

Elektrolumineszenz organischer Moleküle nach Kontaktierung mit Kohlenstoff-Nanoröhren

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

von der Fakultät für Physik der

Universität (TH) Karlsruhe

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Phys. Christoph Wolfgang Marquardt

aus

Freudenstadt

Tag der mündlichen Prüfung:

06.11.2009

Referent:

Prof. Dr. Hilbert von Löhneysen

Korreferent:

Prof. Dr. Elmar Dormann

Betreuer:

Dr. Ralph Krupke

Abstract

Electroluminescence from organic molecules contacted by single-walled carbon nanotubes

This work focused on contacting organic, fluorescent molecules with electrodes made of metallic single-walled carbon nanotubes (SWNTs). Transport measurements were combined with optical spectroscopy to detect and spectrally analyze emitted electroluminescence light with respect to a characteristic emission wavelength of the molecule.

In a first step, a procedure was developed to fabricate a nanoscale gap in a metallic SWNT based on electrical breakdown of the tube. This procedure allows to create a gap of sub-10 nm size and to control its position along the tube. Organic molecules specifically designed for this experiment with a chromophore subunit were deposited into this gap via electric fields. Electroluminescence (EL) originating from the molecule junction has been observed during charge transport on several samples and was spectrally analyzed. One of these samples exhibits an EL-signal which bears obvious spectral resemblance with the fluorescence signal of the molecule on HOPG-surfaces under high vacuum conditions. The detected EL-signal from this sample is most likely light emission from the molecule indicating charge transport through the molecule.

During the development of the fabrication procedure for nanoscale gaps in SWNTs, metallic SWNTs were irradiated locally with electrons of low energy. A significant change of nanotube conductivity was observed which turned out to be completely reversible by applying a high voltage to the tube. Further investigation of this reversible metal to insulator transition in metallic SWNT devices was an additional subject of this work. The transition from a low-resistive, metallic state to a high-resistive, insulating state was monitored by electron transport measurements. Both states are stable in time. The data is evidence for a local perturbation of the nanotube electronic system by removable trapped charges in the underlying substrate. Further experiments exclude structural damage of the nanotube.

Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit wurden organische, fluoreszierende Moleküle mit Elektroden aus metallischen Kohlenstoff-Nanoröhren (SWNTs) kontaktiert. An diesen Molekül-Nanoröhren-Hybriden wurden Transportmessungen in Kombination mit optischer Spektroskopie durchgeführt, um emittiertes Elektrolumineszenzlicht zu detektieren und spektral hinsichtlich der charakteristischen Emissionswellenlänge des Moleküls zu untersuchen.

Zunächst wurde dazu ein Verfahren zur Herstellung einer nanoskaligen Lücke in einer metallischen SWNT entwickelt, das auf dem elektrischen Durchbruch der SWNT basiert. Dieses Verfahren ermöglicht die Erzeugung von Lücken der Größe ≤ 10 nm und erlaubt ihre Position entlang der Röhre zu kontrollieren. In die so erzeugte Lücke wurden speziell für dieses Experiment synthetisierte organische Moleküle, die eine Chromophor-Untereinheit besitzen, mittels elektrischer Felder abgeschieden. An den Hybridsystemen wurden Transportmessungen durchgeführt, wobei einige Proben eine Elektrolumineszenz (EL) am Ort des Molekülkontaktes zeigten. Eines der EL-Spektren zeigt eine deutliche Übereinstimmung mit dem Fluoreszenzspektrum des Moleküls auf HOPG im Hochvakuum. Dieses EL-Signal stammt daher vermutlich von dem Molekül und stellt somit ein Indiz für die Beteiligung des Moleküls am gemessenen Stromtransport dar.

