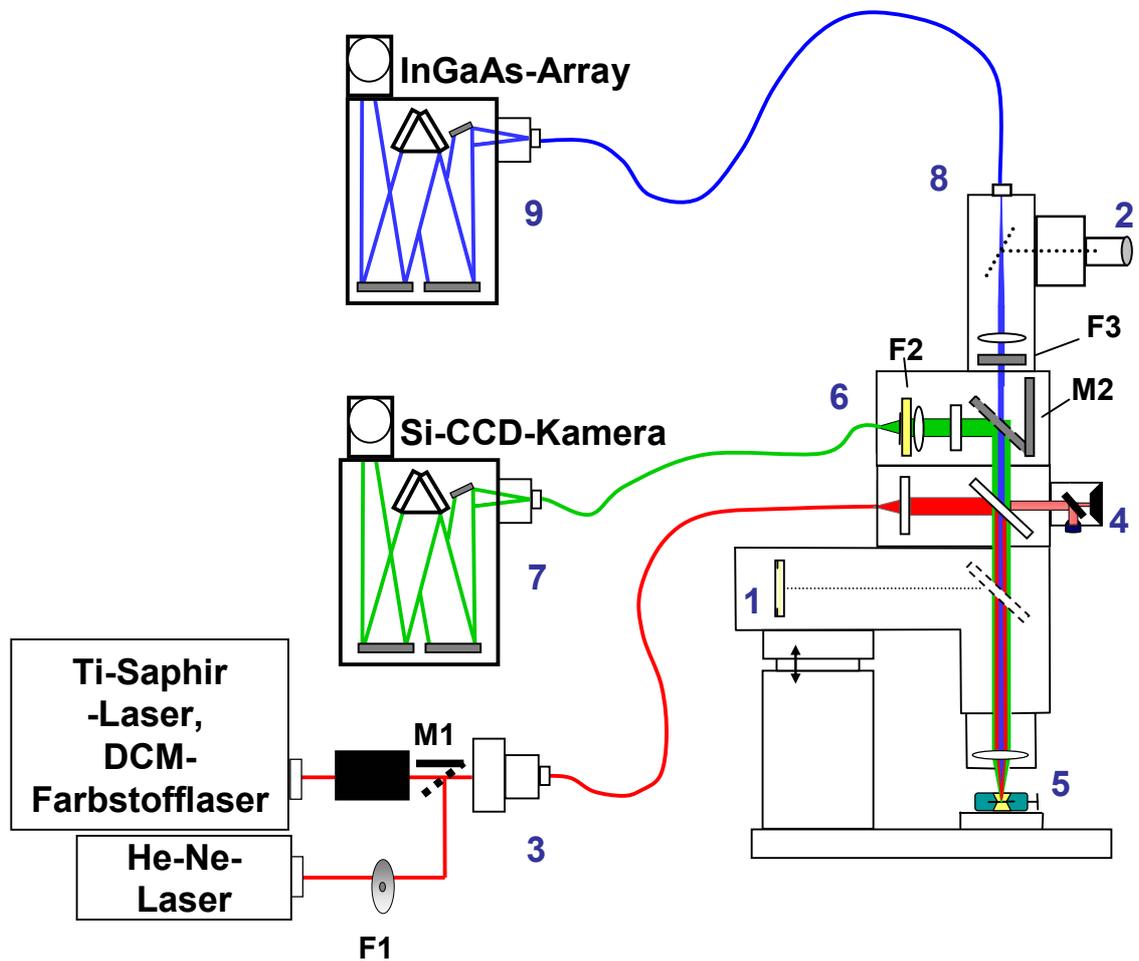


Abb. 3.4 Kombiniertes Raman- und Photolumineszenzmikroskop. 1) Weisslichtquelle des optischen Mikroskops, 2) Videokamera 3) Anregungssystem mit Klappspiegel (M1) für Ti-Saphir-Laser bzw. DCM-Farbstofflaser (mit Laserleistungskontrolle) und He-Ne-Laser mit Filterrad (F1) 4) Photodiode für die Laserleistungskontrolle 5) Diamantdruckzelle mit Probe unter Mikroskopobjektiv 6)+7) Detektionsauskopplung (Lichtleitfaser) über Klappspiegel (M2) mit Notchfilter (F2) zum Spektrograph für Rubinemission 8)+9) Auskopplung des Nanoröhrenemissionslichtes über Kantenfilter (F3) zum Spektrographen/InGaAs-Kamera.

Die Probe - eine Nanoröhrendispersion – befand sich eingeschlossen in einer Diamantdruckzelle (s. 3.4). Mit Hilfe des umgebauten Lichtmikroskops der Firma Zeiss

(Axiotech), ausgestattet mit einer Weißlichtquelle und einer Farbvideokamera für die optische Mikroskopie, wurde zunächst auf das Abbild der Probe bzw. Rubinmikrokristall fokussiert.

Das Anregungslicht für die Druckmessung mit Hilfe des Rubinmikrokristalls (ausgehend von einem Helium-Neon-Laser der Firma JDSV mit einer Wellenlänge von 632,8 nm) ist über eine *single mode* Lichtleitfaser (3,5 μm) in das Mikroskop eingekoppelt worden (Abbildung: roter Verlauf). Der Laserstrahl wird im Mikroskop über einen dichroitischen Strahlteiler um 90° reflektiert und dann mit einem Objektiv auf die Probe fokussiert.

Das Rubinemissionslicht, welches über den selben Strahlenweg gesammelt wird, wurde über den Strahlteiler und einen holographischen Notchfilter in eine 200 μm *multimode* Lichtleitfaser fokussiert und zum Detektorsystem geleitet (Abbildung: grüner Verlauf). Die Lichtleitfaser dient je nach Kerndurchmesser dem konfokalen Mikroskop zugleich als Lochblende (*pinhole*). Der Spektrograph der Firma Roper Scientific (Modell 300i) beinhaltet ein Gitter (1800 l/mm) bei einer optimierten Wellenlänge von 500 nm und einer Si-CCD Kamera (Pixis) mit Peltierkühlung. Die spektrale Auflösung für die NIR-Lumineszenz-Mikroskopie des Systems beträgt ungefähr 2 nm.

Die NIR-Nanoröhrenphotolumineszenz erfordert einen breiten Bereich von Anregungsfrequenzen, die mit einem Ti:Saphirlaser im CW Modus und einem Farblaser (Farbstoff DCM) abgedeckt werden. So konnte stufenlos ein Anregungsbereich von ~ 695 - 860 nm (Ti:Saphir) und von ~ 610 - 700 nm (DCM) verwendet werden.

Um die Eigenfluoreszenz des Lasers abzuschwächen, ist zwischen Laserausgang und Fasereinkopplung ein Kurzpassfilter geschaltet worden (nicht in Abbildung aufgezeigt). Um zweidimensionale Konturkarten erstellen zu können, wird eine Kontrolle und Stabilisierung der Laserleistung benötigt. Hierzu diente ein Laserleistungskontroller der Firma BEOC mit einem integrierten Flüssigkristallelement. Die Leistungskontrolle selbst erfolgte direkt im optischen Mikroskop nach der Lichteinkopplung in dieses.

Das stabilisierte Laseranregungslicht wurde nun über ein IR-Objektiv (15x Vergrößerung, 0,4 numerische Apertur, Arbeitsabstand 13 mm) in die Probe fokussiert. Die typische Laserleistung (fokussiert) auf der Probe war 1-3 mW. Dies entspricht einer Anregungsintensität von ~ 10 KW/cm^2 .

Durch Umlegen eines integrierten Spiegels konnte das Emissionslicht der Kohlenstoffnanoröhren über einen Langpassfilter, der das Anregungsstreulicht herausfiltert, und einer weiteren Faserauskopplung zu einem im NIR-Bereich

3 Instrumente und Techniken zur Spektroskopie

optimierten Detektorsystem geführt werden (Abbildung: blau). Das verwendete 300 mm Spektrometer (Acton SpectraPro 2300i) der Firma Roper Scientific mit eingestelltem Gitter bei 830 l/mm, welches bei 820 nm optimiert ist, leitet das Emissionlicht weiter auf den zugehörigen Detektor OMA-V der Firma Roper Scientific. Es handelt sich hierbei um einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten (-100°C) eindimensionalen Photodiodenarray mit 1024 Pixel aus Indium-Gallium-Arsenid (InGaAs). Die Quanteneffizienz beträgt im Bereich von 950 nm bis 1600 nm zwischen 75 und 80% und fällt außerhalb dieses Bereiches schnell ab.

3.4 Diamantdruckzelle für optische Spektroskopie

Photoluminezenzmessungen an Nanoröhrendispersionen unter Druck wurden mit Hilfe einer Diamantdruckzelle durchgeführt. Hierbei handelte es sich um eine konventionelle, mit Schrauben manuell betriebene Diamantdruckzelle (Diacell), welche einen Druckbereich bis 30 kbar abdeckt (Abb. 3.5.).

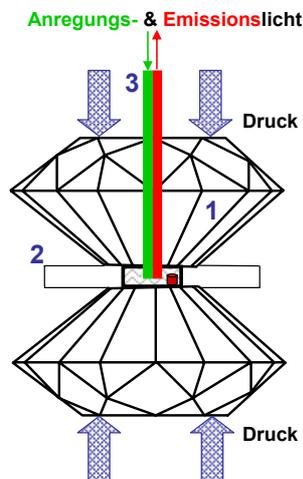


Abb. 3.5 Schematische Zeichnung der Diamantdruckzelle. 1) Diamanthälfte mit ebener Platte an den Spitzen 2) Metalldichtungsring mit eingeschlossener flüssigen Probe sowie einem Rubinmikrokristall, 3) Anregungs- und Emissionslicht.

Zwei zentrierte Diamantspitzen können mit Hilfe einer Schraubvorrichtung (nicht in Abbildung dargestellt) gegeneinander gepresst werden. Zwischen ihnen befindet sich

ein ca. 0,25 mm dicker Metalldichtungsring. In der Mitte des Dichtungsringes ist eine Öffnung in der die flüssigen Probe sowie ein Mikrokorn aus Rubin (s. später) eingeschlossen wurde. Die Öffnung des Ringes ist ca. 0,2 - 0,5 mm im Durchmesser groß. Das mit Hilfe eines Mikroskops in die Probe fokussierte Anregungs- und Emissionslicht passierte direkt den Diamanten.

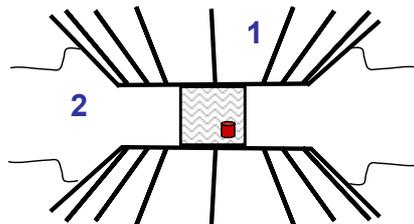


Abb. 3.6 Komprimierung der Probe, welche eingeschlossen in einem Metalldichtungsring (2) in einer Diamantdruckzelle (1) ist.

Eine gleichmäßige Druckverteilung über die beiden ebenen Diamantflächen komprimiert das Metallplättchen sowie die darin eingeschlossene flüssige Probe (s. Abb. 3.6).

Zur Justage des Dichtungsringes diente ein Miniatur- x-y-z-Versteller, welcher das Probenloch des Dichtungsringes auf den unteren Diamanten zentriert.

Die Dichtungsringe wurden am Forschungszentrum Karlsruhe mit Hilfe einer Laserschneidemaschine aus einer Edelstahlfolie geschnitten.

Zur Druckmessung (Standardmethode) diente ein Rubinkristallkorn ($\text{Cr}^{3+}:\text{Al}_2\text{O}_3$), dessen scharfe R1 (und R2) Fluoreszenzemissionslinie (Chromdublett: ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ -Übergang) bei etwa 692,8 nm und 694,2 nm detektiert wird. Wegen der großen Intensität der R1-Photolumineszenzlinie, dem großen Druckkoeffizienten, der schmalen Linienbreite sowie einem vernachlässigbarem Fluoreszenzhintergrund ist Rubin als Druckindikator sehr gut geeignet¹²³.

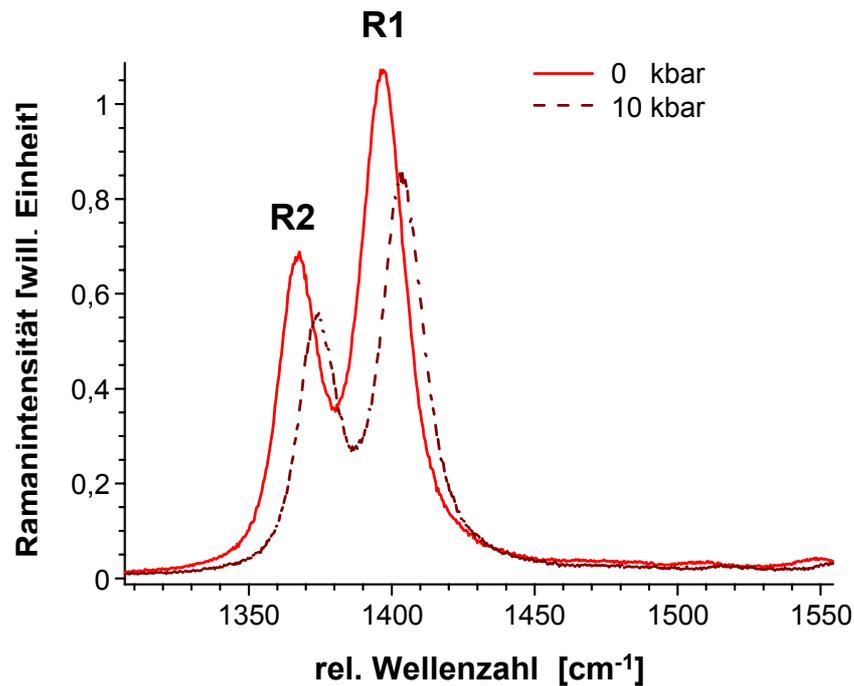


Abb. 3.7 Verschiebung der Rubinfluoreszenz (R-Linien) unter Druck bei Anregung mit einem He-Ne-Laser (relativ zur Anregungswellenlänge bei 632,8 nm)

Der Druckkoeffizient dv/dP für die R1-Rubinielinie entspricht in einem großen Druckbereich (d.h. bis ~ 100 kbar) $0,755 \text{ cm}^{-1}/\text{kbar}$ und ist nahezu konstant. Zur verbesserten Ermittlung des R1-Maximums wird die Rubinemission an eine Lorenz-Kurve angenähert. Die Genauigkeit der Druckmessung in dieser Arbeit kann auf $\pm 0,2$ kbar geschätzt werden.

3.5 Prozeßramanspektrometer

Die Verwendung eines kompakten, mobilen Ramanspektrometers bot die Möglichkeit eine Echtzeitdetektion während der Größenausschlußchromatographie durchzuführen. Die dispergierten Kohlenstoffnanoröhren konnten anhand ihres Ramansignals direkt beim Austritt aus der Glaschromatographiesäule beobachtet werden.

Für diesen Zweck wurde ein HoloLab Ramanspektrometer (Kaiser Optical Systems) verwendet. Das von einem Feststofflaser erzeugte Anregungslicht mit der Wellenlänge von 785 nm wurde über eine Lichtleitfaser und einem Objektiv (NIR optimiert) direkt in

die gerade in Behandlung befindliche oder in die aus der Chromatographiesäule austretende Probe fokussiert. Der Abstand zwischen Messkopf und Probe betrug hierbei ca. 3 cm. Die typische Anregungsintensität bei einer eingestellten Laserleistung von 400 mW entspricht einer Leistungsdichte in der Probe von $\sim 10 \text{ KW/cm}^2$. Das Ramanstreulicht (bzw. Emissionslicht) ist über eine Lichtleitfaser und einem Notchfilter und einem HoloSpec Imaging Spektrographen ($f/2$) mit einer CCD-Kamera (Andor) detektiert worden. Der Spektrograph beinhaltet ein hocheffektives *volume holographic* Gitter. Die CCD-Kamera besitzt einen erweiterten Detektionsbereich von etwa 700-1050 nm. Aufgrund des großen Detektionsbereiches war es möglich sowohl Ramansignale als auch Photolumineszenzen einiger Kohlenstoffnanoröhren zu beobachten.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Experimentelle Untersuchung der elektronischen Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren mit Hilfe der Photolumineszenzspektroskopie

4.1.1 Zuordnung höherer Übergangsenergien ($E_{v3 \rightarrow c3}$) mit Hilfe der Photolumineszenzspektroskopie

Betrachtet man eine zweidimensionale Photolumineszenzkonturkarte einer Kohlenstoffnanoröhrendispersion bis in den UV-Anregungsbereich (Abb. 4.1), so werden die hochenergetischen elektronischen Übergänge deutlich, die dem dritten, vierten (und fünften) Subband der verschiedenen (n,m)-Nanoröhren entsprechen (Kapitel 2.1.4.) Der elektronische Übergang $E_{v1 \rightarrow c1}^M$ metallischer Kohlenstoffnanoröhren entspricht einem emissionsfreien Bereich zwischen $E_{v2 \rightarrow c2}^S$ und $E_{v3 \rightarrow c3}^S$ (s. Abb. 4.1).

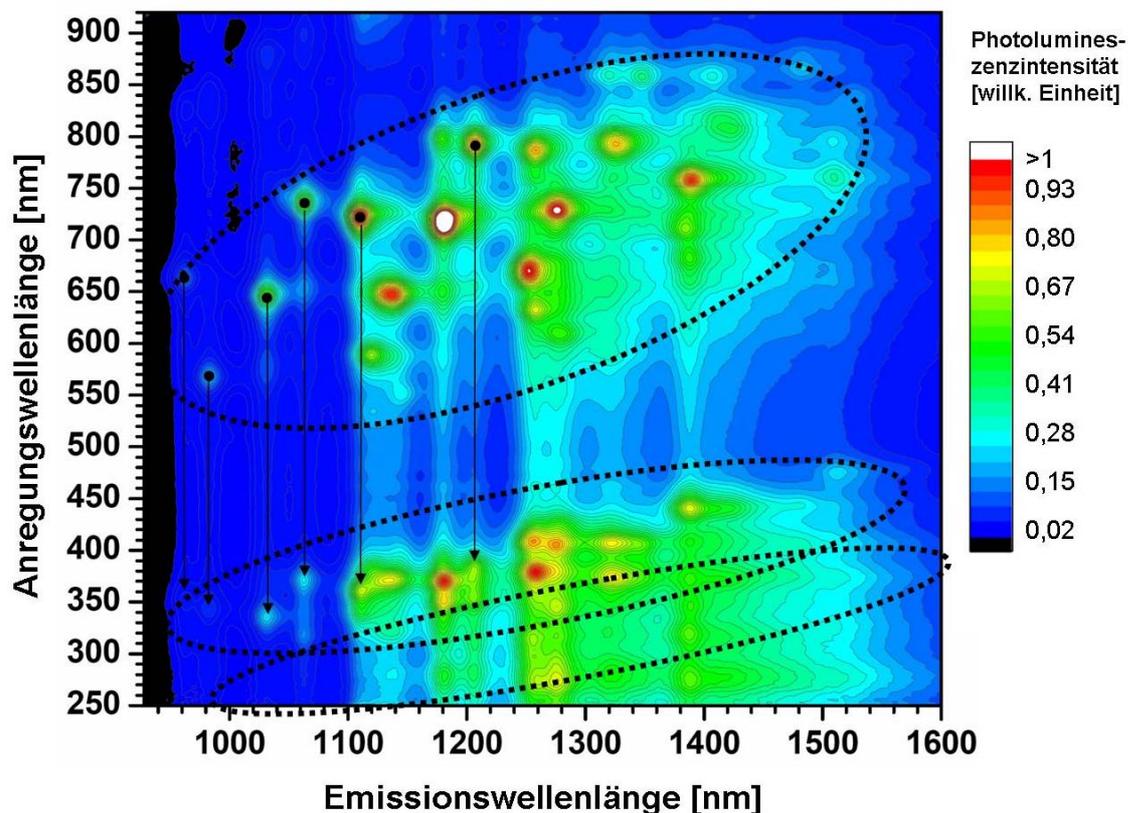


Abb. 4.1 Zweidimensionale Photolumineszenzkonturkarte einer HiPco-Nanoröhren Tensidsuspension (1 Gew.% Natriumcholat/D₂O) über den Anregungsbereich 250 – 900 nm. Die Photolumineszenzmaxima entsprechen elektronischen Übergängen $E^S_{v2 \rightarrow c2}$ (oberes Oval), $E^S_{v3 \rightarrow c3}$ und $E^S_{v4 \rightarrow c4}$ (untere Ovale). Der photolumineszenzfreie Bereich zwischen $E^S_{v2 \rightarrow c2}$ und $E^S_{v3 \rightarrow c3}$ entspricht den elektronischen Übergängen $E^M_{v1 \rightarrow c1}$ metallischer Kohlenstoffnanoröhren. Experimentell eindeutige Zuordnungen einzelner (n,m)-Nanoröhren im $E^S_{v3 \rightarrow c3}$ Übergangsbereich sind mit Pfeilen verdeutlicht.

Wie in Kapitel 2.1.4 beschrieben, gelang eine konsistente semiempirische (n,m) Zuordnung⁴⁹ der einzelnen Röhrenbeiträge im $E^S_{v2 \rightarrow c2}$ -Anregungsbereich. Diese wurde seitdem experimentell in vielen Publikationen bestätigt^{50 70}. Aufgrund des klaren Musters und der relativ großen und eindeutigen Abstände der Photolumineszenzmaxima zueinander, ist die Zuordnung der Photolumineszenzenergien aus Konturkarten möglich. Weitere Subbandanregungen überlagern diesen Bereich nicht. Dieses ist für die höheren Übergänge ($E^S_{v3 \rightarrow c3}$, $E^S_{v4 \rightarrow c4}$, usw....) nicht der Fall. Eindeutige empirische Zuordnungen sind nur für wenige Nanoröhren möglich (s. Abb. 4.1).

4 Ergebnisse und Diskussion

Es gab einige Versuche, die höheren Übergänge i -ter Ordnung ($E_{c_i \rightarrow v_i}$ mit $i=3,4$) von Nanoröhren theoretisch zu beschreiben. Die einfachen Relationen aus *Tight-Binding*-Rechnungen (als auch die Durchmesserabhängigkeit nach Kataura et al.) stoßen bereits bei der Zuordnung der ersten und zweiten Subbandenergie an ihre Grenzen. Die kürzlich nachgewiesene Erzeugung von Quasipartikeln (Exzitonen) durch die Anregung, deutet darauf hin, dass ein viel aufwendigerer theoretischer Ansatz notwendig ist. Bisherige Versuche exzitonische Effekte zu beschreiben (s. Kap. 2.1.5) ermöglichten noch keine Zuordnung der Übergangsenergien $E_{v_i \rightarrow c_i}$, $i=3,4,\dots$.

Die Berechnung der elektronischen Dispersion mit Hilfe von erweiterten *Tight-Binding*-Modellen, bei denen bis zu drei weiteren Nachbarn der Kohlenstoffatome berücksichtigt werden¹²⁴, bietet eine größere Genauigkeit (Anpassungsmöglichkeit) als *Tight-Binding*-Approximationen, welche nur die nächsten Nachbarn beinhalten (fixiertes γ_0). Im Vergleich der experimentell ermittelten Muster der (n,m) -Photolumineszenzmaxima im Bereich der ersten Subbandanregung sind in guter Übereinstimmung mit Berechnungen der Dispersionrelation mit Hilfe von *erweiterten Tight-Binding*-Approximation. Eine eindeutige (n,m) -Zuordnung ist jedoch im $E_{v_2 \rightarrow c_2}^S$ Anregungsbereich schwierig und bei höheren Energien nicht möglich (Abb. 4.2).

Auch (zeitabhängige) Dichtefunktionaltheorieansätze (DFT bzw. TDDFT) wurden für die Berechnung der Übergangsenergien angewendet. Die Berechnung wird jedoch mit steigender Anzahl an Kohlenstoffatomen pro Elementarzelle vor allem für höhere Übergänge immer anspruchsvoller. Barone et al. beschrieb Energieübergänge aus dem ersten bis vierten Subband für 21 Kohlenstoffnanoröhren mit einer Kohlenstoffatomanzahl von bis zu 488 pro Elementarzelle¹²⁵. Auch diese Approximation reichte nicht aus, um eine ausreichende Übereinstimmung mit experimentellen Daten zu ermöglichen.

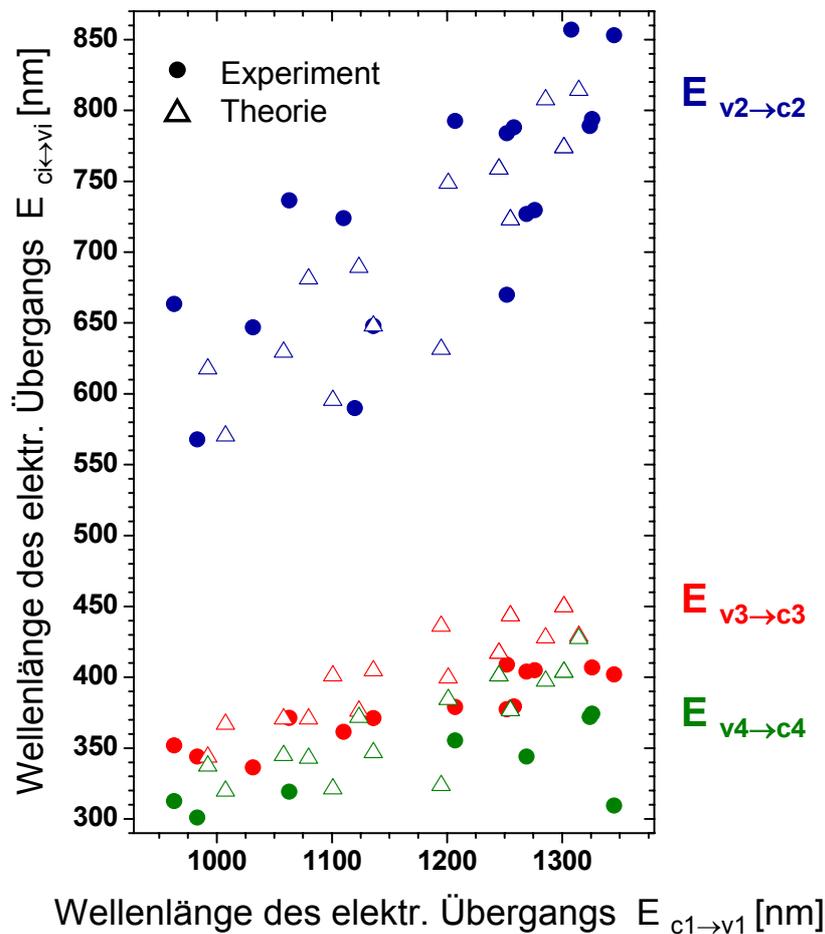


Abb. 4.2 Vergleich der experimentell ermittelten elektronischen Übergangsenergien mit den Vorhersagen aus *erweiterten Tight-Binding*-Berechnungen nach Ref. 124. Um systematische Abweichungen durch Exzitoneneffekte zu berücksichtigen, werden die theoretischen Vorhersagen um +0,29 eV ($E_{v1 \rightarrow c1}$) sowie um +0,34 eV in $E_{ci \rightarrow vi}$ ($i=2,3,4\dots$) korrigiert.

Ein weiterer empirischer Ansatz zur (n,m) -Nanoröhrenzuordnung elektronischer Übergänge aus höheren Subbändern wurde im Rahmen dieser Arbeit verwendet. Dieser Ansatz basiert auf einer möglichst guten Korrelation bzw. Anpassung zwischen den Photolumineszenzmaxima verschiedener Subbänder und den Vorhersagen einer empirischen Formel. Es wurden hierzu Übergangsenergien aus $E_{v3 \rightarrow c3}$ mit analogen Formeln aus *Tight-Binding*-Modellen angepasst, die bereits für die Zuordnung der (n,m) -Röhrenbeiträge im $E_{v2 \rightarrow c2}$ -Anregungsbereich von Bachilo et al. verwendet wurden⁴⁹.

$$v_{vi \rightarrow ci} = \frac{10^7 \text{ cm}^{-1}}{A_i + B_i d_t} + \frac{C_i \cos(3\Theta)}{d_t^2}. \quad \text{F 4.1}$$

In Gleichung F 4.1 wird die Übergangsenergie i-ter Ordnung in Abhängigkeit des Nanoröhrendurchmessers d_t , sowie des helikalen Winkels Θ berechnet¹²⁵.

Es wurde versucht die anzupassenden Parameter A, B und C für den elektronischen Übergang aus dem dritten Subband ($i=3$) getrennt für die Röhrenfamilien p unter Variation der experimentellen (n,m)-Zuordnungen optimal zu berechnen. Es wurden hierzu 17 verschiedene Kohlenstoffnanoröhren im $E_{v3 \rightarrow c3}^S$ Übergangsbereich betrachtet und die gemessenen Emissionsmaxima den jeweiligen (n,m) Indizes zugeordnet. Um diese experimentell zu erhalten wurden Nanoröhrenmaterialien aus verschiedenen Darstellungsmethoden verwendet. Diese Materialien besitzen unterschiedliche (n,m)-Verteilungen im Ensemble. Des weiteren haben wir uns im Zweifelsfall matrixinduzierten elektronischen Photolumineszenzverschiebungen (Kapitel 4.1.4) bedient um eindeutige (n,m)-Zuordnungen treffen zu können. Die nun angepassten Parameter A, B und C dienten zur Identifizierung einiger weiterer, schwachen Photolumineszenzmaxima. Die besten Ergebnisse wurden mit folgenden Parametern erzielt:

Fitparameter ($p=1$): $A=149$, $B=242 \text{ nm}^{-1}$, $C=-3262 \text{ cm}^{-1}\text{nm}^2$,

Fitparameter ($p=-1$): $A=195$, $B=156 \text{ nm}^{-1}$, $C=-2719 \text{ cm}^{-1}\text{nm}^2$.

Vergleiche zwischen empirisch ermittelten und optimal nach Gleichung F 4.1 angepassten elektronischen Übergangsenergien aus dem dritten Subband sowie die entsprechenden (n,m)-Zuordnungen sind in Tab. 4.1 und Abb. 4.3 dargestellt.

	(n,m)	$E_{v3 \rightarrow c3}$ (eV) experimentell ^a	$E_{v3 \rightarrow c3}$ (eV) angepasst ^b	$E_{v4 \rightarrow c4}$ (eV) experimentell ^a	
p=1	6,5	3,605	3,619	4,120	
	7,6	3,341	3,322		
	9,5	3,032	3,016		
	10,6	2,814	2,828		
	13,3	2,608	2,612		
	8,7	3,058	3,063		3,605
	9,8	2,833	2,836		
	MW^c		0,011		
p=-1	8,3	3,523	3,531	3,965	
	7,5	3,686	3,686		
	10,2	3,340	3,342		3,883
	9,4	3,430	3,427		
	8,6	3,520	3,502		3,488
	11,3	3,272	3,246		
	10,5	3,268	3,294		
	9,7	3,313	3,322		3,333
	13,2	3,054	3,106		
	12,4	3,085	3,131		4,013
	MW^c		0,019		

Tab. 4.1 Vergleich angepasster und experimentell bestimmter Übergangsenergien (eV) im $E_{v3 \rightarrow c3}^S$ -Bereich halbleitender Kohlenstoffnanoröhren sowie weitere empirisch zugeordnete Übergangsenergien aus dem vierten Subband.

Die angepassten Übergangsenergien des dritten Subbands stimmen relativ gut mit den experimentellen Daten überein. Die Abweichungen in $E_{v3 \rightarrow c3}^S$ (Genauigkeit der Anpassung) ist vergleichbar mit der für $E_{v2 \rightarrow c2}^S$ nach Bachilo et al.⁴⁹ bei gleicher Anzahl an Anpassungsparametern. Dies rechtfertigt die Verwendung von Gleichung F 4.1. Einige berechnete (n,m)-Röhrenzuordnungen sind experimentell nicht zu beobachten (Abb. 4.3). Dies könnte man eventuell mit der Hintergrundlumineszenz und den relativ schwachen Signalen, sowie überlagernden Subbändern erklären. Die Quantenausbeuten der Photolumineszenz verschiedener (n,m)-Röhren angeregt im

^a Experimentell bestimmte Werte aus Photolumineszenzkonturkarten (vgl. Abb. 4.3).

^b Berechnete Übergangsenergien des dritten Subbands durch anpassen der experimentellen Daten (Fit) aus Gleichung F 4.1, Fitparameter (p=1): A = 149, B = 242 nm⁻¹, C = -3262 cm⁻¹nm², Fitparameter (p=-1): A = 195, B = 159 nm⁻¹, C = 2719 cm⁻¹nm².

^c Durchschnittlicher Fehler (Mittelwert) der angepassten Daten, experimenteller Ablesefehler ~ 0,1%.

4 Ergebnisse und Diskussion

dritten Subband folgen offensichtlich in ihrer (n,m)-Abhängigkeit nicht denen im $E_{v_2 \rightarrow c_2}^S$ Bereich. Die Gründe hierfür sind noch unklar. (n,m)-Zuordnung der höheren Subbänder ist bis auf 6 Werte für $E_{v_4 \rightarrow c_4}^S$ nicht möglich, da sich die Bänder teilweise überlagern. Eine auffällige, derzeit noch nicht verstandene Beobachtung ist ein Photolumineszenzmaximum bei einer Anregungswellenlänge von 370 nm. (Pfeil in Abb. 4.3). Hierbei könnte es sich um einen besonders stark schwingungsgekoppelten elektronischen $E_{v_3 \rightarrow c_3}^S$ Subbandübergang einer (8,6)-Nanoröhre handeln.

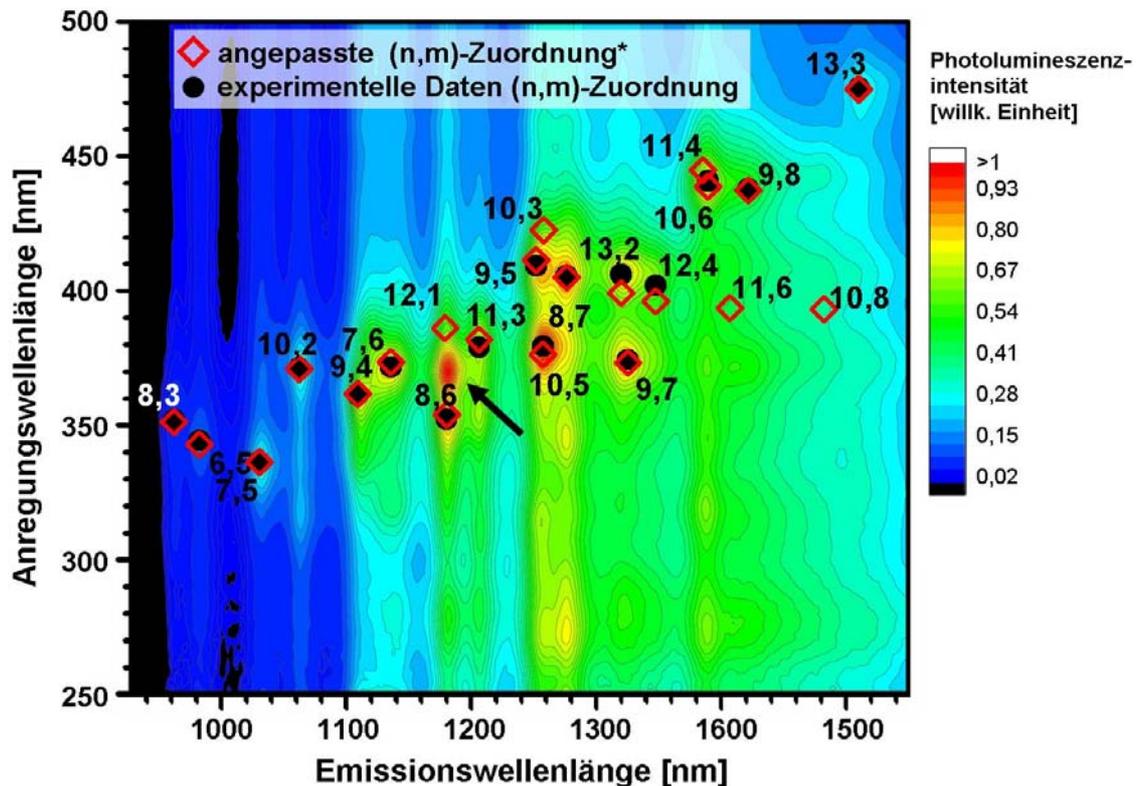


Abb. 4.3 Ausschnitt der zweidimensionalen Photolumineszenzkonturkarte aus Abb. 4.1 im $E_{v_3 \rightarrow c_3}^S$ Übergangsbereich mit einer nach Gleichung F 4.1 angepassten sowie experimentell bestimmten (n,m)-Zuordnung. Der Pfeil zeigt ein starkes Photolumineszenzmaximum, welches einem schwingungsgekoppelten, elektronischen $E_{v_3 \rightarrow c_3}^S$ -Übergang der (8,6)-Nanoröhre zugeordnet wurde.

^a angepasst aus Emission nach Gleichung F 4.1

4.1.2 Photolumineszenzsatelliten in zweidimensionalen Photolumineszenzkonturkarten einwandiger Kohlenstoffnanoröhren

Eine Betrachtung von zweidimensionalen Photolumineszenzkonturkarten tensidhaltiger Kohlenstoffnanoröhrendispersionen zeigt, dass es abgesehen von starken $E_{vi \rightarrow ci}^S$ -zugeordneten Photolumineszenzpeaks der Kohlenstoffnanoröhren (Kap. 2.1.4) auch weitere charakteristische und relativ schwache Emissionen gibt. Deren Herkünfte sind bis heute nicht eindeutig geklärt^{49 126}. Beispiele für solche „Satelliten“ sind mit Pfeilen in Abb. 4.4 markiert und werden im Folgenden näher betrachtet.

Abb. 4.4 zeigt eine zweidimensionale Photolumineszenzkonturkarte im $E_{v2 \rightarrow c2}^S$ und $E_{v1 \rightarrow c1}^S$ -Anregungsbereich, welche aus zwei unabhängigen Messungen zusammengefügt wurde. Die Zusammenführung dient zur besseren Betrachtung der gesamten Kohlenstoffnanoröhrenemission. Die im Vergleich zu matrixfreien Kohlenstoffnanoröhren relativ kleine Verschiebung der Photolumineszenzmaxima aufgrund unterschiedlicher Tenside ist hier für die weitere Diskussion von untergeordneter Rolle.

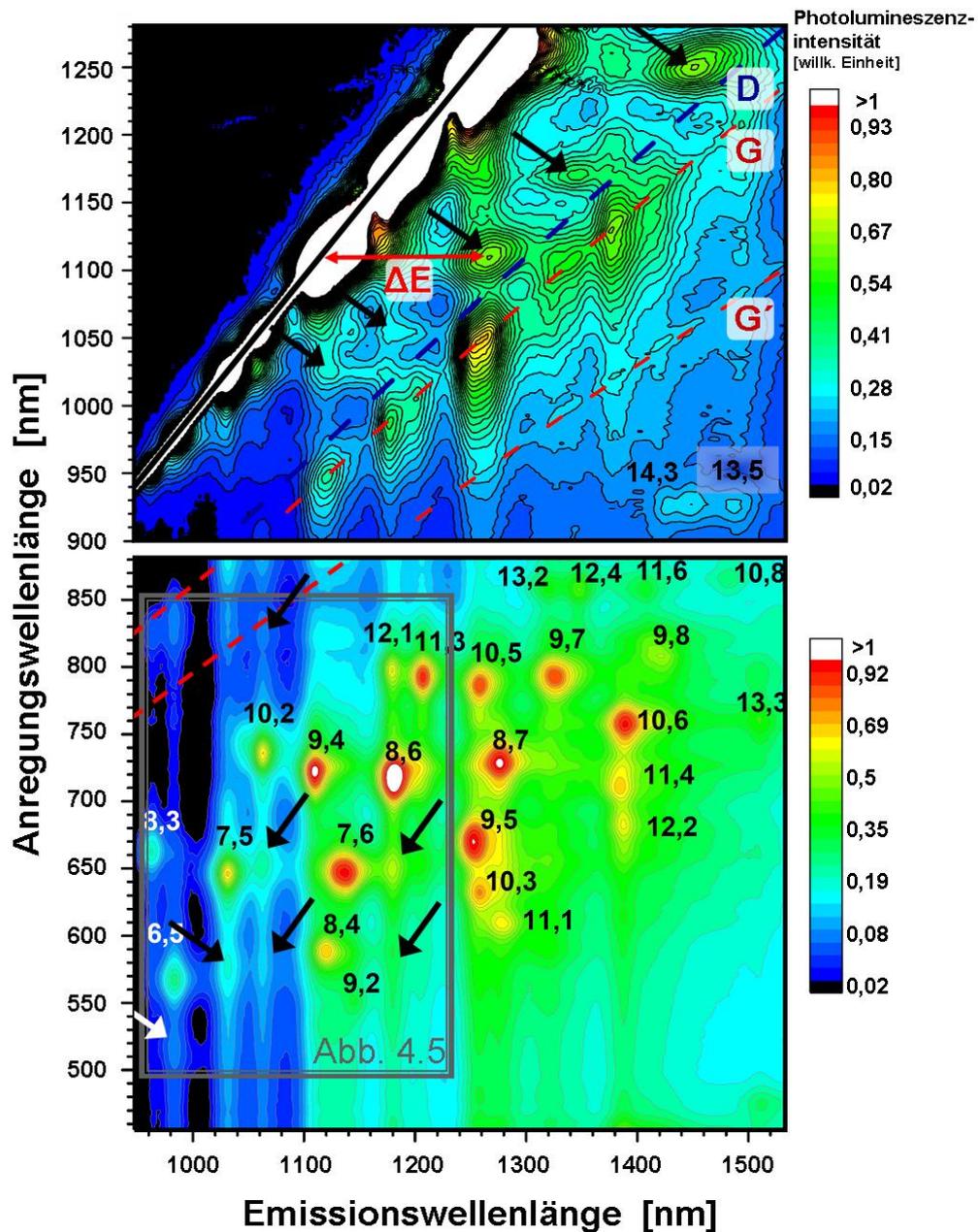


Abb. 4.4 Photolumineszenzkonturkarten zweier verschiedener HiPco-Suspensionen im $E^S_{v1 \leftrightarrow c1}$ -Anregungsbereich (1Gew.% SDS/D₂O) bzw. $E^S_{v2 \leftrightarrow c2}$ -Anregungsbereich (1 Gew.% NaCholat/D₂O). Pfeilmarkierung und gestrichelte Linien deuten auf Satellitphotolumineszenzen, die nicht entsprechend Ref. [49] spezifiziert und zugeordnet werden können. Gestrichelte Linie: Verlauf der Raman-Signale der D, G und G'-Moden (schwacher schmaler Streifen außerhalb der relativ schwachen Photolumineszenzmaxima). Der Verlauf der Rayleigh-Streulichtlinie ist mit einer durchgezogenen Linie gekennzeichnet. Der graue Kasten zeigt den Konturkartenausschnitt für Abb. 4.5.

Die zweidimensionale Auftragung (Abb. 4.4) zeigt Emissionen, die keinen bisher bekannten elektronischen Übergängen⁴⁹ zugeordnet werden können.

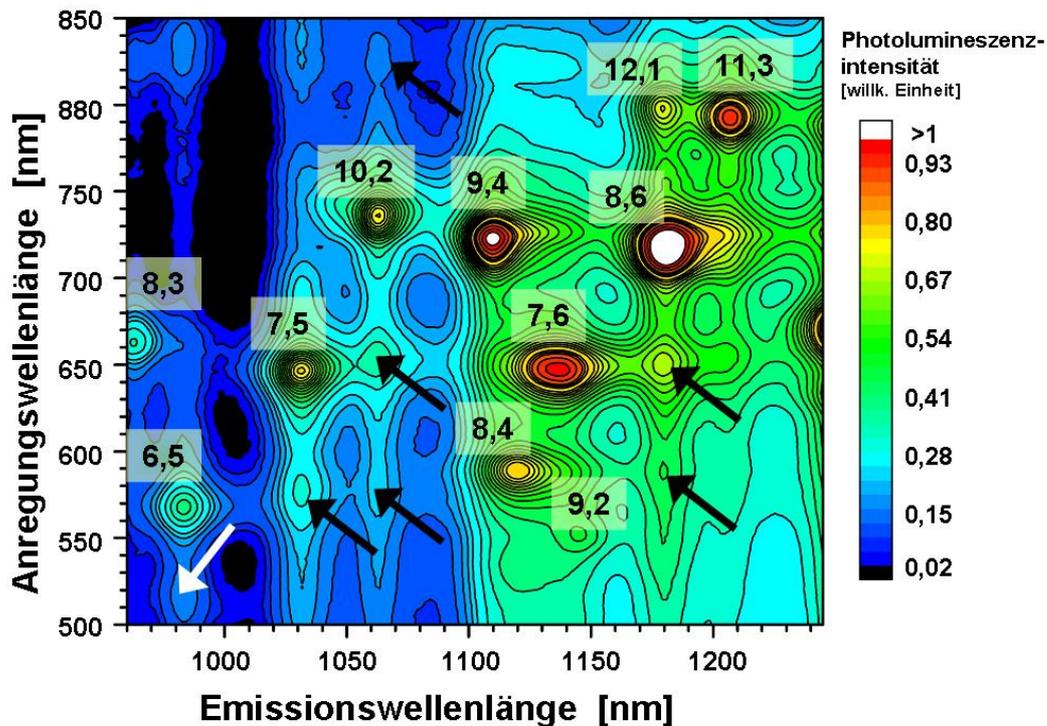


Abb. 4.5 Konturkartenausschnitt aus Abb. 4.4 (grauer Kasten) zur Verdeutlichung der Satellitphotolumineszenzen im $E_{v_2 \rightarrow c_2}^S$ Anregungsbereich. Pfeilmarkierung deuten auf Satellitphotolumineszenzen, die nicht entsprechend Ref. [49] spezifiziert und zugeordnet werden können

Abb. 4.5 zeigt zur verdeutlichten Darstellung einen Ausschnitt aus Abb. 4.4 im $E_{v_2 \rightarrow c_2}^S$ -Anregungsbereich.

Einige experimentell beobachteten charakteristischen Photolumineszenzeffekte dieser Art sind bereits in der Literatur bekannt. Diese wurden mit unterschiedlichen Modellvorstellungen erklärt. Bei oligonukleotidstabilisierten Nanoröhren sind Photolumineszenzen beobachtet worden, die eindeutig als phononenunterstützte Exzitonenabsorption und Rekombination bestimmt wurden¹²⁷. Diese Photolumineszenzerscheinungen wurden mit analogen phononengekoppelten Prozessen bei nulldimensionalen¹²⁸ ¹²⁹ bzw. zweidimensionalen Systemen¹³⁰ verglichen. Experimentelle Studien bei tiefen Temperaturen an einzelnen Kohlenstoffnanoröhren auf Oberflächen zeigen neben dem Hauptübergang auch vielfach starke Satelliten-

4 Ergebnisse und Diskussion

Photolumineszenzen, die mit der Kopplung von Elektronen und Phononenanregung erklärt werden (beispielsweise häufig Multiphononenprozesse)¹³¹. Messungen aus der Literatur zeigten anhand zweidimensionalen Photolumineszenzkonturkarten an tensidhaltigen Kohlenstoffnanoröhren-suspensionen (HiPco) ebenso Signaturen, welche als schwingungsgekoppelte Übergänge gedeutet wurden¹³².

Theoretische Berechnungen bestätigen signifikante Elektron-Phononen-Wechselwirkungen bei der optischen Absorption von Kohlenstoffnanoröhren¹³³. Simulierte optische Spektren zeigen neben der reinen elektronischen (n,m)-Absorptionen weitere relativ starke phononengekoppelte Seitenbänder (~ 200 meV) oberhalb der typischen $E_{v_2 \rightarrow c_2}$ -Absorption. Diese entsprechen Raman-aktiven Schwingungen, die gleichzeitig angeregt werden.

Konkret sind in Abb. 4.4 und Abb. 4.5 im $E_{v_2 \rightarrow c_2}^S$ Anregungsbereich Satelliten-Photolumineszenzen zu erkennen, die jeweils energetisch oberhalb der Photolumineszenzmaxima der (6,5)-, (7,5)-, (8,6)-und (10,2)- Nanoröhren liegen.

Der energetische Abstand zum elektronischen $E_{v_2 \rightarrow c_2}$ -Übergang der jeweiligen (n,m)-Nanoröhre beträgt 200 ± 10 meV. Dieser experimentell ermittelte Abstand stimmt gut mit theoretischen Vorhersagen für schwingungsgekoppelte Übergänge¹³³ überein.

Ein vereinfachtes Schema eines elektronischen Überganges mit einer weiteren Anregung eines Phonons $\hbar\omega$ ist in (Abb. 4.6) aufgezeigt.

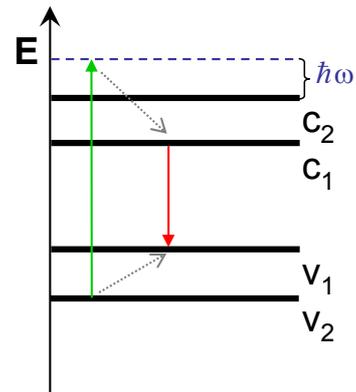


Abb. 4.6 Schematische Darstellung eines elektronischen Überganges mit schwingungsgekoppelter Anregung aus dem E_{v_2} -Energieniveau ($E_{v_2 \rightarrow c_2} + \omega \hbar$) gefolgt von Relaxation.

Nach einer strahlungslosen Relaxation des Elektrons in das E_{c_1} -Subband erfolgt eine teilweise strahlende Rekombination des Elektron-Lochpaares in das E_{v_1} -Grundzustandsniveau (vgl. Kapitel 2.1.4).

Derartige schwingungsgekoppelte Anregungen wurde mit Hilfe von Photolumineszenzexperimenten an ^{13}C angereicherten Kohlenstoffnanoröhren voll bestätigt³⁶. Bei den ^{13}C -isotopenhaltigen Kohlenstoffröhren wurde eine Absenkung der Abstandsenergien um $(m_{^{12}\text{C}}/m_{^{13}\text{C}})^{1/2}$ im Vergleich zu ^{12}C -Kohlenstoffnanoröhren beobachtet, wobei $m_{i\text{C}}$ die Masse eines ^{12}C - bzw. ^{13}C -Kohlenstoffatoms darstellt.

Die (10,2)-Nanoröhre weist in Abb. 4.4 und Abb. 4.5 weitere Photolumineszenzmaximas entlang der $E_{v_2 \rightarrow c_2}$ -Anregung auf, deren Emissionen sich energetisch oberhalb (ca. 460 meV) sowie unterhalb (ca. 180 meV) der typischen (n,m)-Emission befinden. Bei Ersterem könnte es sich um eine weitere Kopplung mit Schwingungsobertönen handeln. Das niederenergetische Maximum liegt im Bereich einer Kopplung des elektronischen $E_{v_1 \rightarrow c_1}$ -Übergangs mit der ω_G -Ramanschwingungsmode und stimmt qualitativ gut mit experimentellen Ergebnissen aus der Literatur überein¹³¹. Auch Multiphotonenübergänge $(E_{v_i \rightarrow c_i} + \hbar \cdot \omega_G + 2\hbar \cdot \omega_D)^{134}$ könnten bei diesem Photolumineszenzeffekt diskutiert werden. Allerdings ist bei dieser Emission keine energetische Verschiebung nach einem ^{13}C -Isotopenaustausch beobachtet worden³⁶. Dies lässt vermuten, dass es sich hierbei um einen reinen elektronischen Anregungsübergang handeln muss. Weitere Experimente von Maruyama et al. an ausgerichteten Kohlenstoffnanoröhren in einer Gelatinematrix zeigen, dass diese Photolumineszenzerscheinung polarisationsabhängig ist und zwar senkrecht zur Rohrachse³⁶. Somit wird dieser Übergang derzeit als gekreuzter Übergang der Form $E_{v_j \leftrightarrow c_i}$ bzw. $E_{v_i \leftrightarrow c_j}$ interpretiert.

Weitere phononengekoppelte Anregungsübergänge sind im $E_{v_1 \leftrightarrow c_1}$ -Bereich zu beobachten (s. Abb. 4.4). Die Korrelation der Satelliten mit der Raman G und G'-Mode ist mit gestrichelten Linien verdeutlicht, die den Verlauf von „reinen“, aber relativ schwachen Raman-Signalen zeigen. In diesem Fall erfolgt die Anregung aus dem E_{v_1} -Energieniveau in ein energetisch erhöhtes schwingungsgekoppeltes $E_{c_1} + \hbar \cdot \omega_G$ - bzw. $E_{c_1} + \hbar \cdot \omega_{G'}$ -Energieniveau.

Neben den schwingungsgekoppelten Satelliten im $E_{v_1 \rightarrow c_1}$ -Anregungsbereich sind weitere Photolumineszenzmaxima mit Pfeilen in Abb. 4.4 gekennzeichnet, die in der Literatur noch nicht beschrieben und zugeordnet wurden. Ihre Energiedifferenz zur

4 Ergebnisse und Diskussion

Rayleigh-Streulichlinie beträgt 95 - 140 meV. Kopplungen mit Raman-aktiven Phononen sowie multiphononengekoppelte Übergänge können ihnen nicht zugeordnet werden.

In dieser Arbeit werden diese Satelliten deshalb der schwachen Emission aus niedrigeren Exziton-Zuständen zugeordnet⁶⁵. Zhao et al. haben die exzitonische Struktur von 10 unterschiedlichen halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren berechnet, mit dem Ergebnis, dass energetisch unterhalb des optisch erlaubten Zustandes ($E_{v1 \leftrightarrow c1}$) weitere verbotene Exzitonenzustände mit sehr niedrigen optischen Oszillatorstärken existieren („dunkle“ Exzitonen)¹³⁵. Die relativ niedrige Photolumineszenzquantenausbeute der Kohlenstoffnanoröhren ($\eta \sim 10^{-3}$ bis 10^{-4} , Kap. 2.1.4) deutet ebenfalls auf die Existenz solcher niederenergetischer, dunkler Exzitonenzuständen hin. Absorptionsspektroskopische Untersuchungen unter hoher magnetischer Feldstärke (> 55 T, gepulst) scheinen die Existenz dieser Zustände zu bestätigen¹³⁶. Die energetische Lage des energetisch niedrigsten dunklen Exzitons soll ~ 100 meV unterhalb $E_{v1 \leftrightarrow c1}$ liegen⁶⁵. Dieser Wert stimmt gut mit den mit Pfeilen markierten Photolumineszenzpeaks im $E_{v1 \rightarrow c1}$ -Anregungsbereich überein. Die Photolumineszenzerscheinungen entsprechen einer Anregung $E_{v1 \rightarrow c1}$ und einer Emission aus dem optisch verbotenen exzitonischen Zustand. Der Energieabstand zwischen den beiden (optisch erlaubtem und optisch verbotenen) exzitonischen Zuständen ist relativ klein ($\delta E \sim (3-4)k_B T$)¹³⁵. Thermische Effekte können laut theoretischen Betrachtungen keine Anregung vom energetisch günstigeren (dunklen) in den optisch erlaubten Zustand verursachen. Bei diesem kleinen Energieunterschied kann das Emissionsverhalten von der Umgebung der Röhren (Verunreinigungen, Tenside) beeinflusst werden. Photolumineszenzkonturkarten von Kohlenstoffnanoröhren gelöst in anderen Tensiden (SDBS, NaCholate), die bekanntlich stärker mit den Röhren wechselwirken als oben verwendetes Tensid (SDS), zeigen diese Photolumineszenzerscheinungen im $E_{v1 \rightarrow c1}$ -Anregungsbereich nicht.

Theoretisch wird eine Abhängigkeit der Exzitonenergien vom Röhrendurchmesser d_t erwartet. Der Energieabstand zwischen dem beobachteten exzitonischen Zustand und der Energie $E_{v1 \rightarrow c1}$ ist für verschiedene (n,m) Röhren in Abb. 4.7 als Funktion des Röhrendurchmessers d_t aufgetragen. Die Daten sind aus der zweidimensionalen Photolumineszenzauftragung (Abb. 4.4) ermittelt worden¹³⁷.

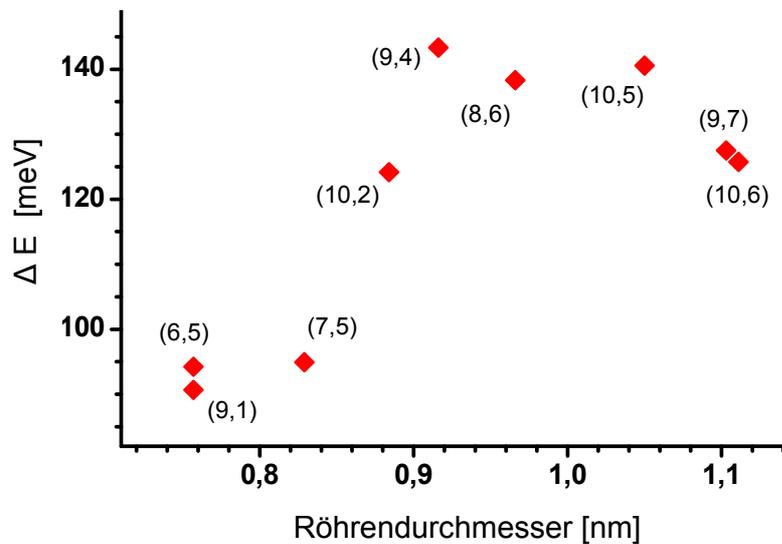


Abb. 4.7 Energieunterschied der schwachen Photolumineszenzsatelliten (s. Abb. 4.4 oben) zur $E_{v1 \rightarrow c1}$ -Anregung im Vergleich zum Röhrendurchmesser.

Der oben beschriebene Abstand der schwachen Photolumineszenzsatelliten zu $E_{v1 \rightarrow c1}$ wurde auch in Emissionsspektren an einzelnen Kohlenstoffnanoröhren auf Oberflächen beobachtet¹³⁸. Diese ersten Ergebnisse liefern die Grundlage für weitere Photolumineszenzstudien in Hinblick auf die energetische Struktur der exzitonischen Zustände einwandiger Kohlenstoffnanoröhren. Dunkle Exzitonen sind Zustände, die mit schwachen oder nicht detektierbaren optischen Spektren einhergehen. Deren Einflüsse auf Relaxationsprozesse kann aber groß sein. Sie sind vermutlich auch für die moderate Photolumineszenzquantenausbeuten einwandiger Kohlenstoffnanoröhren verantwortlich.

4.1.3 Photolumineszenzspektroskopie an doppelwandigen Kohlenstoffnanoröhren

Seit der Entdeckung der Photolumineszenz von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren im Jahr 2002⁴⁹ sind die elektronischen und optischen Eigenschaften dieser Röhren mit Hilfe der zweidimensionalen Photolumineszenzspektroskopie ausführlich charakterisiert worden. Es stellt sich auch die Frage, ob mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren Photonenemission zeigen.