Im Rahmen der Entwicklung des Herstellungsverfahrens für die nanoskaligen Lücken innerhalb von SWNTs wurden metallische SWNTs lokal mit Elektronen niedriger Energie bestrahlt. Dabei konnte eine deutliche Leitwertänderung der SWNT beobachtet werden, die sich beim Anlegen einer hohen Spannung als vollständig reversibel herausstellte. Diese reversible Metall-Isolator-Transformation in metallischen SWNT wurde in dieser Arbeit zusätzlich näher untersucht. Dabei wurde die Transformation von einem niederohmigen, metallischen Zustand zu einem hochohmigen, isolierenden Zustand durch Transportmessungen untersucht. Beide Zustände sind zeitlich stabil. Die Daten weisen auf eine lokale Störung des Elektronensystems der Nanoröhre hin, hervorgerufen durch Ladungsträgerimplantation in das unter der Nanoröhre liegende Substrat. Weitere Experimente schließen strukturelle Defekte der Nanoröhre aus.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen	5
2.1. Einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren (SWNTs)	5
2.1.1. Geometrie der SWNTs	5
2.1.2. Elektronische Eigenschaften von SWNTs	7
2.1.3. Synthese und Aufbereitung von SWNTs und Suspensionen	12
2.2. Organische Moleküle	16
2.2.1. Aromatische Kopplung	16
2.2.2. Lumineszenz von Molekülen	17
2.2.3. Energietransfer	21
2.2.4. Photolumineszenz an Grenzschichten	23
3. Hybride aus Molekülen und SWNT	25
3.1. Messaufbau	25
3.1.1. Elemente des optischen Messaufbaus	26
3.1.2. Transport-Messaufbau: Der Parameter-Analysator	33
3.1.3. Kalibration	33
3.2. Herstellung von Elektroden aus metallischen SWNTs	37
3.2.1. Elektronenstrahlolithographie und Röhrenabscheidung	37
3.2.2. Konditionieren von metallischen SWNTs	41
3.2.3. Transportcharakteristiken von einzelnen Nanoröhren	41
3.2.4. Elektrischer Durchbruch an SWNTs	45
3.3. Moleküle	53
3.3.1. Molekül A: $C_{88}H_{76}N_4O_4$	53
3.3.2. Molekül B: $C_{208}H_{244}N_4O_{16}$	53
3.3.3. Molekülderivate: Die Moleküle C und D	66
3.4. Herstellung der Molekül-Nanoröhren-Hybride	70
3.4.1. Transporteigenschaften vor und nach dem Elektrischen Durchbruch	70
3.4.2. Das Abscheiden von Molekülen	70

3.5.	Charakterisierung der Molekül-Nanoröhren-Hybride	70
3.5.1.	Transport und Spektroskopie an den Hybridstrukturen . . .	70
3.5.2.	Mögliche Ursachen der bathochromen Verschiebung . . .	80
3.6.	Kontrollexperiment I: Photolumineszenz von Molekül B auf Oberflächen	84
3.7.	Kontrollexperiment II: Seitenwandfunktionalisierung von SWNTs mit Molekül B	87
3.8.	Kontrollexperiment III: Hybridsysteme mit Molekülderivaten	90
3.9.	Zusammenfassung	92
4.	Reversible Metall-Isolator-Transformation in metallischen SWNTs	93
4.1.	Messaufbau	94
4.2.	Probenherstellung	96
4.3.	Durchführung des Experiments	97
4.3.1.	Konditionierung	97
4.3.2.	Linienscans auf Siliziumsubstraten	98
4.3.3.	Reversibilität	100
4.3.4.	Punktbestrahlung	103
4.4.	Diskussion des Transformationsmechanismus	105
4.4.1.	Erzeugung von strukturellen Defekten im Kohlenstoffnetzwerk	105
4.4.2.	Moleküladsorption und Modifikation der Kontaktregion . . .	105
4.4.3.	Graphitisierung und Amorphisierung des Kohlenstoffgerüsts	106
4.4.4.	Ladungsträgerimplantation in das Siliziumoxid	106
4.5.	Diskussion des Transportmechanismus im isolierenden Zustand . .	109
4.5.1.	Gateabhängigkeit	109
4.5.2.	Strom-Spannungskennlinien	109
4.6.	Zusammenfassung	111
5.	Zusammenfassung und Ausblick	113
A.	Kollektorwirkungsgrad des Objektivs	119
B.	Herstellung von Elektroden aus metallischen SWNT	123
C.	Röntgenstrukturanalyse	125
D.	Kontrollexperimente	127
D.1.	Photolumineszenz von Molekül B auf Si (800 nm Oxid)	127
D.2.	Photolumineszenz von Molekül B auf HOPG	128
D.3.	Reflexionsgrad von HOPG und Silizium (800 nm Oxid)	129