Doppelwandige Nanoröhren besitzen die einfachste Struktur dieser Klasse, daher sind sie für experimentelle und theoretische Betrachtungen besonders interessant¹³⁹. Man könnte davon ausgehen, dass bei mehrwandigen Röhren die innen liegende Röhre vom Umfeld abgeschirmt wird und somit ihre spezifischen optischen Eigenschaften beibehält. Die koaxial ineinanderliegenden Kohlenstoffzylinder doppelwandiger Nanoröhren besitzen einen nicht konstanten Röhre-zu-Röhren-Abstand von ca. 3,3-4,2 Å^{140 141 142}, je nach (n,m)-Werten der beiden Röhren. Dieser Abstand ist vergleichbar mit dem Schichtabstand im zweidimensionalen Graphit. Die van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den beiden Zylinderstrukturen in doppelwandigen Kohlenstoffnanoröhren sollen ähnlich zum Graphit von schwacher Natur sein^{139 143}. Einige theoretische Arbeiten (*molecular dynamics*) vernachlässigen diese Wechselwirkungen gar vollständig¹⁴⁴. Neueste Berechnungen^a zufolge, üben die Wandwechselwirkungen jedoch merkliche Effekte auf die elektronische Bandstruktur der innen liegenden Röhre aus (im Vergleich zur äußeren Röhre)¹⁴⁵. Dies äußert sich in Verschiebungen der Übergangsenergien. Die Verschiebungen der optischen Bandlücke B_L ist abhängig von der Struktur der Röhren und deren Abstand zueinander. Elektronische Energietransfereffekte zwischen inneren und äußerem Rohr sind im Prinzip auch möglich, wurden jedoch bisher nicht untersucht.

Unter Verwendung der Resonanz-Ramanspektroskopie charakterisierten diverse Forschungsgruppen Nanoröhrenmaterialien anhand der spezifischen Raman-Atmungsmode^{146 147}. Bei Ramanmessungen an doppelwandigen Röhren konnten die inneren (I-Typ) und äußeren (O-Typ) Röhren separat nach metallischen und

^a mit Hilfe der LACW (*low augmented cylindrical wave*) -Methode

halbleitenden Eigenschaften charakterisiert werden¹⁴⁸. Modernste HR-TEM^a-Methoden bieten die Möglichkeit die Struktur und Helizität („rechtshändig“ und „linkshändig“) einzelner Objekte zu bestimmen¹⁴⁹.

Die ersten experimentellen Untersuchungen der Photolumineszenzeigenschaften doppelwandiger Kohlenstoffnanoröhren sind im Rahmen dieser Arbeit entstanden¹⁵¹. Bei dem untersuchten Material handelt es sich um doppelwandige Kohlenstoffnanoröhren, die im katalytischen CVD-Verfahren dargestellt wurden¹⁰². Systematische TEM und Elektronendiffraktionsmessungen zeigen, dass es sich bei dem Rohmaterial um eine Mischung handelt, welche neben den doppelwandigen Röhren weiterhin einwandige (~ 18%) und dreiwandige (~ 5%) Kohlenstoffnanoröhren beinhaltet^{102 150}. Die Durchmesser-Verteilung der inneren und äußeren Röhren innerhalb des doppelwandigen CVD-Materials ist in Tab. 4.2 aufgelistet. Im Vergleich ist die Durchmesser-Verteilung von einwandigem HiPco-Material ebenfalls dargestellt.

Röhrentyp	Durchmesser-Verteilung in [nm]	Maximum der Durchmesser-Verteilung in [nm]
I -Typ ^a	0,4 bis 2,6	~ 1,3
O -Typ ^a	1,2 bis 3,4	~ 2,3
HiPco ^b	0,8 bis 2,8	~ 1,4

Tab. 4.2 Durchmesser-Verteilung der innen (I)- und außenliegenden (O) Röhren des hier untersuchten doppelwandigen Nanoröhrenmaterials (erzeugt mit CVD-Verfahren) (a). Im Vergleich dazu die Durchmesser-Verteilung einwandiger HiPco-Röhren (b).

Dabei ist zu anzu-merken, dass Röhren mit einem Durchmesser um etwa 1 nm die sich in der Probe befinden 90% aus dem Kern der doppelwandigen Röhren stammen, die restlichen 10% sind einwandige Röhren¹⁵¹.

Abb. 4.8 zeigt die Photolumineszenzkonturkarte einer Tensidsuspension des CVD-Röhrenmaterials im Vergleich zu einer HiPco-Suspension. Beide Suspensionen wurden mit dem gleichen Dispersionsverfahren dargestellt.

^a HR-TEM= „high resolution *transmission electron microscope*“, hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie.

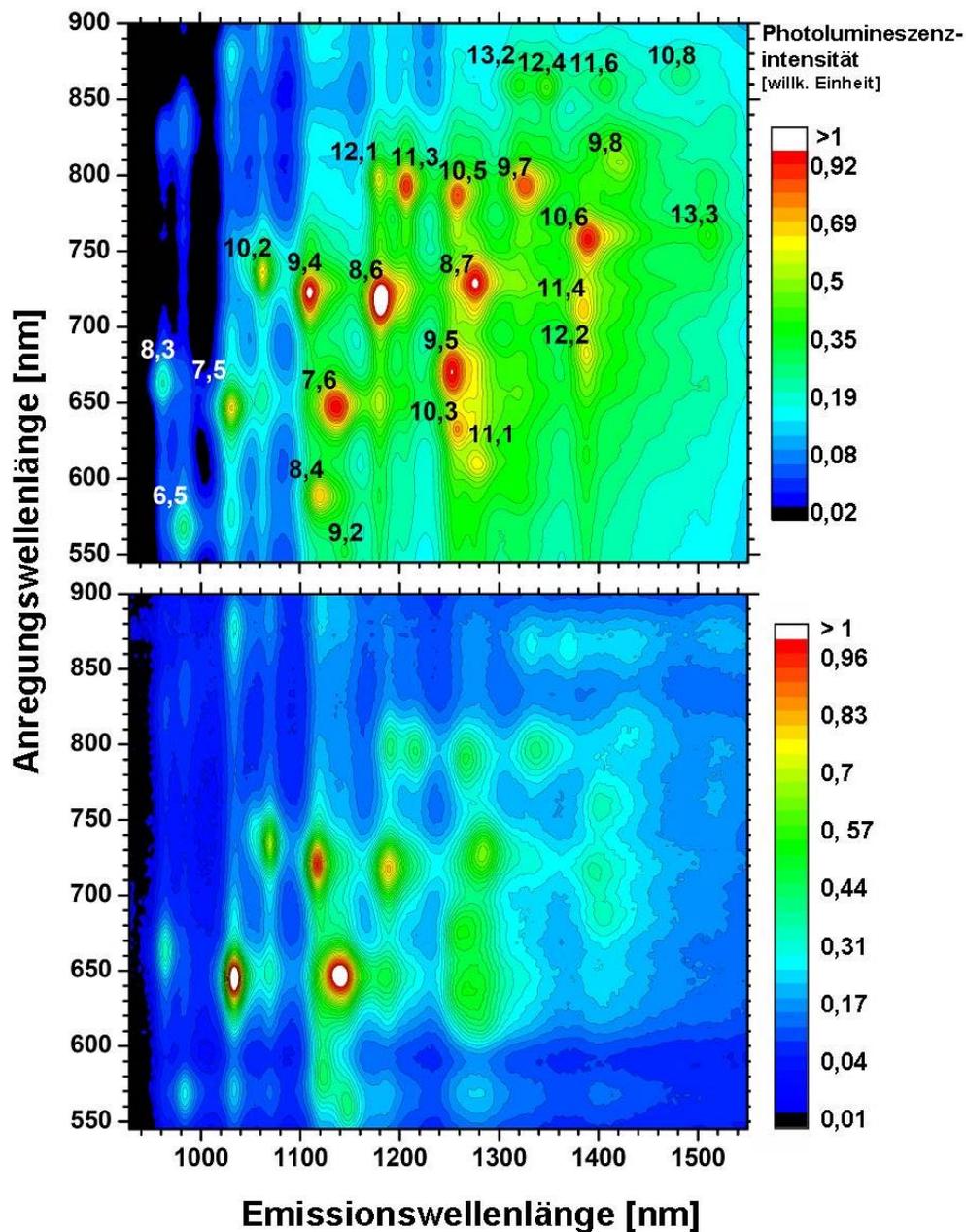


Abb. 4.8 Zweidimensionale Photolumineszenzkonturkarten von Kohlenstoffnanoröhrensuspensionen (1 Gew.% Natriumcholat/D₂O) von einwandigen HiPco-Nanoröhren (oben) und CVD-Röhrenmaterial mit großem Anteil an doppelwandigen Nanoröhren (unten).

Die CVD-synthetisierte Probe zeigt (n,m)-typische Photolumineszenzen jedoch mit einer unterschiedlichen (n,m)-Abhängigkeit der relativen Intensitäten im Vergleich zum HiPco-Material. Im Rahmen des experimentell möglichen Detektionsbereiches können

Kohlenstoffnanoröhren mit einem Durchmesser d_t von bis $\sim 1,4$ nm erfasst werden. Der mittlere Detektionsbereich entspricht der Photolumineszenz von Röhren mit einem Durchmesser von ca. 1 nm. Das Experiment zeigt somit Photolumineszenzsignale, die sowohl von einwandigen als auch von halbleitenden I-Typ-Röhren doppelwandiger Kohlenstoffnanoröhren stammen könnten.

Unter Berücksichtigung des großen Konzentrationsunterschiedes (s. oben) können die Photolumineszenzquantenausbeuten beider Röhrentypen abgeschätzt werden¹⁵¹. Falls die Photolumineszenz ausschließlich von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren stammt, so müsste die Quanteneffizienz dieser Röhrensorte signifikant größer sein als die in einer reinen HiPco-Suspension. Dies ist eher unwahrscheinlich. Zeitaufgelöste Photolumineszenzuntersuchungen zeigen eine erhöhte Photolumineszenzabklingrate für doppelwandige Röhren (gelöst in SDS). Allerdings ist diese Erhöhung eher moderat. Für eine deutlichere Aussage müsste die zeitliche Photolumineszenzabklingrate um eine Größenordnung größer sein, was im Experiment nicht eindeutig beobachtet wurde. Da der Anteil einwandiger Kohlenstoffnanoröhren im CVD-Material beachtlich ist (s. oben) so ist aber auch hier eine Detektion deren Photolumineszenzen mit dieser Signalqualität nicht auszuschließen.

Okazaki und Iakoubovskii et al. untersuchten experimentell die optischen Emissionseigenschaften von doppelwandigen Kohlenstoffnanoröhrenmaterialien. Iakoubovskii et al. untersuchte Photolumineszenzemissionen an CVD-dargestellten Nanoröhren (1 Gew.% SDBS, CMC^a) im erweiterten Emissionsbereich bis > 2000 nm. Eine bimodale Verteilung der Photolumineszenz wurde beobachtet¹⁵². Dies bedeutet, dass er starke, charakteristische Photonenemissionen im höherenergetischen (kurzwelligigen) und niederenergetischen (langwelligigen) Bereich beobachtet, dazwischen flache und schwache Hintergrundemissionen. Man schließt auf die Detektion der einzelnen I-O-Typen ohne auf Anteile und Photolumineszenzen von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren einzugehen. Okazaki et al. produzierte doppelwandige Kohlenstoffnanoröhrenmaterialien mit Hilfe einer Fusionsreaktion mit Fullerenen. Als Basis dienten einwandige CVD-Nanoröhren¹⁵³ mit einer engen Durchmesser-Verteilung ($\sim 1,3$ nm). So ist ein direkter Vergleich zwischen einwandigen und doppelwandigen Nanoröhren ermöglicht worden, ohne weitere Kohlenstoffnanoröhren aus einer anderen

^a CMC – Carboxymethylcellulose: Aufgrund des erweiterten Photolumineszenzbereichs wird ein Ersatz für Wasser bzw. Deuteriumoxid benötigt.

4 Ergebnisse und Diskussion

Produktionsart verwenden zu müssen. Zweidimensionale Photolumineszenzkonturkarten zeigten keine Emissionen von I-Typ-Röhren, was bisherigen beobachteten Ergebnissen widersprach.

Zusammengefasst zeigen die experimentellen Beobachtungen, dass die elektronischen Eigenschaften doppelwandiger Kohlenstoffnanoröhren komplex sind und nicht konsistent experimentell untersucht wurden. Man kann vermuten, dass die elektronischen Eigenschaften stark von der Röhrenstruktur, dem Abstand und der Lage der Röhren zueinander und der Syntheseart dieser doppelwandigen Röhren abhängen. Die Kontrolle der Parameter bei der Synthese sollte für weitere Photolumineszenzexperimente von entscheidender Bedeutung sein.

Eine Verminderung des Abstandes erhöht die van-der-Waal-Wechselwirkungen, worauf ein effizientes *quenchen* der Photolumineszenz resultieren könnte. Da in mehrwandigen Kohlenstoffnanoröhren die Abstände der einzelnen Röhren im Schnitt kleiner sind als in doppelwandigen, wird bei diesen eine stärkere Unterdrückung der Photolumineszenzemissionen erwartet.

4.1.4 Spannungsinduzierte Photolumineszenzverschiebungen von Kohlenstoffnanoröhren in einer wässrigen Eismatrix

Theoretischen Untersuchungen nach sind die elastischen Eigenschaften (Elastizitätsmodul, Schermodul, Poission-Verhältnis) von Kohlenstoffnanoröhren nur in sehr geringem Maß abhängig vom Röhrendurchmesser, Helikalität sowie (bei mehrwandigen Röhren) von der Anzahl der Wände²⁵. Mit Hilfe der Photolumineszenzspektroskopie kann jedoch gezeigt werden, dass mechanische Belastungen einzigartige und signifikante Veränderungen der elektronischen Struktur von Kohlenstoffnanoröhren in Abhängigkeit ihrer Struktur bewirken. Es zeigen sich bei der Abkühlung einer wässrigen Kohlenstoffnanoröhrendispersion auf 16 K starke (n,m)-abhängige Verschiebungen der Photolumineszenzemission und -anregung. Diese Beobachtungen stimmen gut mit theoretischen Berechnungen von Yang et al.^{22 23} überein, die an Röhren unter mechanischer, axialer Belastung (s. Kapitel 2.1.3) ähnliche Verschiebungen vorhersagen.

Ramanspektroskopische Untersuchungen an Kohlenstoffnanoröhren in Epoxid-Matrices¹⁵⁴ und in anderen Polymerkompositen^{155 156} zeigen Analogien zu den beobachteten Energieveränderungen. Bei Abkühlung der Kohlenstoffnanoröhrendispersionen erfolgt allgemein eine Kontraktion der Eis-Tensid-Matrix, welche die Nanoröhren umhüllt. Diese erfahren eine mechanische Belastung, die wiederum die elektronische Struktur der jeweiligen (n,m)-Röhren beeinflusst.

Um diesen Effekt näher untersuchen zu können ist eine wirksame Strategie zur „Immobilisierung“ der Röhren in der Lösung sinnvoll. Ansonsten verursacht die Diffusion der Zylinderstrukturen bei Abkühlung eine Aggregation der Röhren, was wiederum ein Photolumineszenz-intensitätsverlust sowie eine Verbreiterung der Photolumineszenzenergien bewirkt (siehe Kapitel 2.1.4). Im Prinzip können Röhren durch schnelles Herunterkühlen der Suspension fixiert werden. Allerdings limitiert die Schockgefriermethode in einem stickstoffgekühlten, optisch durchlässigen Dewar die temperaturabhängigen Messungen auf 77 K. Eine weitere flexiblere Methode zur Diffusionsunterdrückung ist die Erhöhung der Viskosität der Lösung. Hierzu kann man sich diversen wasserlöslichen Polymeren bedienen (Polyvinylalkohol, Polysaccharide, Natriumcarboxymethylcellulose), wobei sich Polyvinylpyrrolidon (PVP) als besonders

4 Ergebnisse und Diskussion

geeignet erwiesen hat. Dieses Additiv wird vor dem Versuch in $\sim 1\text{-}5\text{ Gew.}\%$ iger wässriger Lösung der Nanoröhrendispersion zugefügt und verrührt. Polyvinylpyrrolidon bindet nicht kovalent an die Röhren und umhüllt diese helikal („wrapping“)¹¹⁰. Dieser Effekt verhindert sehr effektiv Bündelungen der Röhren während der Abkühl- und Gefrierphase. Die Polymerumhüllung der Nanoröhre verstärkt vermutlich den dielektrischen Abschirmungseffekt der Umgebung (s. Kap. 2.1.5). Als Folge beobachtet man eine einheitliche Rotverschiebung der Photolumineszenzemission ($\sim 1\%$) sowie der Anregungsenergie ($\sim 0,3\%$) gegenüber der polyvinylpyrrolidonfreien Tensidlösung.

Abb. 4.9 zeigt Photolumineszenzkonturkarten von Kohlenstoffnanoröhrendispersionen bei Raumtemperatur sowie bei 16 K.

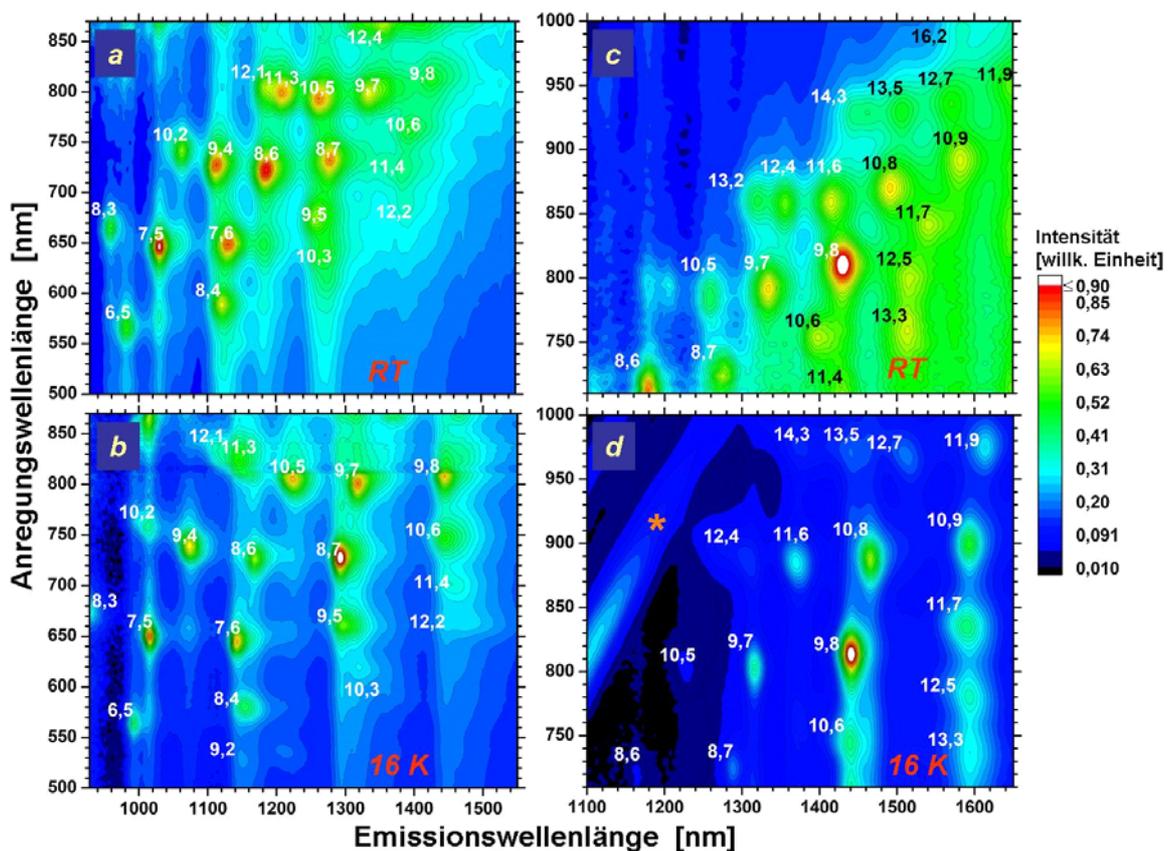


Abb. 4.9 Photolumineszenzkonturkarten zweier Kohlenstoffnanoröhrendispersionen (HiPco (a,b) bzw. PLV (c,d), 1 Gew.% SDBS/D₂O, 3 Gew.% PVP) bei Raumtemperatur (RT) bzw. 16 K. Zum einfacheren Vergleich wurden Photolumineszenzintensitäten jeweils auf höchste Intensität normiert. Reflexionen des Anregungslichts von der gefrorenen Probe verursachen in (d) ein linienförmiges Artefakt (markiert mit *).

Große, nicht einheitliche Verschiebungen der Photolumineszenzmaxima sind deutlich in Abb. 4.9 zu erkennen. Die asymmetrischen Photolumineszenzbanden zeigen bei tiefen Temperaturen eine steile Kantenbildung an der hochenergetischen Seite, die niederenergetische Seite fällt dagegen flach ab (s. unten). Die Intensitäten der Emissionsmaxima steigen proportional mit Abnahme der Temperatur (aufgrund Normierung nicht in Konturkarte ersichtlich). Diese Effekte entwickelten sich hauptsächlich zwischen $\sim 100 - 240$ K.

Derartige Veränderungen der Photolumineszenz wurden bei allen gefrorenen Nanoröhrendispersionen beobachtet und sind unabhängig vom Additiv (Tensid, Polymer) und Röhrenaugangsmaterial (HiPco, PLV, usw.). Des weiteren waren die Effekte bei mehrmaligem Abkühlen- und Aufwärmen der gefrorenen Dispersion reversibel.

Die elektronischen Energieverschiebungen verschiedener (n,m)-Nanoröhren sind in Abb. 4.10 dargestellt. Die dazugehörigen Daten sind im Tabellenanhang aufgelistet.

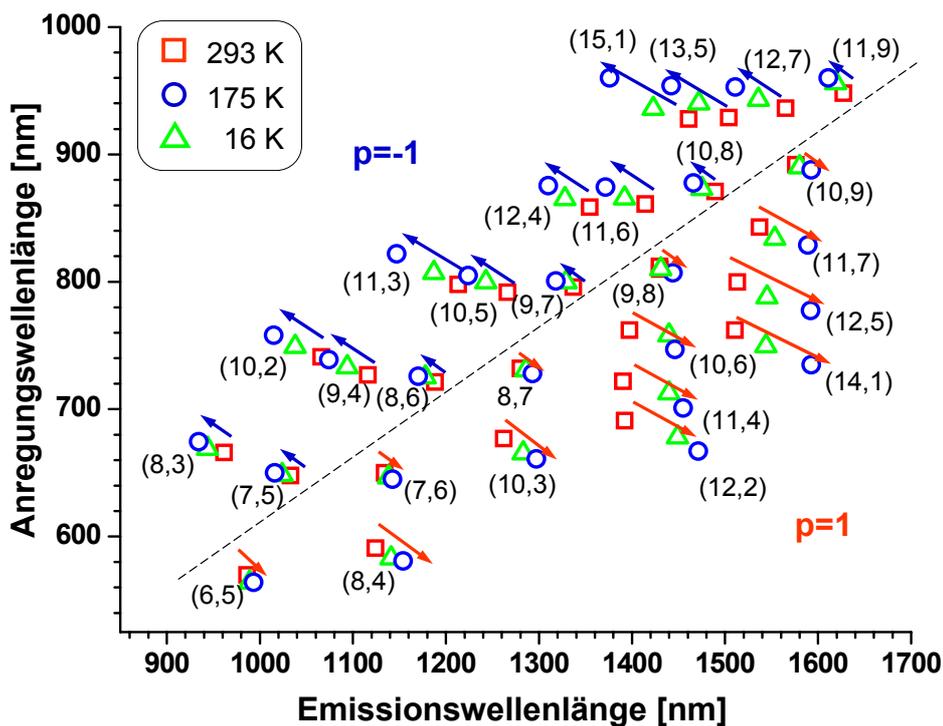


Abb. 4.10 (n,m)-spezifische Verschiebungen der Photolumineszenz während der Einfrier- und Abkühlphase bei 293 K, 175 K sowie 16 K ermittelt aus den jeweiligen Photolumineszenzkarten. Die energetischen Verschiebungen (s. Pfeile) sind für die beiden Nanoröhrenfamilien mit $p=1$ und $p=-1$ gegenläufig.

4 Ergebnisse und Diskussion

Die Energieverschiebungen der Kohlenstoffnanoröhren sind von ihrer Struktur (bzw. von $n-m=3q+p$) abhängig. Deutlich ist auch eine Familienabhängigkeit nach $p=1$ bzw. $p=-1$. Während die Nanoröhren mit $p=1$ bei Abkühlung eine Energiereduktion im Übergang $E_{c1 \rightarrow v1}^S$ und eine Energieerhöhung in $E_{c2 \rightarrow v2}^S$ erfahren, so ist es für die andere Gruppe ($p=-1$) exakt gegenläufig. Je größer der helikale Winkel Θ der Röhre wird, desto kleiner werden diese elektronischen Verschiebungen. Der diametrale Trend der Energieverschiebung ist bei Röhren nahe einer $(n,0)$ „zick-zack“-Röhre am besten zu beobachten. Bei solchen Röhren sind die Verschiebungen am größten.

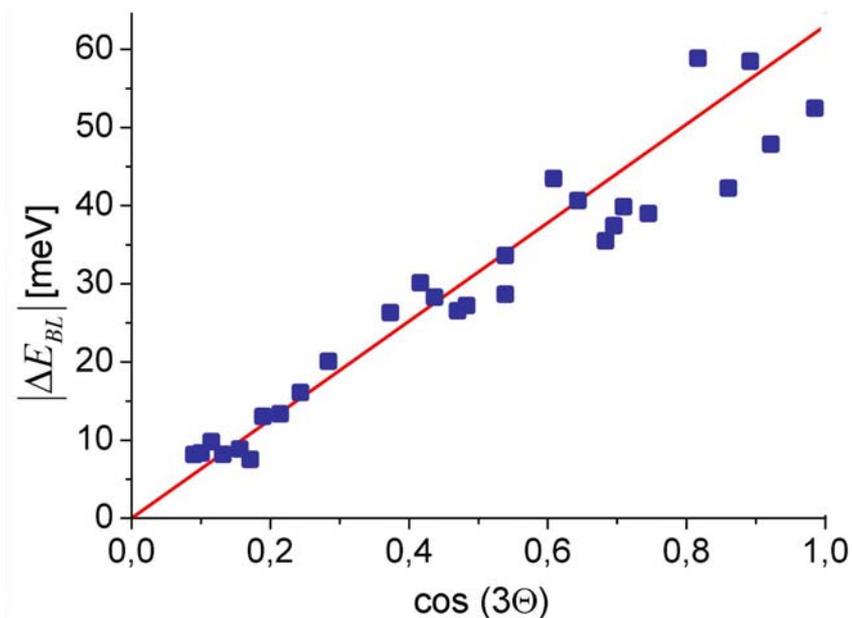


Abb. 4.11 Gemessene Energieverschiebungen der Photolumineszenzenergie (E_{BL})^a als Funktion des helikalen Winkels Θ (beim Abkühlen von 293 K auf 16 K).

Die beobachtete Proportionalität der Verschiebung der Bandlückenenergie (ΔE_{BL}) zum Kosinus des helikalen Winkels (s. Abb. 4.11) stimmt mit *Tight-Binding*-Modellen überein (siehe Kapitel 2.1.3).

Die gemessenen maximalen Energieverschiebungen betragen $\Delta E_{BL} \approx -60$ meV. Laut Theorie entspricht dies einer uniaxialen Kompression von ca. 0,5 %^{22 26}. Nimmt man für Nanoröhren bei dieser Belastung innerhalb des Elastizitätsbereichs ein Elastizitätsmodul von $E_{\text{Nanoröhre}} \approx 1 \text{ TPa}$ ^{12 157 158} an, so erhält man eine mechanische

^a mit einem ermittelten Fehler von 0,1%.

Belastung von ~ 5 GPa, die einer axialen Kompression entspricht. Die größte beobachtete Energieverschiebung entspricht somit ca. 12 meV/GPa.

Die beobachteten reversiblen Änderungen sowie die schmalen Photolumineszenzmaxima lassen folgende Schlussfolgerungen zu: die Eis-Tensid(-Polymer)-Matrix bildet eine mechanisch stabile Verbindung mit der Nanoröhre und erzeugt eine isotrope Umgebung (entsprechend gibt es gleiche Verschiebungen für verschiedene einzelne Nanoröhren mit dem gleichen helikalen Index). Die amorphe Eisstruktur zeigt offensichtlich ein elastisches, thermomechanisches Verhalten. Die lange, dünne Zylinderstruktur der Kohlenstoffnanoröhren erlaubt eine Vernachlässigung der Röhrenenden, d.h. die mechanische Belastung entspricht einer axialen Spannung entlang der Röhre. Diese axiale Spannung entsteht aufgrund der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Eis und Nanoröhre. Das Experiment zeigt, dass die Kompression des Gesamtsystems einen geringeren Einfluss auf die Röhre hat¹⁵⁴ als (lokal betrachtet) die Dehnung der Röhre entlang der fortdrängenden Matrix. Stellt man sich vereinfacht die Nanoröhren als nahtlos eingebettete Zylinderstrukturen in einer Eismatrix vor, so kann die axiale Dehnung ε in Abhängigkeit des linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten α der Eismatrix sowie der Nanoröhre¹⁵⁴ formiert

$$\varepsilon \approx (\alpha_{Matrix} - \alpha_{Nanoröhre}) \Delta T \quad \text{F 4.2}$$

Es werden in dieser modellhaften Vorstellung etwaige Schichten zwischen Tensid (Additiv), den Nanoröhren und der Eismatrix vernachlässigt. Die durch eine Temperaturänderung ΔT induzierte axiale Spannung σ_{axial} auf die Nanoröhre wird dann zu

$$\sigma_{axial} \approx (\alpha_{Matrix} - \alpha_{Nanoröhre}) \Delta T E_{Nanoröhre}, \quad \text{F 4.3}$$

wobei E dem axialen Elastizitätsmodul einer Nanoröhre entspricht. Die Eismatrix verursacht ebenso eine Zugkomponente σ_{rad} normal (radial) zur Zylinderachse, welche dem Elastizitätsmodul der Matrix entspricht

$$\sigma_{rad} \approx (\alpha_{Matrix} - \alpha_{Nanoröhre}) \Delta T E_{Matrix} \quad \text{F 4.4}$$

4 Ergebnisse und Diskussion

Da das Elastizitätsmodul E der Kohlenstoffnanoröhren um zwei Größenordnungen größer ist als das der Eismatrix ($E_{\text{Matrix}} \leq 10 \text{ GPa}$)¹⁵⁹, kann die radiale Komponente vernachlässigt werden. Da $\alpha_{\text{Matrix}} > \alpha_{\text{Nanoröhre}}$ ist, hängen die Verschiebungen der Photolumineszenz-Übergangsenergien hauptsächlich vom linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten α der umgebenden Eismatrix (s. Abb. 4.12)

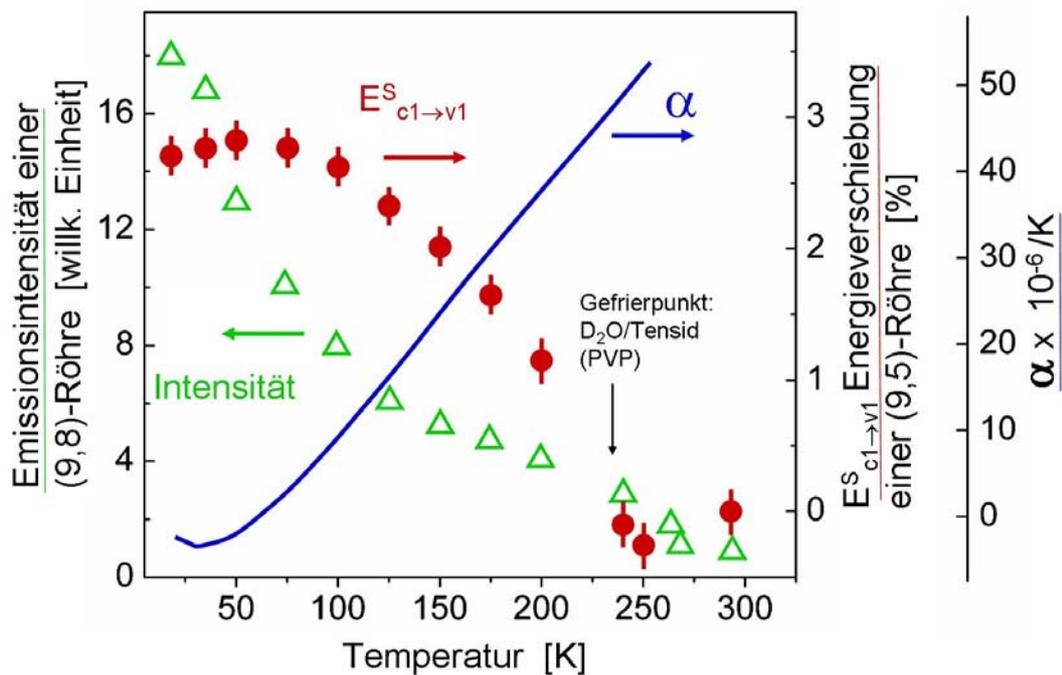


Abb. 4.12 Temperaturabhängigkeit der relativen Photolumineszenzintensität am Beispiel einer (9,8)-Kohlenstoffnanoröhre (grüne Dreiecke) sowie der Energieverschiebung $E_{c1 \rightarrow v1}^S$ einer (9,5)-Kohlenstoffnanoröhre (rote Kreise). Zum Vergleich der lineare Wärmeausdehnungskoeffizient α (blaue Linie) von polykristallinem Eis und Wasser¹⁵⁹.

Geht man davon aus, dass der lineare Wärmeausdehnungskoeffizient α von polykristallinem Eis dem der amorphen Tensid-Additiv-Eismatrix entspricht, so ist ein direkter Vergleich mit der relativen Photolumineszenzintensität sowie der Energieverschiebungen in $E_{c1 \rightarrow v1}^S$ möglich. Da ab einer Temperatur von $\sim 240 \text{ K}$ die Suspension zu Eis gefriert, werden unterhalb dieser Temperatur die oben genannten Effekte auftreten.

Während der temperaturabhängige lineare Wärmeausdehnungskoeffizient α bei Abkühlung sinkt, steigt die relative Photolumineszenzintensität monoton an. In Abb. 4.12 nehmen die Energieverschiebungen in $E_{c1 \rightarrow v1}^S$ proportional zu α zu. Ab einer Temperatur von < 50 K wird der lineare Wärmeausdehnungskoeffizient α des Eises negativ, was in dieser Temperaturregion entsprechend in einer Umkehrung der Energieverschiebung zu erkennen ist ($\alpha_{\text{polykristal. Eis}} = -5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bei 25 K^{154}). Die gesamte lineare Kontraktion der Eismatrix beträgt bei einer Temperaturniedrigung von 250 K zu 16 K ca. $0,5 \%$. Dies ist wiederum in guter Übereinstimmung mit den vorhergesagten Energieverschiebungen gemäß axialer Belastung^{22 23}.

Der Anstieg der Photolumineszenzintensität bei Abkühlung des Gesamtsystems ist abhängig von der Kohlenstoffnanoröhrenstruktur. Je geringer die spektralen Verschiebungen der Photolumineszenzmaxima sind, desto stärker lumineszieren diese Röhren bei sinkender Temperatur. Röhren mit $(n-m)=1$ zeigen somit die größten Intensitätsunterschiede. Die grössten Intensitätszunahmen der Photolumineszenz sind im allgemeinen zwischen Gefrierpunkt und 100 K zu beobachten. Unterhalb dieser Temperatur ist die weitere Steigerung signifikant kleiner. Beispielsweise zeigt die (9,8)-Nanoröhre eine Steigerung der Lichtemissionsintensität um einen Faktor 10 (zwischen Gefrierpunkt und $\sim 100 \text{ K}$), ab 100 K bis $\sim 16 \text{ K}$ nur noch um den Faktor 2. Im Vergleich dazu steigt die Photolumineszenzintensität der (10,2)-Kohlenstoffnanoröhren nur um einen Faktor 2,5 bis $\sim 100 \text{ K}$ und ändert sich praktisch nicht mehr bei weiterem Abkühlen. Dieser Effekt ist ebenso vollständig reversibel, d.h. das abermalige Gefrieren und Auftauen bewirkt keine Veränderungen der Gesamtsuspension. Theoretische Berechnungen geben Anlass zur Spekulation, dass Kohlenstoffnanoröhren mit großen helikalen Winkeln einen höheren Emissionsquerschnitt besitzen als Röhren mit kleinem Winkel⁵¹. Verbesserte Quanteneffizienten über helikalitätsabhängige Exzitonenrelaxationseffekte beim Abkühlen bzw. bei der Spannung der Nanoröhren könnten auch eine Erklärung sein. Eine weitere noch zu klärende Frage ist der Ursprung der stark asymmetrischen Form der Photolumineszenzmaxima abgekühlter Nanoröhren¹⁶⁰.

4.1.5 Veränderung der Photolumineszenz von individualisierten Kohlenstoffnanoröhren unter hydrostatischem Druck

Die Anwendung von hydrostatischem Druck stellt eine weitere Möglichkeit dar um Kohlenstoffnanoröhren unter mechanische Spannung zu setzen bzw. zu deformieren. Mechanische und elektronische Eigenschaften unter Einfluss von hydrostatischem Druck wurden bereits in zahlreichen vorausgegangenen theoretischen und experimentellen Arbeiten studiert (s. Kap. 2.1.3) ¹⁶¹⁻¹⁶⁷. Deformationen oder gar das Kollabieren der Röhrenstruktur entlang ihres Querschnittes stand besonders im Fokus der bisherigen theoretischer Arbeiten ^{29 32-34 163-167}. Wie auch bei axialer Spannung, sind die vorhergesagten hydrostatischen Druckeffekte von der Struktur der jeweiligen (n,m)-Röhre abhängig. Spektroskopische Hochdruckexperimente an Kohlenstoffnanoröhren waren allerdings bisher meist nur an gebündelten Nanoröhren durchgeführt worden, da nur diese experimentell zugänglich waren ^{162 163 168-174}. Seitdem sich Ensemblemessungen an individualisierten Kohlenstoffnanoröhren in Dispersionen etabliert haben, sind erste Hochdruckexperimente an ihnen vorgenommen worden unter anderem auch als Teil dieser vorliegenden Arbeit ^{175 176}. Analog zum Fall axialer Spannung sagen *Tight-Binding*-Berechnungen signifikante Energieverschiebungen der Subbänder unter angelegtem Druck voraus. Diese Verschiebungen unterscheiden sich je nach helikalen Index in ihrem Vorzeichen, sowie in ihrer Auslenkung und sind generell abhängig von ihrer Nanorohr-Familiegruppierung p (s. Kap. 2.1.3). Analoge Vorhersage aus *Tight-Binding*-Rechnungen wurden bereits bei Messungen zur thermischen Kontraktionen von individualisierten Kohlenstoffnanoröhren in wässrigen Eismatrizes bestätigt (s. Kap 4.1.4) ^{177 178}. Daher konnte erwartet werden, dass die Druckexperimente an dispergierten Nanoröhren in guter Übereinstimmung mit *Tight-Binding*-Berechnungen sind. Allerdings schien zunächst das Gegenteil der Fall zu sein ¹⁷⁵.

Wu et al. beobachten in Absorptionmessungen an Nanoröhrendispersionen (Tensid: SDS) ein einheitliches Absenken der elektronischen $E_{v1 \leftrightarrow c1}^S$ und $E_{v2 \leftrightarrow c2}^S$ -Übergangsenergien nach Anlegen von zunehmendem hydrostatischem Druck auf die Lösung bis zu ~ 10 kbar ¹⁷⁶. Im Rahmen dieser Arbeit sollten die elektronischen Eigenschaften von individualisierten Kohlenstoffnanoröhren unter hydrostatischer Belastung (bis 10 kbar) mit Hilfe der zweidimensionalen

Photolumineszenzspektroskopie untersucht werden. Diese Spektroskopieart erlaubt neben einer zuverlässigen (n,m)-Zuordnung die Beobachtung spezifischer Energieverschiebungen der elektronischen Subbänder ($E_{v1 \leftrightarrow c1}^S$ und $E_{v2 \leftrightarrow c2}^S$) der jeweiligen Röhrensorte unabhängig von Bündeleffekten. Die Experimente wurden an unterschiedlichen wässrigen Tensiddispersionen unter Verwendung einer Diamantdruckzelle (s. Kap. 3.4) und dem Photolumineszenzmikroskop durchgeführt (s. Kap. 3.3)¹⁷⁹.

Abb. 4.13 zeigt typische Photolumineszenzkonturkarten von zwei verschiedenen HiPco-Tensidsuspensionen (1 Gew% SDBS bzw. Natriumcholat) in der Diamantdruckzelle etwa bei Atmosphärendruck sowie unter einem Druck von 5 bzw. 6 kbar.

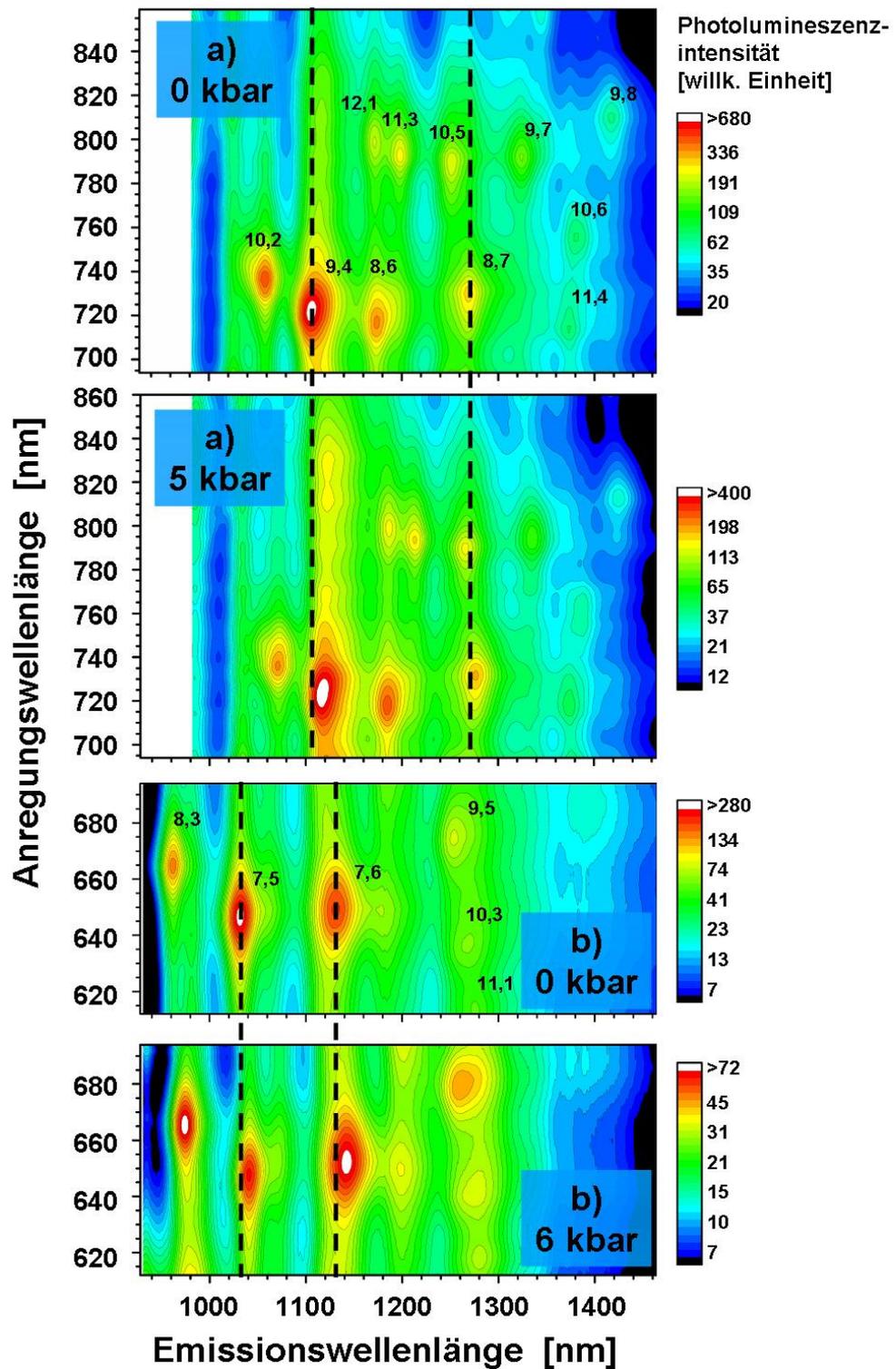


Abb. 4.13 Zweidimensionale Photolumineszenzkonturkarten einer HiPco-Tensidsuspension (a) 1 Gew.% SDBS/D₂O b) 1 Gew.% Natriumcholat/D₂O) in der Diamantdruckzelle vor ($\Delta p = 0$ kbar) und während Anlegen des Druckes (5 bzw. 6 kbar).

Die Verschiebungen der Photolumineszenzmaxima in den beiden oben gezeigten Photolumineszenzkonturkarten sind in Abb. 4.14 zur Verdeutlichung zusammengefasst.

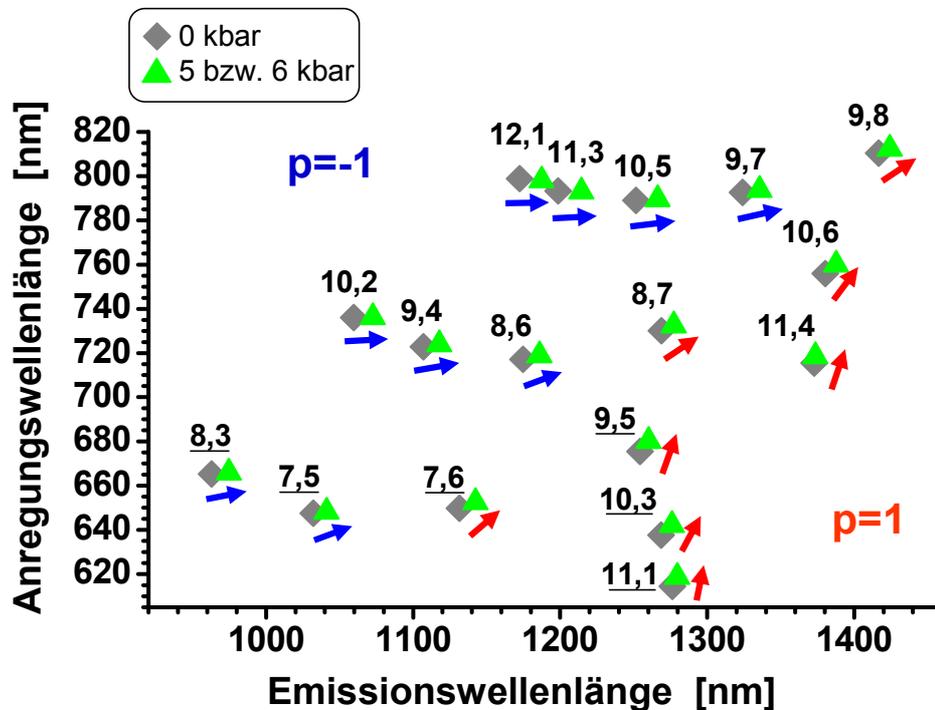


Abb. 4.14 Druckinduzierte Energieverschiebungen der $E_{v1 \leftrightarrow c1}$ (Emission) und $E_{v2 \leftrightarrow c2}$ (Anregung) elektronischen Übergänge aus Abb. 4.13 (HiPco-Tensidsuspension 1 Gew.% SDBS/D₂O und 1 Gew.% Natriumcholat/D₂O - unterstrichene Indizes) bei Atmosphärendruck ($\Delta p = 0$ kbar) und 5 bzw. 6 kbar.

Nachdem die Dispersionen unter Druck gesetzt wurden sind relativ kleine aber klar abgegrenzte Verschiebungen der Photolumineszenzmaxima zu erkennen, die von einem signifikanten Verlust der Photolumineszenzintensität begleitet werden. Diese Verschiebungen sind reversibel, wobei die Photolumineszenzintensitäten nach einer Kompression von ≥ 3 kbar und anschließender Dekomprimierung reduziert bleiben. Nach wiederholten Kompressions- und Dekompressionszyklen verbreitern sich die Photolumineszenzen irreversibel. Dies kann man mit einer druckinduzierten Störung der Mizellenstruktur sowie einer anschließenden irreversiblen Aggregation der Nanoröhren erklären. Im Vergleich dazu wurden bei Resonanz-Ramanmessungen an individualisierten Kohlenstoffnanoröhren in Tensidsuspensionen keine dramatischen

4 Ergebnisse und Diskussion

Veränderungen der Raman-Spektren (z.B. Atmungsmodenfrequenz) bis zu Drücken von 10 kbar festgestellt¹⁷⁵. Irreversible Effekte werden in Ramanspektren erst ab äußeren Drücken von ca. 30 kbar beobachtet. Photolumineszenzemissionen von individualisierten Kohlenstoffnanoröhren reagieren also empfindlicher auf äußerliche Veränderungen. Die Verschiebungen der Emissionswellenlängen verschiedener (n,m)-Röhren werden als Funktion des Druckes in Abb. 4.15 dargestellt.

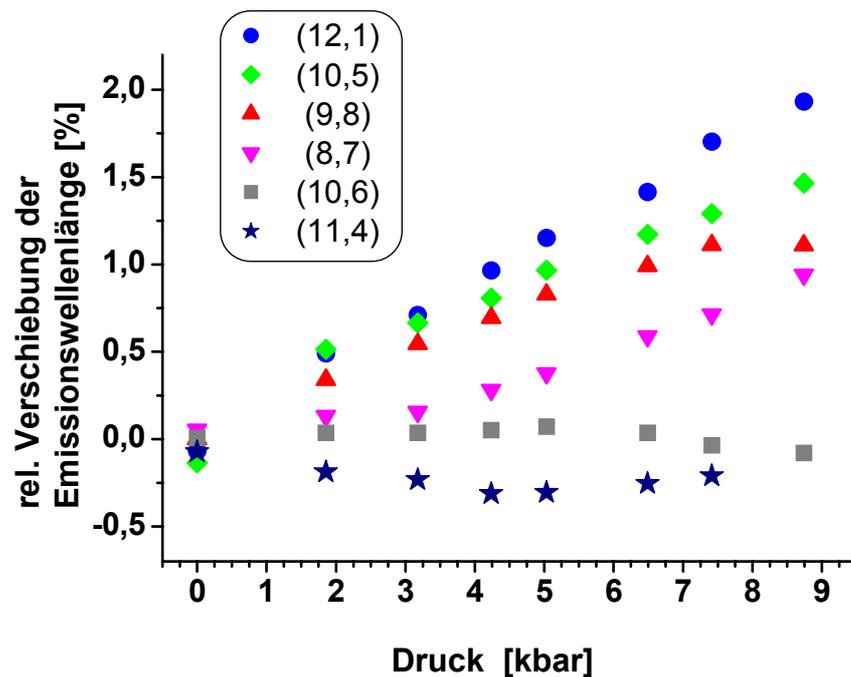


Abb. 4.15 Veränderungen der Emissionswellenlänge (in %) für verschiedene (n,m)-Nanoröhren (HiPco, 1%Gew. Natriumcholat) während eines Kompressionsversuches, bei dem der Druck schrittweise erhöht wurde. Die Datenpunkte bei Atmosphärendruck ($\Delta p = 0$ kbar) sind nach der Dekompression der Druckzelle nahezu bei Atmosphärendruck gemessen worden.

Diese Abweichungen waren von einer Probe zur nächsten unterschiedlich. Dies lässt vermuten, dass komplexe Druckeffekte auf die Mizellenstruktur der Nanoröhren wirken (s. unten). Die spektralen Verschiebungen verlaufen bis ~ 5 kbar linear mit dem Druck wie es für relativ kleine mechanische Spannungen erwartet wird. Ab ~ 5 kbar zeigen sich Abweichungen vom linearen Verlauf. Die Druckkoeffizienten $dE_{v1 \leftrightarrow c1}/dP$ und $dE_{v2 \leftrightarrow c2}/dP$ sind daher nur im Druckbereich bis ~ 5 kbar experimentell gut ermittelbar.

Diese Koeffizienten sind als Funktion vom Röhrendurchmesser d_t , dem helikalen Winkel Θ und der Familienzugehörigkeit p in Abb. 4.16 aufgetragen.

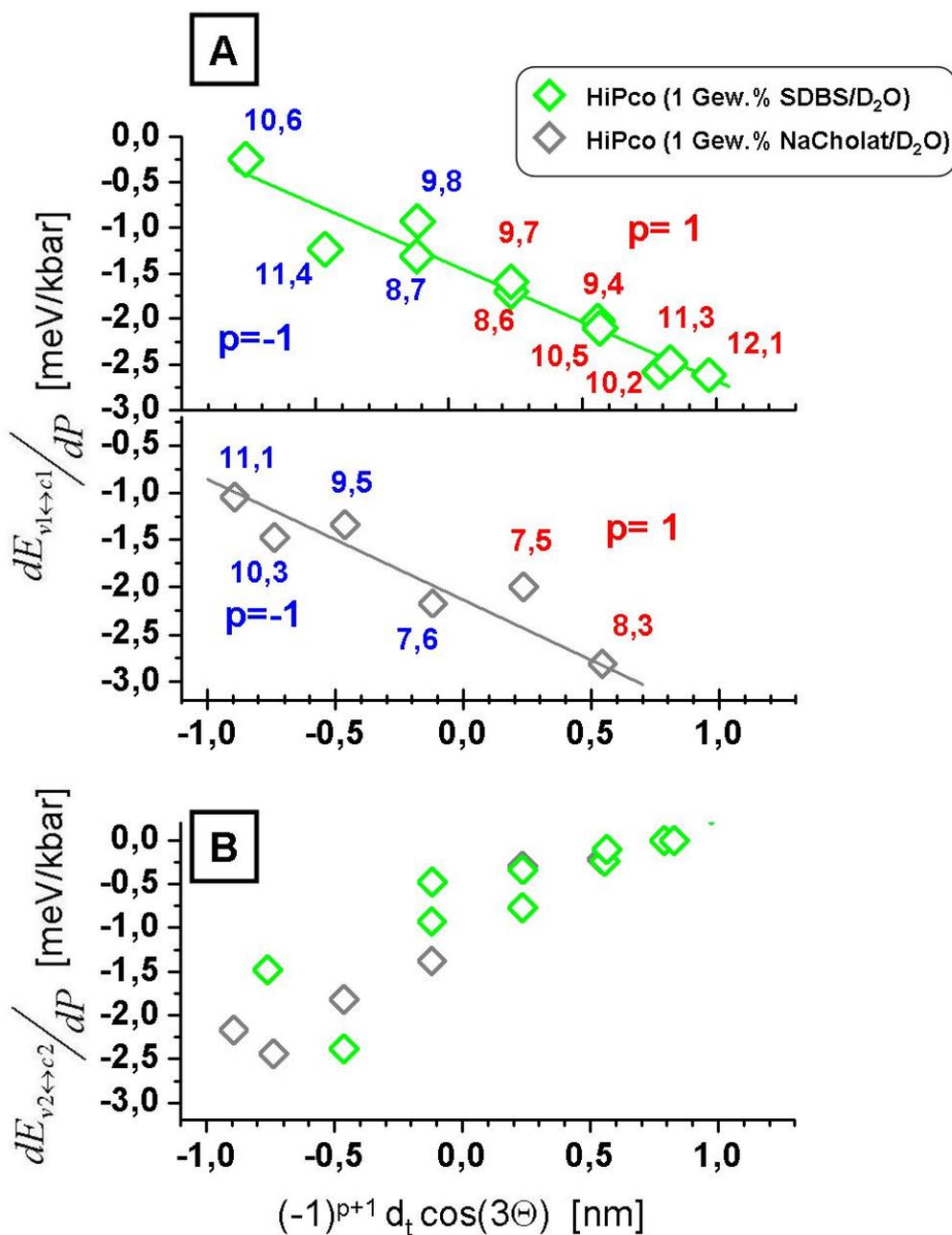


Abb. 4.16 Druckkoeffizienten der experimentell ermittelten Photolumineszenzenergien $E_{v1 \leftrightarrow c1}$ (A) und Anregungsenergien $E_{v2 \leftrightarrow c2}$ (B) dispergierter (n,m)-Nanoröhren in Abhängigkeit vom Röhrendurchmesser d_t , dem helikalen Winkel Θ und dem Parameter p .

4 Ergebnisse und Diskussion

Nach *Tight-Binding*-Berechnungen kann die Druckabhängigkeit der $E_{v1 \leftrightarrow c1}$ -Emission in vereinfachter Form wie folgt beschrieben werden:

$$\frac{dE_{v1 \leftrightarrow c1}}{dP} = A - B \cdot (-1)^{\gamma+1} \cdot d_t \cdot \cos(3\Theta) \quad \text{F 4.5}$$

Die Koeffizienten A und B enthalten charakteristische geometrische und mechanische Parameter von Kohlenstoffnanoröhren (Elastizitätsmodul und Poisson-Verhältnis). γ entspricht dem Überlappintegral (s. Kap. 2.1.3).

Nach Capaz et al. entspricht $A \cong 0,2 \text{ meV/kbar}$ und $B \cong 0,8 \text{ meV/(kbar*nm)}$ ¹³⁷. Die experimentellen Daten für die Energien $E_{v1 \leftrightarrow c1}$ folgen gut der Abhängigkeit der obigen Gleichung (F 4.5). Der Steigungskoeffizient mit $1,3 \pm 0,2 \text{ meV/(kbar*nm)}$, welcher aus mehreren Druckmessungen ermittelt wurde, ist in guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten für B.

Das Experiment zeigt weiterhin, dass der Koeffizient $E_{v2 \leftrightarrow c2}/dP$ eine ähnliche Abhängigkeit nach $dE_{v1 \leftrightarrow c1}/dP = A - B \cdot (-1)^{p+1} \cdot d_t \cdot \cos(3\Theta)$ aufweist, dies aber mit umgekehrtem Steigungsvorzeichen (s. Abb. 4.16B)

$$\frac{dE_{v2 \leftrightarrow c2}}{dP} \approx - \frac{dE_{v1 \leftrightarrow c1}}{dP} \quad \text{F 4.6}$$

Dies stimmt zwar insgesamt recht gut mit den theoretischen Berechnungen²⁹ (Kap. 2.1.3) für elektronische Übergänge von Kohlenstoffnanoröhren unter hydrostatischem Druck überein. Im klaren Gegenteil zu *Tight-Binding*-Berechnungen zeigen aber die Druckkoeffizienten eine signifikante negative Komponente A. Sie variiert moderat von einer Probe zur nächsten. Für SDBS- bzw. Natriumcholat-Suspensionen entspricht $A \cong -1,5 \text{ bis } 2,2 \text{ meV/kbar}$ (bei einer einheitlichen Rotverschiebung der Photolumineszenzmaxima $E_{v1 \leftrightarrow c1}$ und $E_{v2 \leftrightarrow c2}$).

Druckexperimente an Kohlenstoffnanoröhren dispergiert mit SDS-Tensiden stellen einen besonderen Fall dar. Bei der Kompression einer HiPco-Suspension (1 Gew.% SDS) wurden vergleichsweise große druckabhängige Rot-Verschiebungen

der Photolumineszenzmaxima (~ 6 meV/kbar in $E_{V1 \leftrightarrow c1}$ und $E_{V2 \leftrightarrow c2}$) beobachtet (Abb. 4.17).

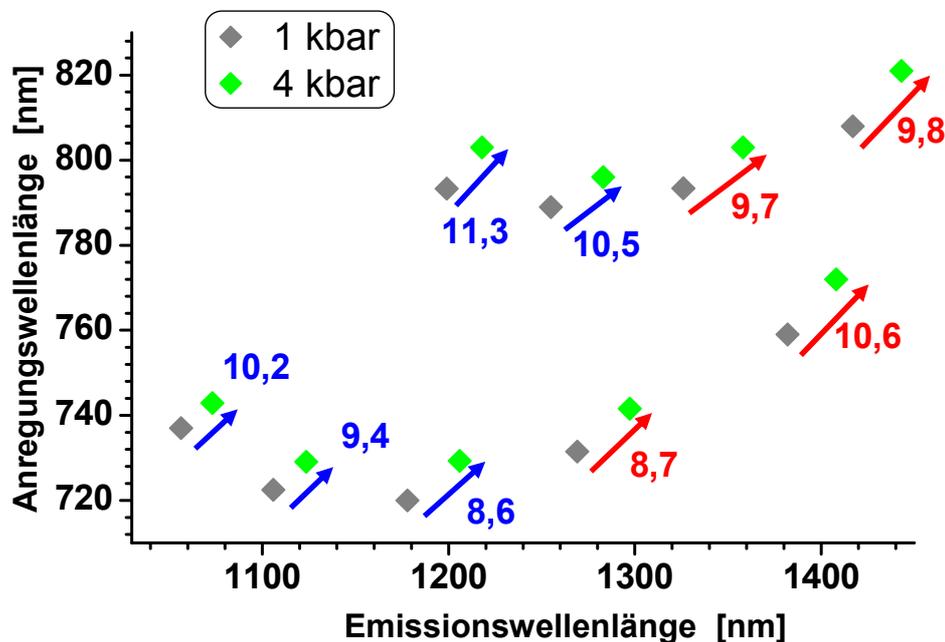


Abb. 4.17 Verschiebungen der Photolumineszenzmaxima einer HiPco-Suspension (1 Gew.% SDS/D₂O) unter hydrostatischem Druck

Die beobachteten Photolumineszenzverschiebungen erlauben den Rückschluss, dass es sich um zwei unabhängige Druckeffekte handelt. Einerseits werden die von *Tight-Binding*-Approximationen erwarteten Spannungseffekte auf die geometrische und somit auf die elektronische Struktur experimentell bestätigt. Andererseits legen die Messungen die Vermutung nahe, dass die Wasser-Tensid-Umgebung der Röhren empfindlich auf Druck reagiert. In erster Näherung kann dieser zweite Effekt durch Änderungen externer dielektrischer Abschirmung von Nanoröhren erklärt werden. Die Dichte der Suspension und somit die dielektrische Konstante ϵ_D wird unter Druck erhöht, was eine Rotverschiebung der Übergangsenergien bewirkt (s. Kap. 2.1.5).

Diese beobachteten großen Rotverschiebungen der optischen Übergänge wässriger SDS-Suspensionen stimmen qualitativ gut mit Absorptionmessungen von Wu et al.¹⁷⁶ überein. Aufgrund der großen Verschiebungen im Falle der SDS-Suspension konnten die spannungsabhängige Effekte praktisch nicht aufgelöst werden. Man könnte spekulieren, dass SDS-Mizellen viel labiler unter Druck sind als SDS- oder

4 Ergebnisse und Diskussion

Natriumcholatmizellen. Aufgrund der Labilität besteht die Möglichkeit, dass Wassermoleküle zu den Nanoröhren durchdringen können. Dies würde die dielektrische Umgebungskonstante ϵ_D der Kohlenstoffnanoröhren signifikant erhöhen.

Die beobachteten qualitativen Unterschiede zwischen dem Verhalten von SDS Suspensionen einerseits und SDBS + Natriumcholat andererseits zeigen die Komplexität der Druckwirkung auf die Nanoröhrenumgebung bzw. Mizellenstruktur. Irreversible Veränderungen der Photolumineszenz nach einigen Kompressions-Rekompressionszyklen verdeutlichen dies ebenso (Abb. 4.18). Die beobachtete starke Abnahme der Photolumineszenzintensität, die Verbreiterung der Photolumineszenzmaxima sowie die Rotverschiebungen sind vermutlich auf eine Zerstörung der Mizellenstruktur und einer darauf folgenden Aggregation der Nanoröhren zurückzuführen.

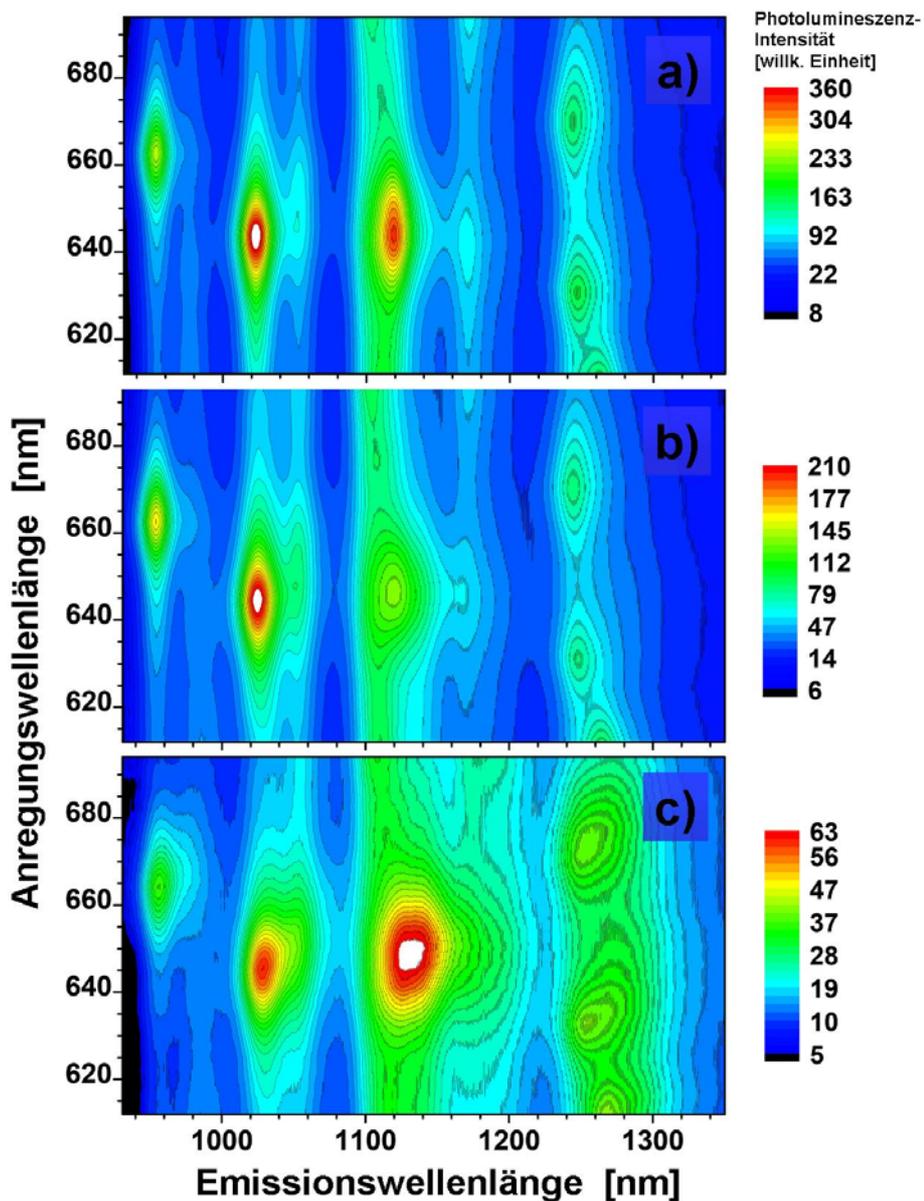


Abb. 4.18 Konturkarten zur Verdeutlichung der irreversiblen Veränderungen der Photolumineszenz dispergierter Kohlenstoffnanoröhren (HiPco in 1 Gew%. SDS/D₂O) nach einigen Kompressions-Rekompressionszyklen im Niederdruckbereich (max. ~10kbar) a) Photolumineszenz der Kohlenstoffnanoröhrensuspension vor dem Kompressionsversuch, b) nach einer Kompression von ~ 9 kbar (entspannt) c) nach einer zweiten Kompression von ~ 10 kbar (entspannt).

In wässrigen Tensidsuspensionen werden die reinen hydrostatischen Druckeffekte auf die Röhrenstruktur (und somit auf ihre elektronischen Eigenschaften) immer überlagert

4 Ergebnisse und Diskussion

von Auswirkungen der steigenden dielektrischen Wechselwirkungen durch Veränderungen der Tensidumgebung. Letztere Effekte sind hinsichtlich der Größenordnung durchaus mit den Spannungsverschiebungen vergleichbar, was eine Dekonvolution erschwert.

4.2 Separation und Charakterisierung von Kohlenstoffnanoröhren in wässrigen Tensidlösungen

Bis heute entstehen bei allen Synthesemethoden, die zur Darstellung von Kohlenstoffnanoröhrenmaterialien verwendet werden, Gemische aus Röhren verschiedener Helizität und Durchmessern aber auch variierenden Längenverteilung. Prozesse zur Weiterverarbeitung, wie die häufig verwendete Ultraschallbehandlung zur Individualisierung von Röhren, kürzen diese ebenso zu einer Mischung mit sehr breiter Längenverteilung.

Es ist erstrebenswert, reine Kohlenstoffnanoröhrenmaterialien bzw. -fraktionen mit Röhren separiert nach ihrem Durchmesser und Helizität und somit mit gleichen elektronischen Eigenschaften zu erhalten. Längensortierte Proben sind für weitere spezifische Anwendungen (Materialwissenschaft, Dielektrophorese) von großem Interesse.

Diverse Längenseparationmethoden sind für dispergierte Röhren bereits in der Literatur bekannt. Zu diesen zählen Elektrophoresemethoden (kapillar^{180 181} und Gel^{182 183}), Flüssig-Flüssigphasen Extraktion¹⁸⁴ sowie Größenausschlusschromatographie^{183 185 186 187 188 189}. Gelelektrophorese- und Ausschlusschromatographieversuche mit ultraschallbehandelten Röhrenlösungen lieferten in der Literatur sowohl längenseparierte als auch nach Durchmesser getrennte Proben¹⁸³, d.h. es zeigte sich eine Anreicherung von Kohlenstoffnanoröhren mit größerem Durchmesser in Fraktionen mit kurzen Röhrenstücken. Fraktionen, die lange Röhren enthielten waren hingegen mit Röhren mit kleineren Durchmesseranteilen angereichert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde deshalb dieser ultraschallinduzierte Schneidprozess und sein Mechanismus näher betrachtet. Neben den theoretischen Grundlagen des Ultraschallschneidens werden im Folgenden Experimente zur Längenseparationen mit Hilfe einer Ausschlusschromatographiemethode mit ultraschallbehandelten Tensidlösungen vorgestellt. Röhrenlängenverteilungen der einzelnen Fraktionen wurden ebenso mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie bestimmt. Absorptions- und Photolumineszenzmessungen unterstützten den Versuch, den Einfluss des Ultraschalls im Schneidprozess systematisch zu verstehen.

4 Ergebnisse und Diskussion

Nachdem dieser Mechanismus theoretisch näher verstanden wurde, ist dieser Prozess optimiert worden, um experimentell die kürzesten Nanoröhren, die mit dieser Methode möglich sind, darzustellen und somit die Grenze des Schneideprozesses zu erkunden.

4.2.1 Ultraschallbehandlung von Kohlenstoffnanoröhren: der Schneideprozeß

Die wohl bekannteste und am häufigsten angewendete Methode um Nanoröhren zu individualisieren ist das Behandeln von Dispersionen mit Hilfe intensiven Ultraschalls (siehe Abschnitt 2.2.3). Diese Prozedur ist mit dem Phänomen der Kavitation (lat. cavitare „aushöhlen“)¹⁹⁰ verbunden. Die Kavitation beruht auf Entstehen (lokale Verdampfung) und Kollabieren von Gasblasen in der Flüssigkeit. Seit Entdeckung im Jahre 1917 durch Lord Rayleigh ist die Dynamik dieser Kavitationsblasen ausführlich in der Literatur untersucht worden¹⁹¹. Das auf der Kavitation basierende Schneiden von Molekülketten, die in solchen Flüssigkeiten dispergiert vorliegen, ist in der Polymerforschung etabliert worden^{198 199} und wird im Folgenden mit dem ultraschallinduzierten Schneideprozeß von Kohlenstoffnanoröhren während der Ultraschallbehandlung verglichen.

4.2.1.1 Die Kavitation

Das primäre oszillierende Ultraschall-Feld bildet in der Flüssigkeit Ultraschallwellen mit positiven und negativen Druckperioden. Meist sind in Flüssigkeiten größere Mengen Luft gelöst, oder als nicht sichtbare Bläschen suspendiert ($\varnothing < 0,1$ mm). In der Sogphase koagulieren sie unter dem Einfluss des Strahlungsdruckes und steigen sichtbar auf (Gaskavitation). Nur bei völlig entgasten und gereinigten Flüssigkeiten füllen sich die aufreissenden Hohlräume ausschließlich mit Dampf des Lösungsmittels (Dampfkavitation). Die Anwesenheit von Nukleationskeimen (Bsp.: Verunreinigungen, Oberflächen) erleichtert die Entstehung von Kavitationsblasen. Nach der Bildung einer Kavitationsblase ergibt sich aufgrund des akustischen Druckes eine explosive Wachstumsphase. Erreicht die Blase eine kritische Größe folgt der Wachstumsphase ein implosiver Kollaps. Dieser Kollaps ist relativ zur Wachstumsphase ein schnellerer Prozeß. Abb. 4.19 zeigt die Bildungs-, Wachstums- und Kollapsphase einer Kavitationsblase als Funktion der Zeit.

Nach der Implosion ist der Inhalt der Blase adiabatisch erhitzt, d.h. es entsteht ein lokaler kurzlebiger *Hotspot* in der Flüssigkeit. Abhängig von den spezifischen Konditionen ergibt sich eine Wellenfront mit einer relativen Wellenfrontgeschwindigkeit von > 2000 m/s sowie eine lokale *Hotspot*stelle mit Drücken und Temperaturen bis zu 200 bar und 5000 K.

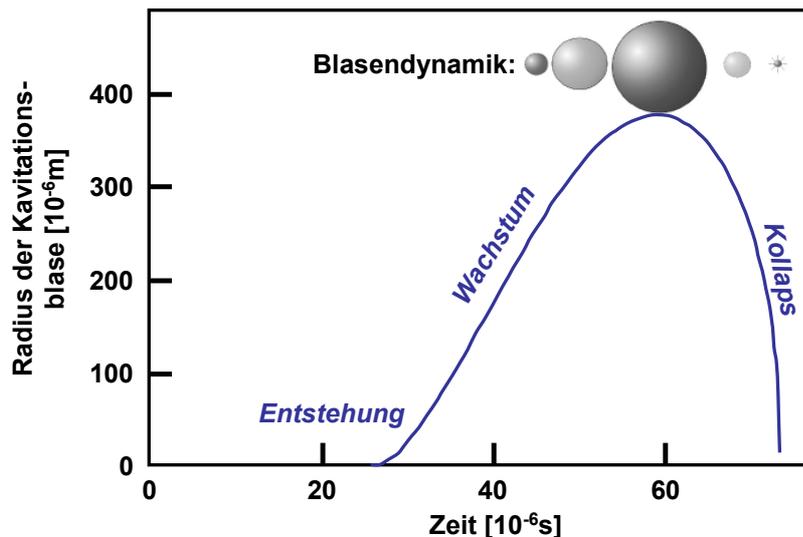


Abb. 4.19 Zeitliche Entwicklung einer Kavitationsblase aufgezeigt an ihrem Radius (Ref. 203).

Die durch die Implosionen erzeugten Druckwellen (Longitudinalwellen), die in der mikroskopisch nächsten Nachbarschaft Beschleunigungskräfte auslösen, übertreffen die Geschwindigkeiten der primären (einlaufenden) Ultraschall-Wellenfronten um den Faktor 1000. Aufgrund der extremen Temperaturbedingungen in der Blase sowie als Folge der resultierenden Druckwelle (mit Geschwindigkeiten von $10^6 - 10^9 \text{ s}^{-1}$)^{191 192} entstehen außerhalb der Blase Radikale.

4.2.1.2 Modelle zum Schneiden des Kohlenstoffnanoröhrenmaterials

Das bisher erwähnte ultraschallinduzierte Schneiden von Kohlenstoffnanoröhren in kurze Stücke¹⁰⁴ erfolgt in Kombination mit Säuren¹⁹³, diversen Additiven wie Diamant, Polymeren oder DNA^{194 195 196} sowie Ozon¹⁹⁷.

Die Schneidekinetik hängt stark von der Größe und Form der Röhrenmaterialien ab. Nanoröhren in Suspension enthalten sowohl Bündel, bereits individualisierte

Nanoröhren als auch Ruß- und Katalysatorpartikel. Diese Mischung von verschiedenen Materialien kann in diversen denkbaren Szenarien mit dem Ultraschall wechselwirken. Dabei kann von folgendem Bild ausgegangen werden: durch die Ultraschallbehandlung wird zunächst das Feststoffbündel individualisiert und die so entstandenen vereinzelt Röhren werden daraufhin nach und nach gekürzt.

Das zuerst anteilmäßig dominierende Bündelgeflecht ist wegen seiner Größe relativ träge oder wird sogar durch die Umgebung fixiert. Kavitationsblasen entstehen willkürlich im Feststoffgeflecht. Material, welches sich im Zentrum eines *Hotspots* aufhält (Abb. 4.20-1), wird bei den vorherrschenden Bedingungen thermisch/chemisch angegriffen, d.h. Nanoröhrenbündel werden aufgeschlossen, Partikel herausgesprengt und es werden Defektstellen entlang des Röhrengitters erzeugt. Letztere könnten sensible Bereiche für weitere sonochemische Prozesse bilden.

Nach weiterer Ultraschallbehandlungszeit wächst der Anteil an individualisierten Nanoröhren an. Vereinzelt Nanoröhren und kleinere Nanoröhrenbündel mit einer geschätzten Länge von $> 100 \mu\text{m}$ verhalten sich träge im Vergleich zu schnellen Prozessen wie der Kavitation, in welcher eine Blasenwachstumsphase innerhalb $\sim 30 \mu\text{s}$ auftritt. Ein Massentransport der Röhren ist somit auf dieser Zeitskala in der Flüssigphase vernachlässigbar. Die Wellenfront kann aber durchaus die Röhre verbiegen (Abb. 4.20-2) und diese sogar physikalisch spalten. Einer verbreiteten Vorstellung nach kann aber auch ein sonochemischer Schneidprozess an den mechanisch gebogenen Stellen ansetzen, da diese nun sensibler auf chemische Prozesse reagieren.

Die nunmehr individualisierten und vorgekürzten Nanoröhren können jetzt leichter der fluiden Strömung im Bereich eines Kavitationszentrums folgen. Während der Wachstumsphase der Blase richten sich dabei die Zylinderstrukturen senkrecht zum Zentrum aus (Abb. 4.20-3). Bei der Implosion verursachen die fluiden Strömungsverhältnisse eine Zugspannung und darauf folgend ein mechanisches Zerreißen der Nanoröhre in ihrem Mittelpunkt. Dieses Modell wird im Abschnitt (4.2.1.3) näher diskutiert.

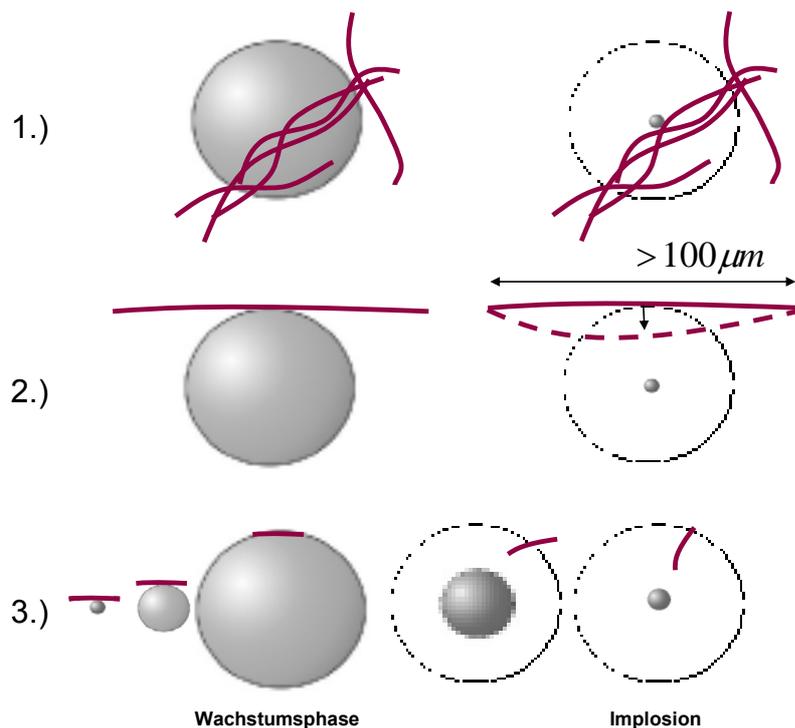


Abb. 4.20 Denkbare Szenarien zur Ultraschallbehandlung von Nanoröhrenmaterial:

- 1.) großes oder fixiertes Material in der Nähe eines *Hotspots* wird thermisch oder sonochemisch behandelt.
- 2.) lange Nanoröhrenmaterialien werden gebogen und stochastisch gebrochen.
- 3.) die Flüssigkeitsströmung richtet die Röhre zum Zentrum aus, die Zugspannung zerreißt die Röhre.

4.2.1.3 Längenabhängiger Schneideprozeß individualisierter Kohlenstoffnanoröhren

Das ultraschallinduzierte Schneidephänomen ist in der Polymerwissenschaft etabliert worden^{198 199}. Aufgrund der Kavitation entsteht eine Flüssigkeitswellenfront deren Fluggeschwindigkeit eine Reibung entlang der Polymerkette verursacht. Diese Reibung induziert eine Spannung, die zum effektiven Zerreißen des Makromoleküls im Molekülzentrum führt²⁰⁰. Dieses physikalische Schneidemodell wird im Folgenden für das ultraschallinduzierte Kürzen von Kohlenstoffnanoröhren übernommen und näher diskutiert.

Die Fluggeschwindigkeit $V(r)$ außerhalb der Kavitationsblase bzw. die Änderung der Fluggeschwindigkeit mit Abstand r vom Zentrum einer Blase $dV(r)/dr$ hängt von der Blasendynamik ab und kann mit Hilfe des Abstandes r zum Kavitationszentrum, dem Blasenradius R sowie der Druckwellengeschwindigkeit dR/dt berechnet werden:

4 Ergebnisse und Diskussion

$$V(r) = \frac{1}{r^2} R^2 \frac{dR}{dt} \quad \text{bzw.} \quad \frac{dV}{dr} = -2 \frac{R^2}{r^3} \frac{dR}{dt} \quad \text{F 4.7}$$

Die Blasendynamik wird durch die Rayleigh-Plesset-Gleichung beschrieben, in welche z.B. die Ultraschallfrequenz f , der Dampfdruck P_A des Lösungsmittels, die Materialeigenschaften der Flüssigkeit (Oberflächenspannung, Viskosität μ , Dichte) sowie der externe Druck eingehen¹⁹¹.

In Wasser nahe einer kollabierenden Blase und unter unseren Laborbedingungen ($f = 20$ kHz, $P_A = 10$ bar) entsteht nach Ref. 200 eine radiale Deformationsrate der umgebenden Flüssigkeit in der Größenordnung von

$$\frac{dV}{dr} \approx 10^9 \text{ 1/s} \quad \text{F 4.8}$$

Abb. 4.21 zeigt die Abhängigkeit der Flussgeschwindigkeit V von der Distanz r zum Kavitationszentrum (Gleichung F 4.7).

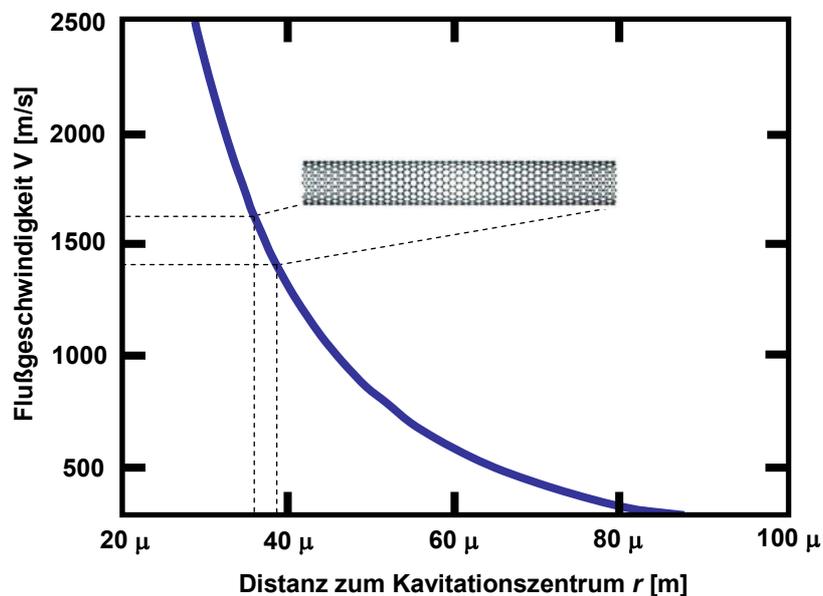


Abb. 4.21 Flussgeschwindigkeit V einer Flüssigkeit in Abhängigkeit von der Distanz r zum Kavitationszentrum. Ref. 200

Betrachtet man Nanoröhren als kleine Objekte im Vergleich zur Distanz zum Kavitationszentrum r , so kann man die Änderung der Flussgeschwindigkeit nahezu als konstant annehmen

$$\frac{dV}{dr} \approx konst.$$

F 4.9

Wird die Nanoröhre in einem vereinfachten makroskopischen Modell als starrer Zylinder angesehen, so kann man die Zugkraft F entlang einer Röhre mit Hilfe des Stoke'schen Gesetzes beschreiben¹⁹⁸. Hierbei strömt die Flüssigkeit entlang der Zylinderachse (siehe Abb. 4.22). Die Flussgeschwindigkeit V nimmt wie oben beschrieben linear in Richtung des Kavitationszentrums zu. Betrachtet man die relative Flussgeschwindigkeit V_{rel} (zwischen Objekt und Fluid) vom Mittelpunkt M der Röhre aus, so addieren sich die Geschwindigkeiten pro Fläche.

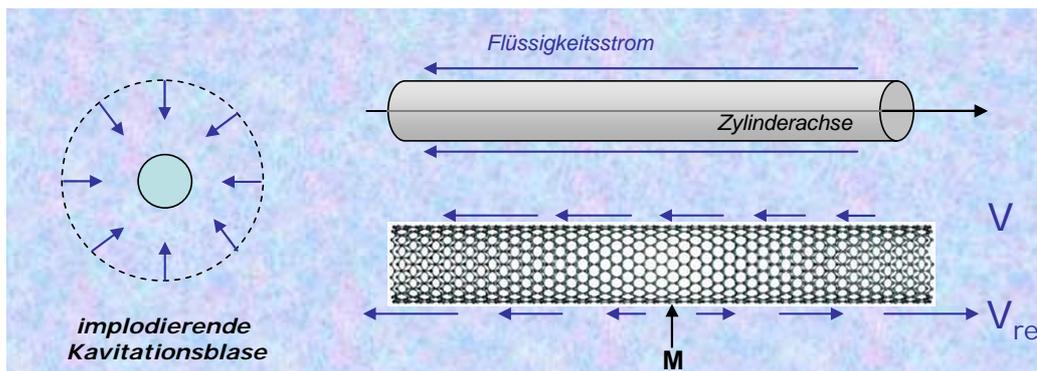


Abb. 4.22 Schematisch vereinfachtes Modell zur Zugkraftbildung entlang eines Nanoröhrenzylinders. Makroskopisch kann die Nanoröhre als zylindrischer Körper angesehen werden.

Durch den Flüssigkeitsstrom entsteht eine Reibung, welche unterschiedlich stark entlang der Röhroberfläche wirkt. Darauf folgend entstehen unterschiedlich seitlich wirkende Zugkräfte, welche sich im Zentrum der Röhre akkumulieren (Abb. 4.22). Ist diese aufaddierte Kraft F_M , die auf den Mittelpunkt (M) wirkt, größer bzw. gleich der Kraft F_{spalt} , die benötigt wird um eine Nanoröhre zu zerreißen, so werden die Kohlenstoffbindungen im Zentrum der Röhre durchtrennt

4 Ergebnisse und Diskussion

$$F_M \geq F_{spalt} \quad \text{F 4.10}$$

Basierend auf dem Stoke'schen Gesetz (makroskopisches Modell) wurde die Reibungskraft hergeleitet¹⁹⁸. Diese entsteht für einen starren zylindrischen Körper entlang der Zylinderachse²⁰⁰

$$F = 2\pi\mu LV_{rel} \left\{ \left[\log \frac{L}{d_t} - \frac{3}{2} + \log 2 - \left(1 - \frac{\pi^2}{12}\right) / \log \frac{L}{d_t} \right]^{-1} + O\left[\left(\frac{1}{\log L/d_t}\right)^4\right] \right\} \quad \text{F 4.11}$$

Mit der Zylinderlänge L , dem Zylinderdurchmesser d_t und μ der Viskosität des Lösungsmittels kann bei typischen Nanoröhrendimensionen ($L \sim 100 - 1000 \text{ nm}$, $d_t \sim 1 - 1,4 \text{ nm}$) die Gleichung vereinfacht werden (da der Ausdruck in der geschweiften Klammer in der Größenordnung von 1 liegt):

$$F \approx 2\pi\mu LV_{rel} \quad \text{F 4.12}$$

Die relative Strömungsgeschwindigkeit V_{rel} wird als Funktion der Distanz von Röhrenzentrum zum Röhrenende ausgedrückt. Die Kraft pro Längeneinheit x entlang der Röhre relativ zum Mittelpunkt ist dann gegeben durch

$$f(x) = 2\pi\mu \frac{dV}{dr} x \quad \text{F 4.13}$$

Die resultierende Zugkraft F_M im Röhrenmittelpunkt lautet dann nach einer Integration von $-L/2$ bis $L/2$

$$F_M = \frac{1}{2} \pi\mu \frac{dV}{dr} L^2 \quad \text{F 4.14}$$

Diese Gleichung stellt einen wichtigen Zusammenhang zwischen Röhrenlänge L und der Zugkraft F_M im Mittelpunkt der Röhre dar. Die Zugkraft nimmt hierbei quadratisch mit der Röhrenlänge L ab.

Experimentelle Daten (s. später) ergeben eine limitierende Nanoröhrenlänge L_T , bei der das ultraschallinduzierte Schneiden zum Erliegen kommt, in der Größenordnung von ~ 100 nm, d.h.

$$F_M = \frac{1}{2} \pi \mu \frac{dV}{dr} L_T^2 = F_{spalt} \quad \text{F 4.15}$$

Für Röhren mit einer Länge von > 100 nm kann nun nicht mehr durch Reibung eine ausreichende Zugkraft aufgebracht werden.

Die Zugkraft um eine einzelne Röhre zu spalten errechnet sich im makroskopischen Modell aus der Zugspannung von Nanoröhren $P_C \sim 80 \text{ GPa}^{201}$, einem Zylinderdurchmesser d mit $d=1,2$ nm und einer Wandstärke $w = 0,34$ nm zu

$$F_{spalt} = P_c \cdot (\pi(2dw - w^2)/4) \approx 44 \text{ nN} \quad \text{F 4.16}$$

Mit der Viskosität $\mu = 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ von Wasser (eingesetzt in Gleichung F 4.15) ergibt sich eine radiale Deformationsrate von $dV/dr = 10^9 \text{ s}^{-1}$. D.h. dieser Wert für dV/dr wird benötigt, um eine Röhre mit einer terminalen Länge L_T von 100 nm zu schneiden. Dies entspricht abgeschätzt genau dem für eine Kavitationsblase unter hiesigen Laborbedingungen berechneten Wert. Unterhalb einer Röhrenlänge von $L_T=100$ nm reicht die aus Reibung resultierende Zugkraft nicht aus, diese zu zerschneiden.

Die experimentellen Beobachtungen stimmen somit in der Größenordnung mit dem vereinfachten numerischen Blasendynamikmodell (Abb. 4.23) überein.

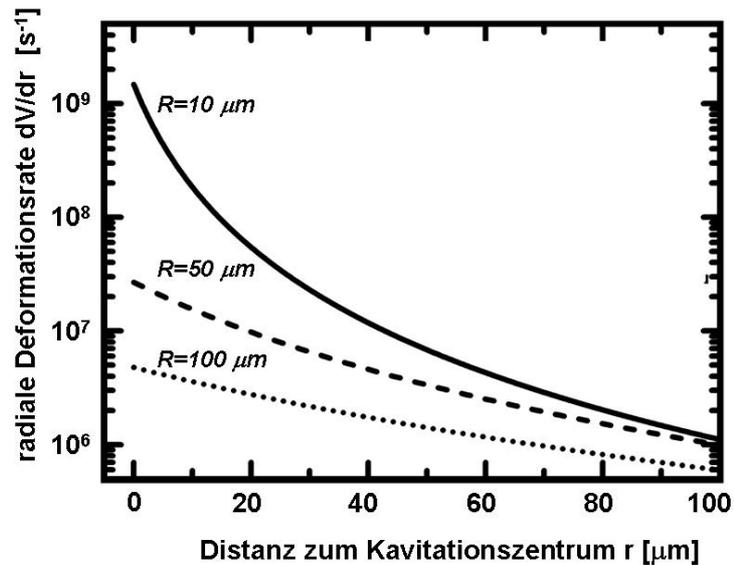


Abb. 4.23 Radiale Deformationsrate als Funktion der Distanz zum Kavitationszentrum²⁰². Je kleiner der Blasenradius R während der Implosion wird, desto größer wird die Radiale Deformationsrate dV/dr .

Kinetisch gesehen werden die Kohlenstoffnanoröhren mit einer Anfangslänge L_n mit einer Geschwindigkeitskonstanten k in Produkte mit den Längen L_m und L_{n-m} zerlegt. Zur Berechnung einer zeitabhängigen Längenverteilung wird ein Ansatz gemacht, der die kinetische Ratenkonstante für das Zerschneiden eines Rohres der Länge L_n in Segmente der Länge L_{m-n} sowie L_m einer Gaußverteilung unterwirft (F 4.17). Die oben beschriebene quadratische Abhängigkeit der Kraft F_M von der Nanoröhrenlänge im Kontinuums-Modell geht in die Gleichung F 4.17 mit ein, jedoch nicht die kritische Länge L_T . Dem Polymerschneideprozeß nachempfunden¹⁹⁹, kann die Ratenkonstante k in Abhängigkeit von L_n und L_m beschrieben werden als

$$k(L_n, L_m) = c \frac{L_n^\alpha}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{1}{2\sigma^2} \left(L_m - \frac{L_n}{2}\right)^2\right], \quad \text{F 4.17}$$

mit der Breite einer Gaußverteilungskurve σ , einer Proportionalitätskonstante c sowie $\alpha \approx 2$ ¹⁹⁹. Rekombinationen werden im Falle der Kohlenstoffnanoröhren nicht berücksichtigt.

Es kann folgendes kinetisches Geschwindigkeitsgesetz angenommen werden:

$$\frac{dP(L_n)}{dt} = \sum_{L_m > L_n}^{\infty} k(L_m, L_n) \cdot P(L_m) - P(L_n) \cdot \sum_{L_m=0}^{L_n} k(L_n, L_m)$$

F 4.18

$P(L_m)$ bzw. $P(L_n)$ entsprechen den Wahrscheinlichkeiten, Röhren mit der Länge L_m bzw. L_n zu einer gegebenen Reaktionszeit vorzufinden.

Durch Einsetzen der Geschwindigkeitskonstanten kann eine zeitabhängige Längenverteilung errechnet werden. Hierzu bedient man sich einer Anpassung von α , σ und c an das Experiment (s. später).

Mit $c = 10^{-2}$, $\alpha = 1,8$ und $\sigma = 0,6^{200}$ erhält man die in Abb. 4.24 aufgezeigte zeitliche Längenverteilung während des Schneideprozesses, die mit den experimentellen Daten gut übereinstimmt.

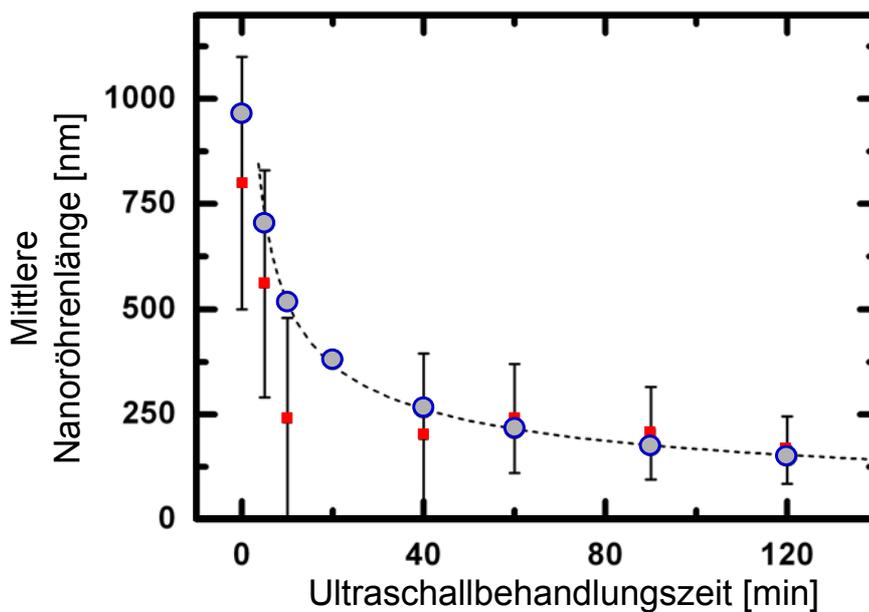


Abb. 4.24 Theoretisch nach F 4.17 und F 4.18 berechnete zeitliche Veränderung der mittlere Längen während des Schneideprozesses (Kreis entspricht der mittleren Länge) im Vergleich zu experimentellen Ergebnissen (aus Kap 4.2.2), Maxima angepasster Gaußverteilungen, Quadrate. Die berechnete Längenverteilung von L_m folgt der Abhängigkeit $L_m \approx t^{-0,5}$. Ref. 200

Allerdings geht das theoretische Modell nicht darauf ein, dass die Nanoröhren nur bis zu einer kritischen Röhrenlänge L_T geschnitten werden, d.h. $k(L_n < L_T) = 0$. Dies könnte

4 Ergebnisse und Diskussion

leichte Abweichungen der Längenverteilung nach langer Ultraschallbehandlung im Vergleich zu experimentellen Daten verursachen.

4.2.1.4 Durchmesserabhängigkeit des Schneideprozesses individualisierter Kohlenstoffnanoröhren

Im Falle der Nanoröhren weicht das theoretische Modell von der Realität in einigen Punkten ab. Unklar ist, ob die Tensidmizellen am Schneideprozesses beteiligt sind. Theoretische Modelle betrachten die Zylinderstrukturen in reinem Wasser.

Kleine Bündelstrukturen aus wenigen Röhren entsprechen innerhalb eines Ensembles eher den realistischen Bedingungen. Da im Experiment der Trend gesehen wird, dass dickere Röhren bevorzugt geschnitten werden (s. 4.2.2), stellt sich die Frage, ob Röhren mit größerem Durchmesser vielleicht besser individualisiert werden könnten. Aber auch die höhere Defektdichte dickerer Röhren könnte ein weiterer Faktor zum Schneiden sein, der bislang von theoretischen Modellen nicht berücksichtigt wird. Die logarithmischen Terme in Gleichung F 4.11 enthalten eine leichte Durchmesserabhängigkeit, welche die erwartete Durchmesserabhängigkeit aus Gleichung F 4.16 nicht ganz kompensiert. Dieser Effekt ist jedoch sehr klein und kann alleine genommen die experimentelle Durchmesserabhängigkeit nicht erklären.

4.2.1.5 Manipulation und Kontrolle der ultraschallinduzierten Schneiderate.

Da die Ultraschallbehandlung auf dem Phänomen der Kavitation beruht, besteht die Möglichkeit durch Manipulation der Kavitationsblasen direkt auf die Schneiderate der Kohlenstoffnanoröhren einzuwirken. Basierend auf Arbeiten in der Polymeringenieurwissenschaften²⁰³ galt es zu versuchen entsprechend den Schneideprozess zu kontrollieren.

Die Anzahl der Kavitationskeime pro Volumen sowie die Kavitationsintensität wird bestimmt durch folgende Faktoren:

- Verunreinigungen in der Flüssigkeit
- statischer Druck
- Ultraschallintensität
- Dampfdruck in der Blase
- Temperatur
- physikalische Eigenschaften des Lösungsmittels (Viskosität usw.).

Ein hoher statischer Druck unterdrückt die Blasenbildung und hemmt somit die Kavitation. Dagegen wird die Intensität der Blasenimplosionen erhöht. Die Erhöhung der Ultraschallintensität bewirkt eine Erhöhung der Kavitation. Zu hohe Intensitäten verursachen jedoch in der Nähe der Ultraschallquelle eine Kavitationswolke, die die Druckwelle nicht effizient weiterleitet. Die Konsequenz daraus ist eine Senkung der Kavitationsintensität im Volumen der Probe. Die Viskosität der Lösung beeinflusst direkt das Wachstum der Kavitationsblasen. Je höher die Viskosität je größer ist der Widerstand der Flüssigkeit, was das Blasenwachstum zeitlich verzögert. Im Extremfall hat die Kavitationsblase unzureichend Zeit einen charakteristischen kritischen Radius zu erreichen²⁰³, was wiederum ein Ausbleiben der Implosion zur Folge hat.

Eine Erhöhung des Dampfdruckes in der Blase dämpft die Implosion, wobei die Blasenquantität erhöht wird. Allgemein erhöht eine Temperaturerhöhung die Radikalbildung in der Lösung und verstärkt somit die Sonochemie. Die Eigenschaften der Flüssigkeit (Viskosität, Oberflächenspannung, Schallgeschwindigkeit, Dampfdruck, usw.) verändern sich mit der Temperatur. Alle genannten Kriterien haben Einfluss auf die Kavitation und somit auf den Schneideprozess der Kohlenstoffnanoröhren.

Die Optimierung des ultraschallinduzierten Schneideprozesses zum Erlangen der kürzesten, möglichen Kohlenstoffnanoröhren begrenzt sich experimentell auf nur wenige variable Parameter. Das Röhrenmaterial dient als Kavitationskeim, die Konzentration des Materials darf jedoch nicht zu hoch sein, denn dies würde die Viskosität erhöhen. Die Lösung muss während des Ultraschallprozesses bei maximaler Ultraschalleistung gekühlt werden (ohne einzufrieren). Bei der Erhöhung der Temperatur um 10°C sinkt die Kavitationsintensität um den Faktor 2 bis 5²⁰⁴.

4.2.2 Längenseparation und Charakterisierung dispergierter Kohlenstoffnanoröhren

Für die Längenseparation wurde eine Größen-Ausschlusschromatographiemethode gewählt und optimiert. Hierzu wurden bis zu 15 mg Kohlenstoffnanoröhrenrohmaterial (PLV oder HiPco) in 30 ml Tensidlösung dispergiert (hochkonzentriert). Zur Untersuchung des ultraschallinduzierten Schneideprozesses bedarf es einer Dispersion mit einer bei langen Röhren zentrierten Röhrenlängenverteilung, d.h. eine unter moderaten Ultraschallbedingungen dargestellte Suspension. Es diente ein 200 W

4 Ergebnisse und Diskussion

Ultraschalldispergator (Bandelin, 20 kHz) mit Ultraschallfinger ($\varnothing 13$ mm) bei 10% Leistung. Leichtes zentrifugieren der schwarzen Lösung bei 20.000 g entfernte große Agglomerate, welche die Chromatographiesäule verstopfen könnten. Die Glaschromatographiesäule (Länge: 120 cm, Durchmesser: 1 cm) enthielt das Filtrationsgel Sephacryl S-500 (Gelhöhe: ~ 100 cm, Amersham Biosciences). Genügend feine Teilchen sind bei der Ausschlusschromatographie in der Lage, sich in die Hohlräume der stationären Phase zu "verirren", sind daher langsamer unterwegs als größere Teilchen, die aus diesen Hohlräumen ausgeschlossen werden. Bei genügender Größe wandern sie unverzögert, da sie sich nur im bewegten Flüssigkeitsstrom aufhalten und nie im unbewegten Teil der Flüssigkeit.

Auf die Säule werden 4-6 ml des dispergierten, hochkonzentrierten Kohlenstoffnanoröhrengemisches aufgetragen und in einer Geschwindigkeit von ~ 1 ml/min. mit dem entsprechenden Seifeneluenten aufgetrennt.

Ein Prozeßramanspektrometer (s. Kap. 3.5) wurde unter dem Auslassventil fokussiert, und damit Raman- sowie Photolumineszenzspektren bei einer Anregungswellenlänge von 785 nm detektiert. Ein normiertes typisches über die Zeit (in Minuten) laufendes Chromatogramm ist in Abb. 4.26 aufgezeigt.

Es ist sowohl über die Photolumineszenz- als auch über die Ramanintensität (ω_G) integriert worden. Die Spektren wurden im Minutenabstand während des Chromatographieversuches detektiert. Große Partikel (kleine Röhrenbündel) und lange Nanoröhren konnten zuerst aus der unverzögerten Phase unterhalb der Säule aufgesammelt werden. Kleine Partikel bzw. kurze Nanoröhrenstücke kamen der Größe nach sortiert verzögert (s. Abb. 4.27-AFM). Die Suspensionen wurden in 2 ml Portionen fraktioniert.

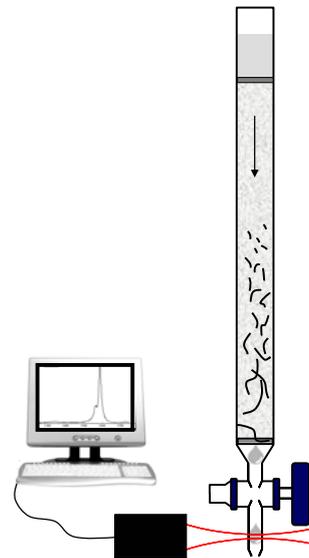


Abb. 4.25 Aufbau der Größen-Ausschluss-Chromatographiesäule mit Prozessramanspektrometer

Die entsprechende Längenverteilung ist mit Hilfe eines Rasterkraftmikroskops (AFM) bestimmt worden. Hierzu wurden die flüssigen Proben auf eine Siliziumscheibe mit Hilfe des Rotationsbeschichtungsverfahrens (*spin coating*) aufgetragen und anschließend mit Wasser und Aceton gespült.

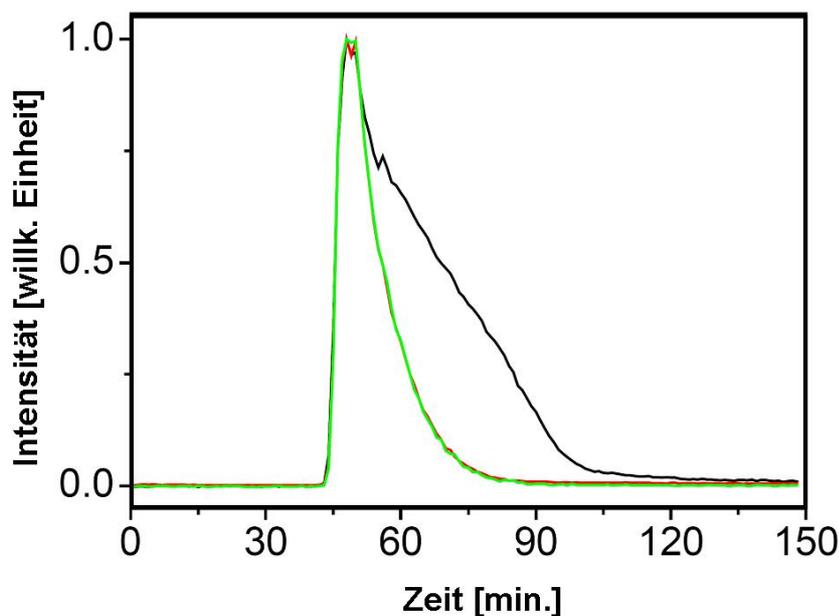


Abb. 4.26 Normiertes Chromatogramm eines typischen Größenausschlußchromatographieversuches aufgenommen mit einem Prozessramanspektrometersystem. (schwarz) Intensität der ω_G Stokes-Ramanschwingungsmode bei $\sim 1575 \text{ cm}^{-1}$ relativ zum Anregungslaser bei 785 nm, (grün/rot) Photolumineszenzintensität der (7,5)/(8,3)-Kohlenstoffnanoröhre.

Im Pulskontaktmodus (*intermittent contact mode*, Digital Instruments Multimode) und mit NSC15 Siliziumcantilever (MikroMasch) wurden Abbilder der Röhren auf der Oberfläche angefertigt. Höhen- und Längenprofile der Kohlenstoffnanoröhren wurden mit einem SIMAGIS Softwarepaket aus den Bildern extrahiert (Abb. 4.27). Die laterale Auflösung hierbei ist $\sim 20 \text{ nm}$ ^{205 206}.

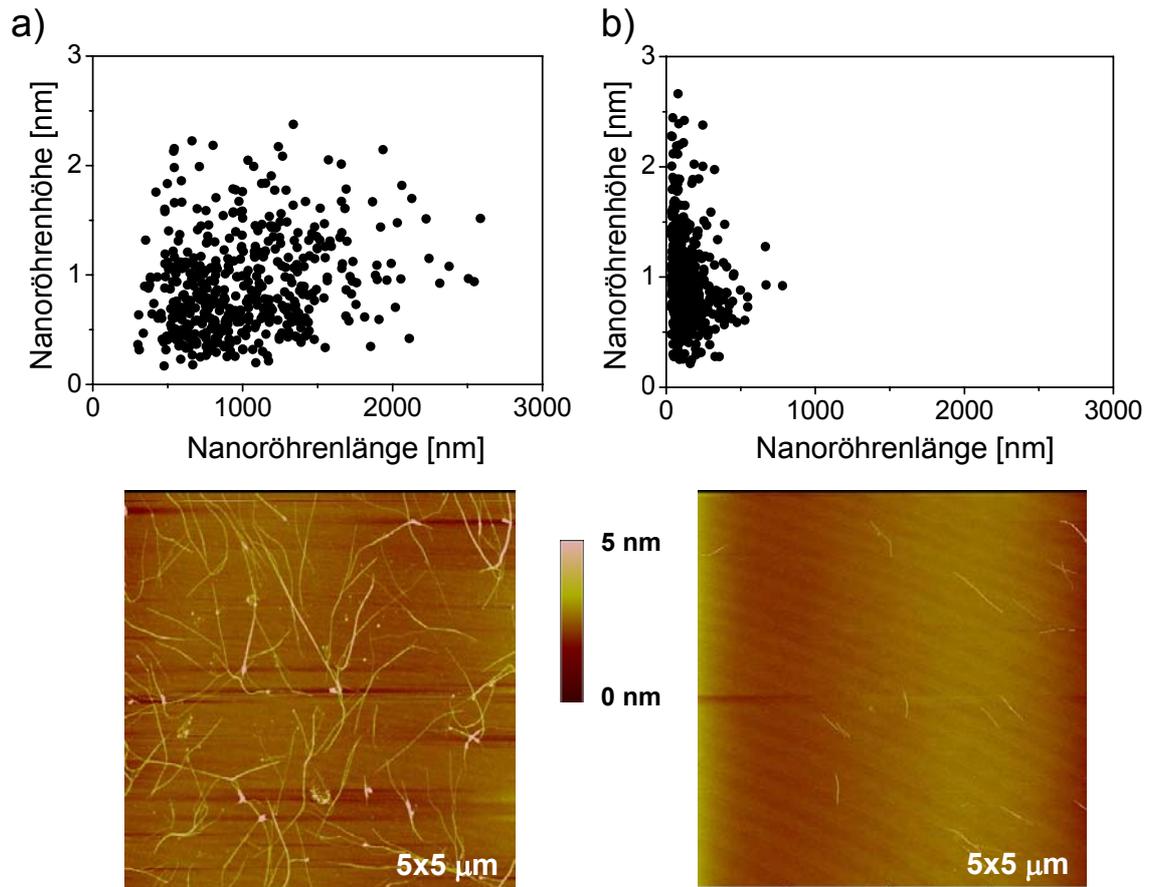


Abb. 4.27 Längen- und Höhenverteilung von zwei unterschiedlichen Fraktionen aus der Größenausschlusschromatographie (Sephacryl S500-Gel, HiPco in 1 Gew.% Natriumcholat/D₂O) mit jeweiligem AFM-Bild^a. a) Fraktion 2 (ca. 40 min.) aus der unverzögerten Phase, mittlere Länge 890 ± 370 nm (Statistik aus 483 Röhren). b) Fraktion 14 (~ 70 min.) aus verzögerter Phase, mittlere Länge 80 ± 50 nm (Statistik aus 516 Röhren).

UV-vis-NIR-Absorptionsspektren einzelner Fraktionen sind in Abb. 4.28 dargestellt. Die Subbandübergänge liegen scheinbar auf einer immer schwächer werdenden Untergrundabsorbanz (Abb. 4.28, links). Je kürzer die Röhrenfraktionen werden, desto weniger große, amorphe Partikel sind in der Gesamtlösung als Verunreinigungen vorhanden. Entsprechend nimmt deren Beitrag zur Untergrundabsorbanz ab.

^a mit freundlicher Unterstützung von Frank Henrich, Institut für Nanotechnologie, Forschungszentrum Karlsruhe, email: Frank.Henrich@int.fzk.de.

Nach einer Hintergrundkorrektur ist zu erkennen, dass sich die relative Absorbanz der verschiedenen halbleitenden Röhren im $E_{v1 \leftrightarrow c1}$ -Bereich längenabhängig ändert. In dem gleichen quantitativen Ausmaß lässt sich dies aber nicht im $E_{v2 \leftrightarrow c2}$ feststellen. Dennoch ist auch hier der Trend erkennbar.

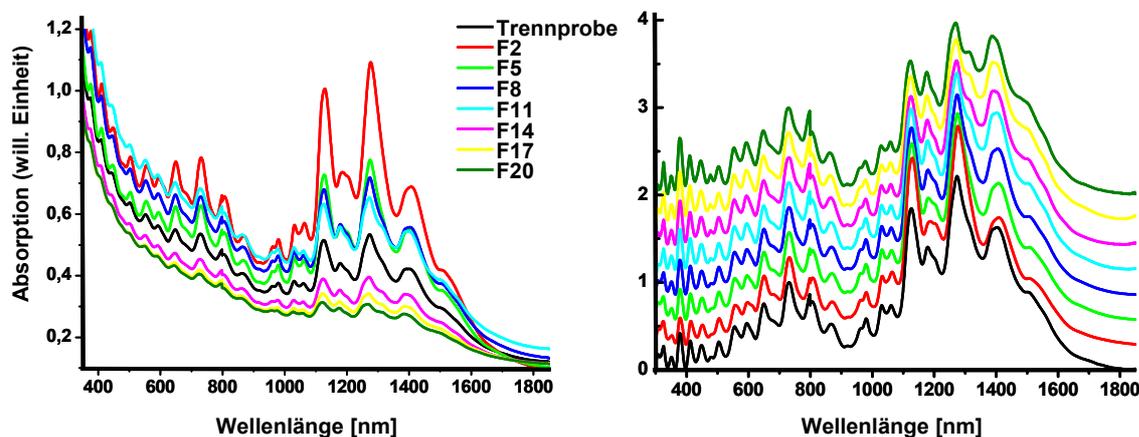


Abb. 4.28 UV-vis-NIR Absorptionsspektren diverser Fraktionen (F) nach unterschiedlichen Verzögerungsphasen durch Größenausschlusschromatographie (Sephacryl S500-Gel) sowie der ursprünglichen Suspension vor dem Trennungsverfahren (Trennprobe, HiPco in 1 Gew.% NaCholat/D₂O). Links: mit Hintergrundabsorption. Rechts: hintergrundkorrigiert und aufgestaffelt zum besseren Vergleich.

Einen analogen Trend zeigen auch die relativen Emissionsintensitäten der einzelnen (n,m)-Röhren in der Photolumineszenzkonturkarte (Abb. 4.29). Je kürzer die Fraktionen werden, desto mehr verschieben sich die Intensitäten in Richtung dickerer Röhren. Kapitel 2.1.4 beschreibt die Problematik der Interpretation der Photolumineszenzintensitäten die einzelnen Rohrtypen zugeordnet werden. Zudem könnte die Lumineszenzquantenausbeute und der Absorptionsquerschnitt längenabhängig sein. Die Intensitätsänderungen in Absorptions- und Photolumineszenzspektren der verschiedenen (n,m)-Strukturen könnte jedoch qualitativ auf ein durchmesserselektives schneiden und auftrennen des Röhrenensembles deuten und somit die zuvor geäußerten Vermutungen bestätigen¹⁸³. Einen weiteren Aufschluss dieser Fragestellung kann leider nicht mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie erreicht werden, da hier die dazu notwendige Höhengauflösung mit dieser Methode nicht erreicht wird. Alle von uns gemessenen Fraktionen besitzen ein Höhenprofil von $0,8 \pm 0,3$ nm, was nur beweist, dass keine großen Bündel in den einzelnen Fraktionen vorkommen.

4 Ergebnisse und Diskussion

Die Röhren liegen vermehrt individuell oder aber in kleinen Bündeln von zwei bis drei Nanoröhren vor.

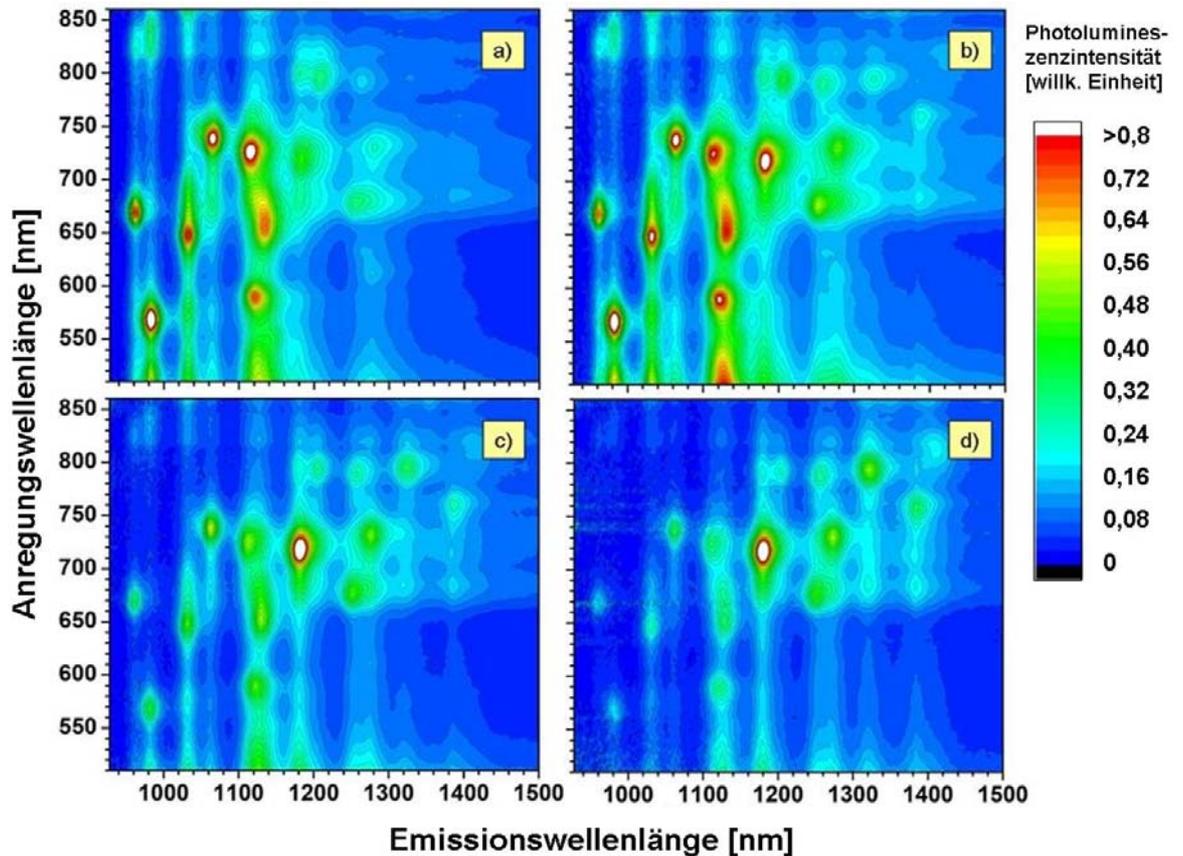


Abb. 4.29 Photolumineszenzkonturkarten diverser Fraktionen nach unterschiedlichen Verzögerungsphasen durch Größenausschlusschromatographie (Sephacryl S500-Gel, HiPco in 1 Gew.% NaCholat/D₂O). Die Fraktionen haben unterschiedliche mittlere Längen L_{NT} . Die Spektren sind normiert auf einen Peak höchster Intensität. a) $L_{NT} \sim 800$ nm b) $L_{NT} \sim 400$ nm c) $L_{NT} > 100$ nm d) $L_{NT} < 100$ nm.

Eine weitere Studie zur Untersuchung des Schneideprozesses wurde anhand einer PLV-Suspension vorgenommen, die zu Beginn des Ultraschallversuches eine mittlere Länge von 800 ± 300 nm besaß (frühe Fraktion aus Ausschlusschromatographie). Danach wurde die Probe mit oben genannter Ultraschallmethode behandelt. Nach diversen Zeitintervallen wurden kleine Mengen der Dispersion auf ihre Längenverteilung hin untersucht (Abb. 4.30).

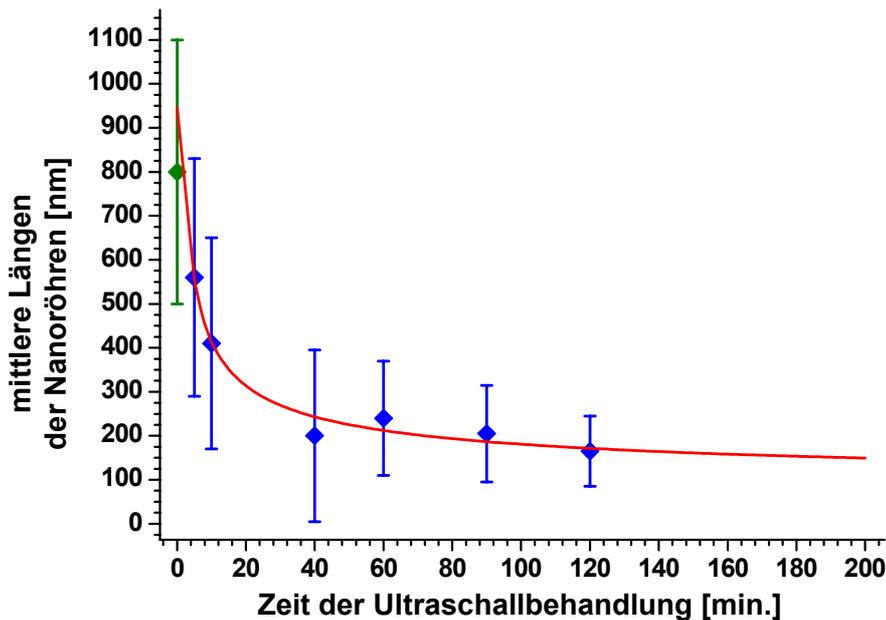


Abb. 4.30 Ultraschallbehandlung einer PLV-Lösung mit definierter mittleren Länge bei $t=0$ (grün). Längenverteilungen der Lösung nach diversen Ultraschallbehandlungszeiten (blau). Die durchgezogene Linie stellt ein Fit der Datenpunkte nach $L_M(t)=L_T+a*t^{0,5}$ dar.

Bei moderaten Ultraschallbedingungen (10% Leistung), die typischerweise bei der Darstellung von Nanoröhrendispersionen verwendet werden, erreicht man nach ca. 40 min. eine ungefähre Kurvensättigung bei einer mittlere Länge von ~ 200 nm. Der Verlauf der Kurve stimmt zunächst gut mit den Vorhersagen überein, die aus der theoretisch berechneten quadratischen Annäherung für die Zerreißkraft ($F_M \propto L^2$, aus Kap 4.2.1.4) resultieren. Bei der Berechnung der zeitlichen Veränderung der mittleren Längenverteilung L_M im kinetischen Modell (s. Abb. 4.24) wird keine limitierende Röhrenlänge L_T berücksichtigt. Im Vergleich dazu kann man an die experimentellen Daten eine mittlere Rohrlänge zum Zeitpunkt t gemäß Gleichung $L_M(t)=L_T+a*t^{0,5}$ anpassen und eine kritische Rohrlänge L_T ermitteln. Eine Sättigung der Kurve ist bei $L_T \approx 75$ nm Röhrenlänge zu erwarten, welche aber unter labortypischen Bedingungen erst nach > 300 Tagen Ultraschallbehandlung erreicht wird.

Unter starker Ultraschallbehandlung gekürzte Röhren (HiPco, < 1 Gew.% NaCholat/ D_2O) können die kleinsten kritischen Längen L_T in annehmbaren

4 Ergebnisse und Diskussion

Zeitintervallen erreichen. In einem weiteren Versuch wurde eine Kohlenstoffnanoröhrensuspension unter größt möglicher Ultraschalleistung (80-90%) und bei niedrigen Temperaturen (20 - 30°C) ca. 12 Stunden behandelt. Es ist anzunehmen, dass nach einer solchen Prozedur keine nennenswerten ultraschallinduzierten Prozesse an der Röhre mehr stattfinden, d.h. die Röhren die kritische Länge L_T erreicht haben.

Die Ausschlusschromatographie zeigte eine optimale Trennung mit dem Sephacryl S-200-Gel (mikromolekularer Bereich). Niederporigere Gele, wie das S-100, zeigten keine Trennwirkung (keine verzögerte Phase), was darauf deutet, dass die Röhren nicht kleiner als $\sim 20 - 40$ nm sein dürften.

Eine Photolumineszenzkarte einer späten Fraktion ist in Abb. 4.31 gezeigt. Eine Fraktion aus dem mittleren Fraktionsbereich (mit genügend hoher Konzentration) konnte mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie charakterisiert werden. Diese Fraktion enthielt eine mittlere Länge von 80 ± 30 nm. Es kann bei ultraschallgeschnittenen Röhren eine kritische Länge von $\sim 60 \pm 20$ nm geschätzt werden. Dies stimmt gut mit der Abschätzung der kritischen Röhrenlänge aus moderaten Ultraschallbehandlungen überein.

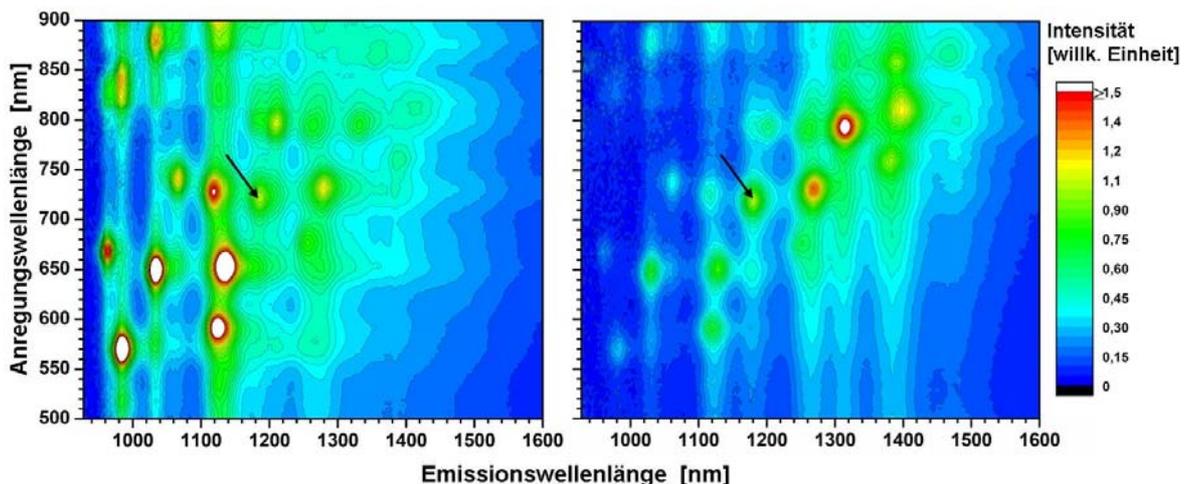


Abb. 4.31 Normierte Photolumineszenzkonturkarten (normiert auf Pfeil gekennzeichnete Photolumineszenzintensität) einer frühen und einer späten Fraktion aus Ausschlusschromatographieversuch (Sephacryl S-200) ultragekürzter Kohlenstoffnanoröhren.

Zusammengefasst kann gesagt werden, dass bei Kohlenstoffnanoröhrenmaterial gekürzt unter moderaten (labortypischen) Bedingungen eine mittlere Länge von ~ 200 nm angenommen werden kann, bei extrembehandeltem Material eine Länge von ~ 100 nm.

5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Photolumineszenzspektroskopie zur weiteren Aufklärung der elektronischen Struktur von Kohlenstoffnanoröhren erfolgreich eingesetzt. Des Weiteren wurde untersucht, inwieweit sich die elektronischen Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren unter mechanischer Belastung verändern. Eigens hierfür wurde ein FTIR-Photolumineszenzspektrometer für ein 2D FTIR-Photolumineszenzverfahren entwickelt und aufgebaut. Dieses Verfahren erlaubt ein effektives (schnelles) Messen von zweidimensionalen Photolumineszenzkonturkarten in einem breiten Anregungs- (300 – 1500 nm) und Emissionswellenlängenbereich (800 – 1700 nm). Zudem wurde ein NIR-Photolumineszenz-Lasermikroskop konzipiert und aufgebaut, welches automatisch im Rasterverfahren Spektren für zweidimensionale Konturkarten erfasst. Mit dieser Technik ist es gelungen Hochdruckexperimente an Kohlenstoffnanoröhrensuspensionen in einer Diamantdruckzelle durchzuführen.

Die eindeutige Zuordnung der optischen Übergänge (Photonenabsorption und Emission) zu den bestimmten (n,m)-Nanoröhren ist bisher semiempirisch für elektronische Übergänge aus dem ersten und zweiten Subband ermittelt worden. Die Identifizierung und Zuordnung der Photolumineszenzmaxima, welche aus dem dritten Subband angeregt werden, ist im Rahmen dieser Arbeit erstmals mit einer vergleichbaren Genauigkeit gelungen. Der Ansatz zur (n,m)-Zuordnung basiert auf einer Anpassung der experimentellen Daten an eine semiempirische Gleichung, welche die Übergangsenergien des ersten und zweiten Subbandes als Funktion des Durchmessers und des helikalen Winkels von Kohlenstoffnanoröhren beschreibt.

In dieser Arbeit wurden erstmals (n,m)-abhängige Emissionssatelliten im S1-Anregungsbereich beschrieben, deren Energiedifferenz zum elektronischen Übergang aus dem ersten Subband $\sim 95 - 140$ meV beträgt und welche keinen phonongekoppelten Übergängen zugeordnet werden können. Diese schwachen Photolumineszenzsatelliten entsprechen einer Anregung $E_{v1 \rightarrow c1}$ und einer Emission aus dem theoretisch vorhergesagten, optisch inaktiven („dunklen“) exzitonischen Zustand.

Dieser erste Beleg für die Existenz solcher „dunklen“ Exzitonen liefert die Grundlage für weitere Photolumineszenzstudien in Hinblick auf die energetische Struktur der exzitonischen Zustände einwandiger Kohlenstoffnanoröhren.

Photolumineszenzspektren der Kohlenstoffnanoröhren unter mechanischen Belastungen zeigen signifikante Veränderungen der Energie optischer Übergänge in Abhängigkeit ihrer Struktur und Familienzugehörigkeit. In einer gefrorenen Nanoröhrensuspension entsteht beispielsweise eine axiale Belastung von bis zu ~ 5 GPa, welche auf unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten von Eis-Matrix und Nanoröhren zurückzuführen ist. Während die Nanoröhren mit $p=1$ beim Einfrieren und Abkühlung der Eismatrix eine Energiereduktion im Übergang $E_{c1 \rightarrow v1}^S$ und eine Energieerhöhung in $E_{c2 \rightarrow v2}^S$ erfahren, so ist es für die andere Gruppe ($p=-1$) exakt gegenläufig. Je größer der helikale Winkel Θ der Röhre ist, desto kleiner ist die elektronische Verschiebung. Die größte beobachtete Energieverschiebung entspricht ~ 12 meV/GPa. Die experimentellen Ergebnisse stimmen gut mit theoretisch vorhergesagten Energieverschiebungen, welche mittels *Tight-Binding*-Modellen berechnet wurden, überein.

Nanoröhrendispersionen unter hydrostatischem Druck zeigen ähnliche Energieverschiebungen (bis ca. 13 meV/GPa). Der Druck verursacht neben den „reinen“ spannungsinduzierten Verschiebungen weitere Effekte, welche die Beobachtungen erschweren. Die Kompression der Nanoröhrensuspension erhöht die dielektrische Konstante, was zu einer effektiveren Abschirmung der Exzitonen in Nanoröhren führt. Die Veränderung der dielektrischen Umgebung verursacht eine Rotverschiebung der Übergangsenergien. Bei der Kompression einer HiPco-SDS-Suspension wurden vergleichsweise große druckabhängige Rotverschiebungen der Photolumineszenzmaxima (~ 60 meV/GPa) beobachtet. Die Druckexperimente werden nach einigen Kompressions-Dekompressionszyklen von einem signifikanten irreversiblen Verlust der Photolumineszenzintensität und einer Verbreiterung der Photolumineszenzmaxima begleitet.

Die Standardmethode zum dispergieren von Nanoröhrenbündeln in individualisierte Röhren basiert auf der intensiven Ultraschallbehandlung der Nanoröhrenmaterialien in Tensidlösungen. Diese Behandlung verursacht zugleich das Schneiden der Röhren in

5 Zusammenfassung

kleinere Röhrenstücke. Dieser Schneidevorgang kommt jedoch bei einer kritischen Röhrenlänge (ca. 75 nm) zum Erliegen. Dieses Phänomen wurde in dieser Arbeit erstmals experimentell und theoretisch erklärt. Die Röhre zerreißt aufgrund hydrodynamischer Kräfte, die lokal durch implodierende Kavitationsblasen entstehen. Die experimentellen Ergebnisse deuten darauf hin, dass Nanoröhren eine große mechanische Zerreißkraft besitzen (~ 80 GPa). Diese Schlussfolgerung stimmt gut mit theoretischen Modellen aus der Literatur überein. Mit Hilfe der Größenausschlusschromatographie konnten Nanoröhrenfraktionen mit relativ enger Längenverteilung dargestellt werden. Die Trennung wurde mit Hilfe optischer Spektroskopiemethoden und der Rasterkraftmikroskopie (an oberflächendeponierten Nanoröhren aus der Suspension) charakterisiert und optimiert.



6 Anhang

Tabelle: Matrix-induzierte elektronische Energieverschiebungen bei Abkühlung einer polymerstabilisierten Kohlenstoffnanoröhrendispersion. Energie des elektronischen $E_{v1 \leftrightarrow c1}$ bzw. $E_{v2 \leftrightarrow c2}$ -Übergangs von HiPco- bzw. PLV (NiCo, 1200°C)-Nanoröhren in 1 Gew.% SDBS/D₂O/PVP bei Raumtemperatur. Beobachtete Energieverschiebungen ΔE nach einfrieren und abkühlen der Suspension auf 16 K.

n	m	$E_{v1 \leftrightarrow c1}$ [eV]	$E_{v2 \leftrightarrow c2}$ [eV]	$\Delta E_{v1 \leftrightarrow c1}$ [meV]	$\Delta E_{v2 \leftrightarrow c2}$ [meV]	Θ [deg]
8	3	1,290	1,862	-37	23	15,3
6	5	1,258	2,175	9	-23	27,0
7	5	1,200	1,914	-20	6	24,5
10	2	1,163	1,673	-58	38	8,9
9	4	1,111	1,706	-43	28	17,5
8	4	1,103	2,098	29	-36	19,1
7	6	1,093	1,908	8	-15	27,5
8	6*	1,044	1,719	-16	11	25,3
11	3*	1,022	1,554	-59	45	11,7
9	5	0,983	1,832	27	-41	20,6
10	5*	0,979	1,566	-34	25	19,1
8	7*	0,969	1,694	10	-9	27,8
9	7*	0,927	1,558	-13	9	25,9
12	4	0,915	1,444	-39	28	13,9
11	4	0,892	1,717	40	-51	14,9
12	2	0,891	1,795	48	-65	7,6
10	6*	0,888	1,627	30	-33	21,8
11	6	0,877	1,440	-27	22	20,4
9	8*	0,867	1,531	8	-6	28,1
15	1	0,849	1,336	-52	45	3,2
10	8	0,833	1,424	-13	11	26,3
13	5	0,824	1,335	-35	35	15,6
13	3	0,821	1,627	42	-60	10,2
12	5	0,820	1,550	41	-45	16,6
11	7	0,807	1,471	26	-25	22,7
12	7	0,792	1,324	-28	23	21,4
10	9	0,787	1,390	8	-6	28,3
11	9	0,762	1,308	-8	16	26,7

(n,m) nach Ref.: 50

$E_{vi \leftrightarrow ci} \pm 0,1\%$

*sowohl in PLV also auch HiPco-Material

7 Literaturverzeichnis

- ¹ M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, "Science of Fullerenes and carbon nanotubes", Academic Press, 1996.
- ² H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature*, **318**, (1985), 162.
- ³ A. Star, Y. Lu, K. Bradley, G. Grüner, *Nano Lett.*, **4**, (2004), 1587.
- ⁴ J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai, *Science*, **287**, (2000), 622.
- ⁵ Y. Lin, F. Lu, Y. Tu, Z. Ren, *Nano Lett.*, **4**, (2004), 191.
- ⁶ K. A Dean, B. R. Chalamala, *J. Appl. Phys.*, **85**, (1999), 3832.
- ⁷ N. de Jonge, M. Allieux, M. Doytcheva, M. Kaiser, K. B. K. Teo, R. G. Iaccerda, W. I. Milne, *Appl. Phys. Lett.*, **85**, (2004), 1607.
- ⁸ A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi, C. Dekker, *Science*, **294**, (2001), 1317.
- ⁹ S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, C. Dekker, *Nature*, **393**, (1998), 49.
- ¹⁰ J. A. Misewich, R. Martel, Ph. Avouris, J. C. Tsang, S. Heinze, J. Tersoff, *Science*, **300**, (2003), 783.
- ¹¹ M. J. O'Connell, S. M. Bachilo, C.B. Huffman, V. C. Moore, M. S. Strano, E. H. Haroz, K. L. Rialon, P. J. Boul, W. H. Noon, C. Kittrell, J. Ma, R. H. Hauge, R. B. Weisman, R. E. Smalley, *Science*, **297**, (2002), 593.

-
- ¹² J.-P. Salvetat, G. A. D. Briggs, J.-M. Bonard, R. R. Bacsa, A. J. Kulik, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, (1999), 944.
- ¹³ M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, J. M. Gibson, *Nature*, **381**, (1996), 678.
- ¹⁴ J. W. Ding, X. H. Yan, J. X. Cao, *Phys. Rev. B*, **66**, (2002), 073401.
- ¹⁵ R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, **61**, (2000), 2981.
- ¹⁶ Z. M. Li, Z. K. Tang, H. J. Liu, N. Wang, C. T. Chan, R. Saito, S. Okada, G. D. Li, J. S. Chen, N. Nagasawa, S. Tsuda, *Phys. Rev. Lett.*, **87**, (2001), 127401.
- ¹⁷ S. Reich, C. Thomsen, J. Maultzsch, „Carbon Nanotubes“, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2004.
- ¹⁸ N. Hamada, S.-I. Sawada, A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.*, **68**, (1992), 1579.
- ¹⁹ R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, **46**, (1992), 1804.
- ²⁰ R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, **61**, (2000), 2981.
- ²¹ M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, *Academic Press Inc.*, (1996).
- ²² L. Yang, J. Han, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, (2000), 154.
- ²³ L. Yang, M. P. Anantram, J. Han, J. P. Lu, *Phys. Rev. B*, **60**, (1999), 13874.
- ²⁴ R. Heyd, A. Charlier, E. Mc Rae, *Phys. Rev. B*, **55**, 11, (1997), 6820.
- ²⁵ J. P. Lu, *Phys. Rev. Lett.*, **79**, (1997), 1297.
- ²⁶ M. Lucas, R. J. Young, *Phys. Rev. B*, **69**, (2004), 085405.
- ²⁷ A. G. S. Filho, A. Jorio, Ge. G. Samsonidze, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, A. K. Swan, M. S. Ünlü, B. B. Goldberg, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. A. Pimenta, *Chem. Phys. Lett.*, **354**, (2002), 62.

-
- ²⁸ Y. N. Gartstein, A. A. Zakhidov, R. H. Baughman, *Phys Rev. B*, **68**, (2003), 115415.
- ²⁹ R. B. Capaz, C. D. Spataru, P. Tangney, M. L. Cohen, S. G. Louie, *phys. stat. sol. (b)*, **241**, 14, (2004), 3352.
- ³⁰ C. Li, T.-W. Chou, *Phys. Rev. B*, **69**, (2004), 073401.
- ³¹ J. Tang, L.-C. Qin, T. Sasaki, M. Yudasaka, A. Matsushita, S. Iijima, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, (2000), 1887.
- ³² J. Zang, A. Treibergs, Y. Han, F. Liu, *Phys. Rev. Lett.*, **92**, (2004), 105501.
- ³³ S. Reich, C. Thomsen, *Phys. Rev. B*, **65**, (2002), 153407.
- ³⁴ J. A. Elliott, J. K. W. Sandler, A. H. Windle, R. J. Young, M. S. P. Shaffer, *Phys. Rev. Lett.*, **92**, (2004), 095501.
- ³⁵ S. Tasaki, K. Maekawa, T. Yamabe, *Phys. Rev. B*, **57**, (1998), 9301.
- ³⁶ Y. Miyauchi, S. Maruyama, *Phys. Rev. B*, **74**, (2006), 035415.
- ³⁷ Y. Murakami, S. Chiashi, E. Einarsson, S. Maruyama, *Phys. Rev. B*, **71**, (2005) 085403.
- ³⁸ H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezue, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, Y. Achiba, *Synth. Met.*, **103**, (1999), 2555.
- ³⁹ M. F. Lin, C. S. Huang, D. S. Chuu, *Phys. Rev. B*, **55**, (1997), 13961.
- ⁴⁰ M. F. Lin, D. S. Chuu, *Phys. Rev. B*, **57**, (1998), 10183.
- ⁴¹ M. Knupfer, T. Pichler, M. S. Golden, J. Fink, A. Rinzler, R. E. Smalley, *Carbon*, **37**, (1998), 733.
- ⁴² Axel Hagen, Dissertation, Freie Universität Berlin (2005).
- ⁴³ S. Lebedkin, K. Arnold, F. Hennrich, R. Krupke, B. Renker, M. M. Kappes, *AIP Conference Proceedings*, **685**, (2003), 230.

-
- ⁴⁴ J.-P. Yang, M.M. Kappes, H. Hippler, A.-N. Unterreiner, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7**, (2005), 512.
- ⁴⁵ F. Wang, G. Dukovic, L. E. Brus, T. F. Heinz, *Phys. Rev. Lett.*, **92**, (2004), 177401.
- ⁴⁶ M. Jones, C. Engtrakul, W. K. Metzger, R. J. Ellingson, A. J. Nozik, M. J. Heben, G. Rumbles, *Phys. Rev. B*, **71**, (2005), 115426.
- ⁴⁷ S. Reich, C. Thomsen, P. Ordejon, *Phys. Rev. B*, **65**, (2002), 155411.
- ⁴⁸ F. Wang, M. Y. Sfeir, L. Huang, X. M. H. Huang, Y. Wu, J. Kim, J. Hone, S. P. O'Brien, L. E. Brus, T. F. Heinz, *Phys. Rev. Lett.*, **96**, (2006), 167401.
- ⁴⁹ S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley, R. B. Weisman, *Science*, **298**, (2002), 2361.
- ⁵⁰ S. Lebedkin, F. Hennrich, T. Skipa, M. M. Kappes, *Phys. Chem. B*, **107**, (2003) 1949.
- ⁵¹ S. Reich, C. Thomson, R. Robertson, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, (2005), 077402.
- ⁵² A. Jorio, C. Fantini, M. A. Pimenta, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, (2006), 023109.
- ⁵³ T. J. McDonald, C. Engatrukul, M. Jones, G. Rumbles, M. J. Heben, *J. Phys. Chem. B*, **110** (50), (2006), 25339.
- ⁵⁴ D. A. Heller, P. W. Barone, M. S. Strano, *carbon*, **43**, (2005), 651.
- ⁵⁵ G. Wedler, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, Wiley-VCH, Auflage: 4, 2004.
- ⁵⁶ X.-F. He, *Phys. Rev. B*, **43**, (1991), 2063.
- ⁵⁷ T. S. Koh, Y. P. Feng, X. Xu, H. N. Spector, *Phys. Condens. Matt.*, **13**, (2001), 1485.
- ⁵⁸ A. Issac, Dissertation, Fakultät für Naturwissenschaften, Universität Chemnitz, (2006).
- ⁵⁹ T. G. Pedersen, *Phys. Rev. B*, **67**, (2003), 073401.

-
- ⁶⁰ C. D. Spataru, S. Ismail-Beigi, L. X. Benedict, S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.*, **92**, (2004), 077402.
- ⁶¹ V. Perebeinos, J. Tersoff, P. Avouris, *Phys. Rev. Lett.*, **92**, (2004), 257402.
- ⁶² T. Ando, *J. of Phys. Soc. Jap.*, **66**, (1997), 1066.
- ⁶³ P. Cherukuri, S. M. Bachilo, S. H. Litovsky, R. B. Weisman, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, (2004), 15638.
- ⁶⁴ S. G. Chou, F. Plentz, J. Jiang, R. Saito, D. Nezich, H. B. Ribeiro, A. Jorio, M. A. Pimenta, G. G. Samsonidze, A. P. Santos, M. Zheng, G. B. Onoa, E. d. Semke, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, (2005), 127402.
- ⁶⁵ H. Zhao, S. Mazumdar, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, (2004), 157402.
- ⁶⁶ J. Maultzsch, R. Pomraenke, S. Reich, E. Chang, D. Pezzi, A. Ruini, E. Molinari, M. S. Strano, C. Thomsen, C. Lienau, *Phys. Rev. B*, **73**, (2005), 049902.
- ⁶⁷ F. Wang, G. Dukovic, L. E. Brus, T. F. Heinz, *Science*, **308**, (2005), 838.
- ⁶⁸ G. D. Mahan, *Phys. Rev. B*, **65**, (2002), 235402.
- ⁶⁹ H. Telg, J. Maultzsch, S. Reich, F. Hennrich, C. Thomsen, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, (2004), 177401.
- ⁷⁰ C. Fantini, A. Jorio, M. Souza, M. S. Strano, M. S. Dresselhaus, M. A. Pimenta, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, (2004), 147406.
- ⁷¹ J. Kürti, V. Zólyomi, M. Kertesz, G. Sun, *NJP*, **5**, (2003), 125.
- ⁷² M. A. Pimenta, A. Marucci, S. Empedocles, M. Bawendi, E. B. Hanlon, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. E. Smalley, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, **58**, (1998), 16016.

-
- ⁷³ A. Jorio, A. G. Souza Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, A. K. Swan, M. S. Ünlü, B. B. Goldberg, M. A. Pimenta, J. H. Hafner, C. M. Lieber, R. Saito, *Phys. Rev. B*, **65**, (2002), 155412.
- ⁷⁴ M. Oron-Carl, F. Hennrich, M. M. Kappes, H. v. Löhneysen, R. Krupke, *Nano Lett.*, **5**, (2005), 1761.
- ⁷⁵ J. Maultzsch, S. Reich, C. Thomsen, S. Webster, R. Czerw, D. L. Carroll, S. M. C. Vleira, P. R. Birkett, C. A. Rego, *Appl. Phys. Lett.*, **81**, (2002), 2647.
- ⁷⁶ L.V. Radushkevich, V. M. Lukyanovich, *Zurn Fisic Chim*, **26**, (1952), 88.
- ⁷⁷ M. Monthieux "Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?" *carbon*, **44**: (2006) 1621.
- ⁷⁸ T. V. Huges, C. R. Chambers, US Patent 405480, 1889.
- ⁷⁹ P. Schutzenberger, L. Schützenberger, *Acad. Sci. Paris*, **111**, (1890), 774.
- ⁸⁰ C. Pélabon, H. Pélabon, *Acad. Sci. Paris*, **137**, (1903), 706.
- ⁸¹ A. Oberlin, M. Endo, and T. Koyama, *J. Cryst. Growth*, **32**, (1976), 335.
- ⁸² H. G. Tennend, United States Patent 4663230, (1987).
- ⁸³ S. Iijima, *Nature*, **354**, (1991), 56.
- ⁸⁴ S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature*, **363** (1993), 603.
- ⁸⁵ D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, *Nature*, **363**, (1993). 605.
- ⁸⁶ T. Gue, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **243**, (1995), 49.

-
- ⁸⁷ A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, *Science*, **273**, (1996), 483.
- ⁸⁸ S. Lebedkin, P. Schweiss, B. Renker, S. Malik, F. Hennrich, M. Neumaier, C. Stoermer, M. M. Kappes, *Carbon*, **40**, (2002), 417.
- ⁸⁹ Frank Hennrich, Dissertation, Institut für Physikalische Chemie, Universität Karlsruhe (2000).
- ⁹⁰ M. J. Bronikowski, P. A. Willis, D. T. Colbert, K. A. Smith und R. E. Smalley, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **19**, (2001), 1800.
- ⁹¹ I. W. Chiang, B. E. Brinson, A. Y. Huang, P. A. Willis, M. J. Bronikowski, J. L. Margrave, R. E. Smalley, R. H. Hauge, *J. Phys. Chem. B*, **105**, (2001), 8297.
- ⁹² I. W. Chiang, B. E. Brinson, A. Y. Huang, P. A. Willis, M. J. Branikowski, J. L. Margrave, R. E. Smalley, R. H. Hauge, *J. Phys. Chem. B*, **105**, (2001), 8297.
- ⁹³ P.L. Walker et al., *J. Phys. Chem.*, **63**, (1959), 133.
- ⁹⁴ M. José-Yacamán et al., *Appl. Phys. Lett.*, **62**, (1993), 657.
- ⁹⁵ S. M. Bachilo, L. Balzano, J. E. Herrera, F. Pompeo, D. E. Resasco, R. B. Weisman, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, (2003), 11186.
- ⁹⁶ J. L. Hutchison, N. A. Kiselev, E. P. Krinichnaya, A. V. Krestinin, R. O. Loutfy, A. P. Morawsky, V. E. Muradyan, E. D. Obraztsova, J. Sloan, S. V. Terekhov, D. N. Zakharov, *Carbon*, **39**, (2001), 761.
- ⁹⁷ T. Sugai, H. Yoshida, T. Shimada, T. Okazaki, H. Shinohara, S. Bandow, *Nano Lett.*, **3**, (2003), 769.
- ⁹⁸ R. R. Bacsa, E. Flahaut, Ch. Laurent, A. Peigney, S. Aloni, P. Puech, W. S. Bacsa, *New. J. Phys.*, **5**, (2003), 131.

-
- ⁹⁹ S. Bandow, M. Takizawa, K. Hirahara, M. Yudasaka, S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.*, **337**, (2001), 48.
- ¹⁰⁰ S. Bandow, K. Hirahara, T. Hiraoka, G. Chen, P. C. Eklund, *MRS Bull.*, **29**, (2004), 260.
- ¹⁰¹ M. Endo, H. Muramasu, T. Hayashi, Y. A. Kim, M. Terrones, M. S. Dresselhaus, *Nature*, **433**, (2005), 476.
- ¹⁰² J. F. Colomer, L. Henrard, E. Flahaut, G. van Tendeloo, A. A. Lucas, P. Lambin, *Nano Lett.*, **3**, (2003), 685.
- ¹⁰³ A. K. Sadana, F. Liang, B. Brinson, S. Arepalli, S. Farhat, R. H. Hauge, R. E. Smalley, W. E. Billups, *J. Phys. Chem. B*, **109**, (2005), 4416.
- ¹⁰⁴ J. Liu, A. G. Rinzler, H. Dai, J. H. Hafner, R. K. Bradley, P. J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C. B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y.-S. Shon, T. R Lee, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Science*, **280**, (1998), 1253.
- ¹⁰⁵ W. Zhou, Y. H. Ooi, R. Russo, P. Papanek, D. E. Luzzi, J. E. Fischer, M. J. Bronikowski, P. A. Willis, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **350**, (2001), 6.
- ¹⁰⁶ R. L. Carver, H. Peng, A. K. Sadana, P. Nikolaev, S. Arepalli, C. D. Scott, W. E. Billups, R. H. Hauge, R. E. Smalley, *J. Nanoscience and Nanotechnology*, **5**, (2005), 1035.
- ¹⁰⁷ L. A. Girifalco, M. Hodak, R. S. Lee, *Phys. Rev. B*, **62**, (2000), 13104.
- ¹⁰⁸ J. Chen, M. A. Hamon, H. Hu, Y. Chen, A. M. Rao, P. C. Eklund, R. C. Haddon, *Science*, **282**, (1998), 95.
- ¹⁰⁹ A. B. Dalton, W. J. Blau, G. Chambers, J. N. Coleman, K. Henderson, S. Lefrant, B. McCarthy, C. Stephan, H. J. Byrne, *Synth. Met.*, **121**, (2001), 1217.
- ¹¹⁰ M. J. O'Connell, P. Boul, L. M. Ericson, C. Huffman, Y. Wang, E. Haroz, C. Kuper, J. Tour, K. D. Ausman, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **342**, (2001), 265.

-
- ¹¹¹ A. Star, D. W. Steuerman, J. R. Heath, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, (2002), 2508.
- ¹¹² R. Bandyopadhyaya, E. Nativ-Roth, O. Regev, R. Yerushalmi-Rozen, *Nanoletters*, **2**, (2002), 25.
- ¹¹³ R. E. Dickerson, H. R. Drew, B. N. Conner, R. M. Wing, A. V. Fratini, M. L. Kopka, *Science*, **216**, (1982), 475.
- ¹¹⁴ M. C. G. Kahn, S. Banerjee, S. S. Wong. *Nano lett.*, **11**, (2002), 1215.
- ¹¹⁵ F. Pompeo, D. E. Resasco, *Nano Lett.*, **2**, (2002), 369.
- ¹¹⁶ C. Richard, F. Balavoine, P. Schultz, T. W. Ebbesen, C. Mioskowski, *Science*, **300**, (2003), 775.
- ¹¹⁷ F. Henrich, R. Krupke, S. Lebedkin, K. Arnold, R. Fischer, D. E. Resasco, M. M. Kappes, *J. Phys. Chem. B*, **109**, (2005), 105667.
- ¹¹⁸ S. Bandow, A. M. Rao, K. A. Williams, A. Thess, R. E. Smalley, P. C. Eklund, *J. Phys. Chem. B.*, **101**, (1997), 8839.
- ¹¹⁹ M. F. Islam, E. Rojas, D.M. Bergey, A. T. Johnson, A. G. Yodh, *Nano lett.*, **3**, (2003), 269.
- ¹²⁰ Katharina Arnold, Diplomarbeit, Institut für physikalische Chemie, Universität Karlsruhe (2003).
- ¹²¹ S. Lebedkin, K. Arnold, F. Henrich, R. Krupke, B. Renker, M. M. Kappes, *New. J. Phys.*, **5**, (2003), 140.
- ¹²² Oliver Kiowski, Diplomarbeit, Institut für Physikalische Chemie, Universität Karlsruhe (2004).
- ¹²³ J. D. Barnett, S. Block, G. J. Piermarini, *Rev. of Scient. Instr.*, **44**, (1973)
- ¹²⁴ S. Reich, J. Maultzsch, C. Thomsen, *Phys. Rev. B*. **66**, (2002), 035412.

-
- ¹²⁵ V. Barone, J. E. Peralta, M. Wert, J. Heyd, G. E. Scuseria, *Nano lett.*, **8**, (2005). 1621.
- ¹²⁶ Y. Miyauchi, S. Chiashi, Y. Murakami, Y. Hayashida, S. Maruyama, *Chem. Phys. Lett*, **387**, (2004), 198.
- ¹²⁷ S. G. Chou, F. Plentz, J. Jiang, R. Saito, D. Nezich, H. B. Ribeiro. A. Jorio, M. A. Pimenta, Ge. G. Samsonidze, A. P. Santos, M. Zheng, G. B. Onoa, E. D. Semke, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, (2005), 127402.
- ¹²⁸ R. Heitz, H. Born, F. Guffarth, P. Stier, A. Schliwa, A. Hoffmann, D. Bimberg, *Phys. Rev. B*, **64**, (2001), 241305.
- ¹²⁹ H. Benisty, *Phys. Rev. B*, **51**, (1995), 13281.
- ¹³⁰ H. Zhao, S. Moehl, H. Kalt, *Phys. Rev. Lett.*, **89**, (2002), 097401.
- ¹³¹ H. Htoon, M. J. O'Connell, S. K. Doom, V. I. Klimov, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, (2005), 127403.
- ¹³² F. Plentz, H. B. Riberio, A. Jorio, M. S. Strano, M. A. Pimenta, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, (2005), 247401.
- ¹³³ V. Perebeinos, J. Tersoff, P. Avouris, *Phys. Rev. Lett.*, **94**, (2005), 027402.
- ¹³⁴ M. S. Dresselhaus, P. C. Eklund, *Adv. Phys.*, **49**, (2000), 705.
- ¹³⁵ H. Zhao, S. Mazumdar, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, (2004), 157402.
- ¹³⁶ S. Zaric, G. N. Ostojic, J. Shaver, J. Kono, O. Portugall, P. H. Frings, G. L. J. A. Rikken, M. Furis, S. A. Crooker, X. Wei, V. C. Moore, R. H. Hauge, and R. E. Smalley, *Phys. Rev. Lett.*, **96**, (2006), 016406.
- ¹³⁷ R. B. Capaz, C. D. Spataru, S. I. Beigi, S. G. Louie, [oai:arXiv.org:cond-mat/0606474](https://arxiv.org/abs/cond-mat/0606474) (2006).
- ¹³⁸ O. Kiowski, K. Arnold, S. Lebedkin, F. Hennrich, M. Kappes, in Vorbereitung

-
- ¹³⁹ R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *J. Appl. Phys.*, **73**, (1993), 494.
- ¹⁴⁰ J. Wei, L. Ci, B. Jiang, Y. Li, X. Zhang, H. Zhu, C. Xu, D. Wu, . *Mater. Chem.*, **13**, (2003), 1340
- ¹⁴¹ L. Feng, S. G. Chou, R. Wencai, J. A. Gardecki, A. K. Swan, M. S. Ünlü, B. B. Goldberg, H.-M. Cheng, M. S. Dresselhaus, *J. Mater. Res.*, **18**, (2003), 1251.
- ¹⁴² J. Wei, B. Jiang, X. Zhang, H. Zhu, D. Wu, *Chem. Phys. Lett.*, **376**, (2003), 753.
- ¹⁴³ A. K. Swan, Y. Yin, B. B. Goldberg, M. S. Unlu, C. Chamon, W. Bacsa, R. Bacsa, Nanotube 2004 conference.
- ¹⁴⁴ B. I. Yakobson, C. J. Brabec, J. Bernholc, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, (1996), 2511.
- ¹⁴⁵ P. N. D'yachkov, D. V. Makaev, *Phys. Rev. B*, **74**, (2006), 155442.
- ¹⁴⁶ R. R. Bacsa, A. Peigney, Ch. Laurent, P. Puech, W. S. Bacsa, *Phys. Rev. B*, **65**, (2002), 161404.
- ¹⁴⁷ S. Bandow, G. Chen, G. U. Sumanasekera, R. Gupta, M. Yudasaka, S. Iijima, P. C. Eklund, *Phys. Rev. B*, **66**, (2002), 075416.
- ¹⁴⁸ F. Li, S. G. Chou, W. Ren, J. A. Gardecki, A. K. Swan, M. S. Ünlü, B. B. Goldberg, H.-M. Cheng, M. S. Dresselhaus, *J. Mat. Res.*, **18**, (2003), 1251.
- ¹⁴⁹ Z. Liu, K. Suenaga, H. Yoshida, T. Sugai, H. Shinohara, S. Iijima, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, (2005) 187406
- ¹⁵⁰ E. Flahaut, R. R. Bacsa, A. Peigney, Ch. Laurent, *Chem. Commun.*, **12**, (2003), 1442.
- ¹⁵¹ T. Hertel, A. Hagen, V. Talalaev, K. Arnold, F. Henrich, M. M. Kappes, S. Rosenthal, J. McBride, H. Ulbricht, E. Flahaut, *Nano lett.*, **3**, (2005), 511.

-
- ¹⁵² K. Iakoubovskii, N. Minami, S. Kazaoui, T. Ueno, Y. Miyata, K. Yanagi, H. Kataura, S. Ohshima, T. Saito, *J. Phys. Chem. B*, **110**, (2006), 17420.
- ¹⁵³ T. Okazaki, S. Bandow, G. Tumara, Y. Fujita, K. Iakoubovskii, S. Kazaoui, N. Minami, T. Saito, K. Suenaga, S. Iijima, *Phys. Rev. B*, **74**, (2006), 153403.
- ¹⁵⁴ O. Lourie, H. D. Wagner, *J. Mater. Res.*, **13**, 9, (1998), 2418.
- ¹⁵⁵ J. R. Wood, M. D. Frogley, E. R. Meurs, A. D. Prins, T. Peijs, D. J. Dunstan, H. D. Wagner, *J. Phys. Chem. B*, **103** (1999), 10388.
- ¹⁵⁶ V. G. Hadjiev, M. N. Iliev, S. Arepalli, P. Nikolaev, B. S. Files, *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 21, (2001), 3193.
- ¹⁵⁷ S. Reich, C. Thomson, P. Ordejón, *Phys. Rev. B*, **65**, (2002), 153407.
- ¹⁵⁸ Y. Jin, F. G. Yuan, *Comput. Sci. Technol.*, **63**, (2003), 1507.
- ¹⁵⁹ N. H. Fletcher, „*The Chemical Physics of Ice*“, University Press, Cambridge, 1970.
- ¹⁶⁰ H. Htoon, M. J. O’Connell, P. J. Cox, S. K. Doorn, V. I. Klimov, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, (2004), 027401.
- ¹⁶¹ J. Tersoff, R. S. Ruoff, *Phys. Rev. Lett.*, **73**, (1994) 676.
- ¹⁶² U. D. Vanketeswaran, A. M. Rao, E. Richter, M. Menon, A. Rinzler, R. E. Smalley, P.C. Eklund, *Phys. Rev. B*, **59**, (1999), 10928.
- ¹⁶³ M. H. F. Sluiter, V. Kumar, Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B*, **65**, (2002), 161402
- ¹⁶⁴ S. Reich, C. Thomsen, P. Ordejón, *Phys. Stat. Sol. B*, **235**, (2003), 354.
- ¹⁶⁵ D. Y. Sun, D. J. Shu, M. Ji, F. Liu, M. Wang, X. G. Gong, *Phys. Rev. B*, **70**, (2004), 165417.
- ¹⁶⁶ P. Tangney, R. B. Capaz, C. D. Spataru, M. L. Cohen, S. G. Louie, *Nano Lett.*, **5**, (2005), 2268.

-
- ¹⁶⁷ M. Hasegawa, K. Nishidate, *Phys. Rev. B*, **74**, (2006), 115401.
- ¹⁶⁸ S. Kazaoui, N. Minami, H. Yamawaki, K. Aoki, H. Kataura, Y. Achiba, *Phys. Rev. B*, **62**, (2000), 1643.
- ¹⁶⁹ P. V. Terdesai, A. K. Sood, D. V. S. Muthu, R. Sen, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, *Chem. Phys. Lett.*, **319**, (2000), 296.
- ¹⁷⁰ S. Rols, I. N. Goncharenko, R. Almairac, J. L. Sauvajol, I. Mirebeau, *Phys. Rev. B*, **64**, (2001), 153401.
- ¹⁷¹ U. D. Vanketeswaran, A. Brandsen, U. Schlecht, A. M. Rao, E. Richter, I. Loa, K. Sysassen, P. C. Eklund, *Phys. Stat. Sol. B*, **223**, (2001), 225.
- ¹⁷² U. D. Vanketeswaran, D. L. Masica, G. U. Sumanasekera, C. A. Furtado, U. J. Kim, P. C. Eklund, *Phys. Rev. B*, **68**, (2003), 241406.
- ¹⁷³ M. S. Amer, M. M. El-Ashry, J. F. Maguire, *J. Chem. Phys.*, **121**, (2004), 2752.
- ¹⁷⁴ A. Merlen, N. Bendiab, P. Toulemonde, A. Aoizerat, A. San Miguel, J. L. Sauvajol, G. Montagnac, H. Cardon, P. Petit, *Phys. Rev. B*, **72**, (2005), 1035409.
- ¹⁷⁵ S. Lebedkin, K. Arnold, O. Kiowski, F. Hennrich, M. M. Kappes, *Phys. Rev. B*, **73**, (2006), 094109.
- ¹⁷⁶ J. Wu, W. Walukiewicz, W. Shan, E. Bourret-Courchesne, J. W. Ager III, K. M. Yu, E. E. Haller, K. Kissell, S. Bachilo, R. B. Weisman, R. E. Smalley, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, (2004), 017404.
- ¹⁷⁷ K. Arnold, S. Lebedkin, O. Kiowski, F. Hennrich, M. M. Kappes, *Nano Lett.*, **12**, (2004), 2349.
- ¹⁷⁸ L.-J. Li, R. J. Nicholas, R. S. Deacon, P. A. Shields, *Phys. Rev. Lett.*, **93**, (2004), 156104.
- ¹⁷⁹ S. Lebedkin, K. Arnold, O. Kiowski, F. Hennrich, M. M. Kappes, *AIP Conf. Proc.*, **786**, (2005), 124.

-
- ¹⁸⁰ S. K. Doorn, R. E. Fields, H. Hu, M. A. Hamon, R. C. Haddon, J. P. Selegue, V. Majidi, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, (2002), 3169.
- ¹⁸¹ S. K. Doorn, M. S. Strano, M. J. O'Connell, E. H. Haroz, K. L. Rialon, R. H. Hauge, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem. B*, **107**, (2003), 6063.
- ¹⁸² M. J. O'Connell, P. Boul, L. M. Ericson, C. Huffman, Y. Wang, E. Haroz, C. Kuper, J. Tour, K. D. Ausman, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **342**, (2001), 265.
- ¹⁸³ D. A. Heller, R. M. Mayrhofer, S. Baik, Y. V. Grinkova, M. L. Usrey, M. S. Strano, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, (2004), 14567.
- ¹⁸⁴ K. J. Ziegler, D. J. Schmidt, U. Rauwald, K. N. Shah, E. L. Flor, R. H. Hauge, R. E. Smalley, *Nano Lett.*, **5**, (2005), 2355.
- ¹⁸⁵ G. S. Duesberg, J. Muster, V. Krstic, M. Burghard, S. Roth, *Appl. Phys. A*, **67**, (1998) 117.
- ¹⁸⁶ D. Chattopadhyay, S. Lastella, S. Kim, R. Papadimitrakopoulos, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, (2002), 728.
- ¹⁸⁷ S. Niyogo, H. Hu, M. A. Hamon, P. Bhowmik, B. Zhao, S. M. Rozenzhak, J. Chen, M. E. Itkis, M. S. Meier, R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, (2001), 733.
- ¹⁸⁸ E. Farkas, M. E. Anderson, Z. Chen, A. G. Rinzler, *Chem. Phys. Lett.*, **363**, (2002), 111.
- ¹⁸⁹ X. Huang, R. S. Mclean, M. Zheng, *Anal. Chem.*, **77**, (2005), 6225.
- ¹⁹⁰ C.E. Brennen, „Cavitation of bubble dynamics“, Oxford University Press, New York (1995).
- ¹⁹¹ M. P. Brenner, S. Hilgenfeldt, D. Lohse, *Rev. Mod. Phys.*, **74**, (2002), 425.
- ¹⁹² T. Q. Nguyen, Q. Liang, H.-H. Kausch, *Polymer*, **38**, (1996), 3783.

-
- ¹⁹³ J. Liu, A. G. Rinzler, H. Dai, J. H. Hafner, R. K. Bradley, P. J. Boul, A. Lu, T. Iverson, K. Shelimov, C. B. Huffman, F. Rodriguez-Macias, Y.-S. Shon, T. R. Lee, D. T. Cobert, R. E. Smalley, *Science*, **280**, (1998), 1253.
- ¹⁹⁴ G. Maurin, I. Stepanek, P. Bernier, J. F. Colmer, J. B. Nagy, F. Henn, *Carbon*, **39**, (2001), 1273.
- ¹⁹⁵ M. Yudasaka, M. Zhang, C. Jabs, S. Iijima, *Appl. Phys. A*, **71**, (2000), 449.
- ¹⁹⁶ V. Zorbias, A. Ortiz-Acevedo, A. B. Dalton, M. M. Yoshida, G. R. Dieckmann, R. H. Baughman, R. K. Draper, M. Jose-Yacamán, I. H. Musselman, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, (2004), 7222.
- ¹⁹⁷ Z. Chen, K. J. Ziegler, J. Shaver, R. H. Hauge, R. S. Smalley, *J. Phys. Chem. B*, **110**, (2006), 11624.
- ¹⁹⁸ J. B. Keller, S. I. Rubinow, *J. Fluid. Mech.*, **75**, (1976), 705.
- ¹⁹⁹ M. W. A. Kuijpers, P. D. Iedema, M. F. Kemmere, J. T. F. Keurentjes, *Polymers*, **45**, (2004), 6461.
- ²⁰⁰ F. Hennrich, R. Krupke, K. Arnold, J. A. Rojas-Stütz, S. Lebedkin, T. Koch, T. Schimmel, M. M. Kappes, *J. Phys. Chem.*, akzeptiert.
- ²⁰¹ T. Natsuki, M. Endo, *Appl. Phys. A*, **80**, (2005), 1463.
- ²⁰² M. W. A. Kuijpers, D. van Eck, M. F. Kemmere, F. T. F. Keurentjes, *Science*, **298**, (2002), 1969.
- ²⁰³ M. W. A. Kuijpers, Dissertation, Technische Universität Eindhoven, (2004).
- ²⁰⁴ M. W. A. Kuijpers, Email-Kontakt, (2005).
- ²⁰⁵ Q. Zhong, D. Inniss, K. Kjoller, V. B. Elings, *Surf. Sci. Lett.*, **290**, (1993), 688.
- ²⁰⁶ G. K. H. Pang, K. Z. Baba-Kishi, A. Patel, *Ultramicroscopy*, **81**, (2000), 35.

Publikationsliste

2003

"Electron Autodetachment from Isolated Nickel and Copper Phthalocyanine-Tetrasulphonate-Tetraanions: Isomer Specific Rates",

K. Arnold, T. S. Balaban, M. N. Blom, O. T. Ehrler, S. Gilb, O. Hampe, J. E. van Lier, J. M. Weber, M. M. Kappes, *J. Phys. Chem. A*, **107**, (2003), 794.

"Photoluminescence of Single-Walled Carbon Nanotubes: Estimate of the Lifetime and FTIR-Luminescence Mapping",

S. Lebedkin, K. Arnold, F. Hennrich, R. Krupke, B. Renker, M. M. Kappes, Proceedings of the International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials – Progress in Molecular Nanostructures (IWEPNM 2003) *AIP Conference Proceedings*, **685**, (2003), 234.

"FTIR-Luminescence mapping of dispersed single-walled nanotubes",

S. Lebedkin, K. Arnold, F. Hennrich, R. Krupke, B. Renker and M. M. Kappes, *New J. Phys.*, **5**, (2003), 140.

2004

"Strain-Induced Shifts of the Photoluminescence of Single-Walled Carbon Nanotubes in Frozen Aqueous Dispersions",

K. Arnold, S. Lebedkin, F. Hennrich, M. M. Kappes, Proceedings of the International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials – Progress in Molecular Nanostructures (IWEPNM 2004) *AIP Conf. Proc.*, **723**, (2004), 116.

"Matrix-imposed Stress-induced Shifts in the Photoluminescence of Single-walled Carbon Nanotubes at Low Temperatures",

K. Arnold, S. Lebedkin, O. Kiowski, F. Hennrich, and M. M. Kappes, *Nano Lett.*, **12**, (2004), 2349.

2005

Raman Spectroscopy of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes from various Sources",

F. Hennrich, R. Krupke, S. Lebedkin, K. Arnold, R. Fischer, D. E. Resasco, M. M. Kappes, *J. Phys. Chem. B*, **109**, (2005), 105667.

"Spectroscopy of Single- and Doublewall Carbon Nanotubes in different Environments",

T. Hertel, A. Hagen, V. Talalaev, K. Arnold, F. Hennrich, M. M. Kappes, S. Rosenthal, J. McBride, H. Ulbricht, E. Flahaut, *Nano Lett.*, **3**, (2005), 511.

"Detection Of Single Carbon Nanotubes in Aqueous Dispersion via Photoluminescence",

O. Kiowski, K. Arnold, S. Lebedkin, F. Hennrich, M. M. Kappes, Proceedings of the International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials – Progress in Molecular Nanostructures (IWEPNM 2005), *AIP Conf. Proc.*, **786**, (2005), 139.

"Interband Transition Energy Shifts in Photoluminescence of Single-Walled Carbon Nanotubes under Hydrostatic Pressure",

S. Lebedkin, K. Arnold, O Kiowski, F. Hennrich, M. M. Kappes, Proceedings of the International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials – Progress in Molecular Nanostructures (IWEPNM 2005), *AIP Conf. Proc.*, **786**, H. Kuzmany, J. Fink, M Mehring, S. Roth, (2005), 124.

2006

"Raman Study of Individually Dispersed Single-Walled Carbon Nanotubes under Pressure",

S. Lebedkin, K. Arnold, O. Kiowski, F. Hennrich and M. M. Kappes, *Phys. Rev. B.*, **73**, (2006), 094106.

"Physical chemical characterization of DNA-SWNT suspensions and associated composites",

S. Malik, S. Vogel, H. Rösner, K. Arnold, F. Hennrich, A-K. Köhler, C. Richert, M. M. Kappes, *Compos. Sci. Technol.*, **67**, (2006), 916.

"Length separation studies of single walled carbon nanotube dispersions",

K. Arnold, F. Hennrich, R. Krupke, S. Lebedkin, M. M. Kappes, *Phys Stat. Sol. (b)*, **243**, (2006), 3073.

2007

Photoluminescence microscopy of carbon nanotubes grown by chemical vapor deposition: influence of external dielectric screening on optical transition energies",

Oliver Kiowski, Sergei Lebedkin, Frank Hennrich, Sharali Malik, Harald Roesner, Katharina Arnold, Christoph Suergers, and Manfred M. Kappes, *Phys. Rev. B*, **75**, (2007) 075421.

"The mechanism of cavitation-induced scission of single-walled carbon nanotubes",

F. Hennrich, S. Lebedkin, K. Arnold, J. Rojas, T. Koch, T. Schimmel, R. Krupke, and M. M. Kappes, *J. Phys. Chem. B*, **111**, (2007), 1932.

„Signatures of low-energy dark excitonic states in the photoluminescence of single-walled carbon nanotubes“

O. Kiowski, K. Arnold, S. Lebedkin, F. Henrich, M. Kappes, eingereicht.

Danksagung

Ich möchte an dieser Stelle allen Personen danken, die durch ihre Hilfe und Unterstützung wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Prof. Dr. M. M. Kappes für die Themenstellung und für die Unterstützung.

Prof. Dr. M. Olzmann für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Meinen beiden direkten Betreuern *Sergei Lebedkin* und *Frank Hennrich* für die wertvolle Hilfestellung, die Diskussionsbereitschaft, die vielen konstruktiven Vorschlägen, die Süßigkeiten sowie das gute Büroklima.

Meinen *gesamten Kollegen am INT* für das schöne Arbeitsklima, insbesondere *Oliver Kiowski* für seine unkomplizierte Hilfe bei allen Fragen, *Marco Neumaier* für das Korrekturlesen in letzter Minute und *Ralph Krupke* für die Diskussionsbereitschaft und die für ihn selbstverständliche Hilfe.

Meinem *gesamten Arbeitskollegen an der Universität Karlsruhe*.

Den ehemaligen Kollegen *Carsten Störmer* und *Joachim Tillich* für das Korrekturlesen und die liebe Freundschaft.

Martijn Kujiper, *Peter Laufer* und *Stephanie Reich* für die Überlassung von hilfreichen Daten, Bildern und Informationen sowie *Tobias Hertel* für die Zusammenarbeit.

Lothar Sinn, *Olaf Wollersheim* und dem *Team 6* für die unkomplizierte und prompte Hilfe in allen Fragen.

Den *Angestellten der IFP-Werkstatt* für die unkomplizierte Hilfe bei zahlreichen Aufbauten.

Burkhard Renker für die Überlassung des FT-Ramanspektrometers und der Diamantdruckzelle.

Eberhard Kretzschmar und *Erika Schütze* für die vielen Diskussionen.

Einen ganz besonderen Dank an meinen Lebensgefährten *Jean-Marc Beyer* für seine liebevolle Zuneigung, sein Verständnis und seine aufopfernde Hilfe, sowie *allen Ehrenamtlichen des Katzenschutzverein Karlsruhe und Umgebung e.V.* für den hilfreichen Ausgleich.

Lebenslauf

Katharina Elisabeth Natascha Arnold
geboren am 24. Mai 1977 in Karlsruhe

Wissenschaftlicher Werdegang

- Seit 07/03 **Promotion** als wissenschaftliche Mitarbeiterin
„Untersuchung der elektronischen/optischen Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren“
am Institut für Nanotechnologie, Forschungszentrum Karlsruhe in Kooperation mit dem Institut für Physikalische Chemie Mikroskopischer Systeme, Universität Karlsruhe (TH).
- 12/02 – 06/03 **Diplomarbeit**
„Experimentelle Untersuchungen der elektronischen Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren mit Hilfe der Photolumineszenzspektroskopie“
am Institut für Nanotechnologie, Forschungszentrum Karlsruhe in Kooperation mit dem Institut für Physikalische Chemie Mikroskopischer Systeme, Universität Karlsruhe (TH).
- 10/97 – 10/02 **Studium** Chemie, Diplom, Universität Karlsruhe (TH)

Schulbildung

- 1994 – 1997 Abitur: Berufliches Gymnasium mit der Fachrichtung Ernährung und Hauswirtschaft, Elisabeth-Selbert-Schule, Karlsruhe
- 1993 – 1994 1 jähr. Berufskolleg f. Ernährung und Hauswirtschaft
Gertrud-Bäumer-Schule, Karlsruhe
- 1987 – 1993 Realschule Neureut, Karlsruhe mit Abschluss
- 1983 – 1987 Grundschule, Südschule-Neureut, Karlsruhe