D.4. Reflexionsgrad von Palladium und Silber	129
E. Zusatzmaterial zu "Reversible Metall-Isolator-Transformation"	131
E.1. $I_{high}(V_{high})$ Kennlinien	131
E.1.1. Konditionieren und Wiederherstellung	131
E.2. Monte-Carlo-Simulationen	133
Abkürzungsverzeichnis	137
Abbildungsverzeichnis	139
Literaturverzeichnis	143
Veröffentlichungen	155

1. Einleitung

Die Entwicklung des ersten Transistors im Jahre 1948 durch Bardeen und Brattain [1] stellt eine der nutzbringendsten technologischen Innovationen des letzten Jahrhunderts dar. Transistoren bilden die Grundlage aller elektronischen Schaltungen und sind damit Bestandteil jedes Computersystems. Der Bedarf an immer höheren Integrationsdichten in integrierten Halbleiterschaltungen erfordert eine kontinuierliche Verkleinerung der Halbleiterbauelemente. Aktuelle Prognosen sagen Strukturabmessungen von ~ 20 nm für das Jahr 2015 voraus [2]. Darüberhinaus versprechen neue Technologien eine weitere Miniaturisierung logischer Bauelemente. Die Molekulare Elektronik verfolgt dabei den Ansatz, einzelne funktionale Moleküle als Elemente in elektronischen Schaltungen zu verwenden. Bereits 1974 diskutierten Aviram und Ratner die Verwendung eines einzelnen organischen Moleküls als Diode [3]. Dabei besteht die Herausforderung darin, solche Moleküle zu kontaktieren und die elektrischen Eigenschaften zu untersuchen.

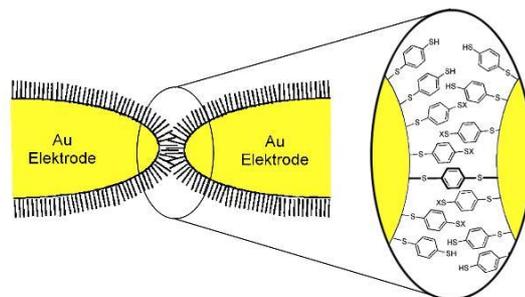


Abbildung 1.1.: Schematische Darstellung eines mechanisch kontrollierbaren Bruchkontakts. Zwischen den Goldelektroden, an die eine Spannung angelegt wird und ein Strom gemessen wird, hat sich eine Lage Moleküle (Benzol-1,4-dithiol) angeordnet. (Bildquelle [4], modifiziert.)

In den letzten 10 bis 15 Jahren gab es eine Reihe von Grundlagenexperimenten mit unterschiedlichen Ansätzen Moleküle mit Elektroden zu kontaktieren, um Transportmessungen durchzuführen. Eine Methode ist die Kontaktierung von sich selbstanordnenden Monolagen aus Molekülen mit der Spitze eines Rastertunnelmikroskops (STM = Scanning Tunneling Microscope) [5]. Eine weitere Methode ist

die Verwendung von mechanisch kontrollierbaren Bruchkontakten (MCBJ = Mechanically Controlable Break Junction) [4, 6], siehe Abbildung 1.1. Ferner ist durch die Herstellung von Elektroden mittels Elektromigration an metallischen Drähten [7] eine Möglichkeit gegeben, Moleküle zu kontaktieren [8, 9]. Alle beschriebenen Techniken verwenden Metallelektroden, typischerweise Gold, um Moleküle über Ankergruppen zu kontaktieren. In MCBJ-Experimenten werden daher Moleküle mit Thiolendgruppen eingesetzt, da die sich ausbildende kovalente Gold-Schwefel-Bindung sehr stabil ist. Allerdings hat sich gezeigt, dass die Mobilität der Goldatome zu instabilen Kontaktkonfigurationen führen kann und Fluktuationen der Bindungen auftreten können [6]. Kohlenstoff-Nanoröhren hingegen verfügen über ein definiertes, stabiles Kohlenstoffgerüst, das hohe Ströme stabil und ohne Elektromigration leiten kann [10, 11] und stellen daher ideale molekulare Zuleitungen dar. Im Gegensatz zu den konventionellen Top-Down-Methoden mit Elektroden aus Metall ist eine einwandige Kohlenstoff-Nanoröhre (SWNT = Single-Walled Carbon Nanotube) mit typischerweise 1 nm Durchmesser in sich ein Objekt von molekularer Dimension. Die Anzahl kontaktierbarer Moleküle ist daher eingeschränkt.

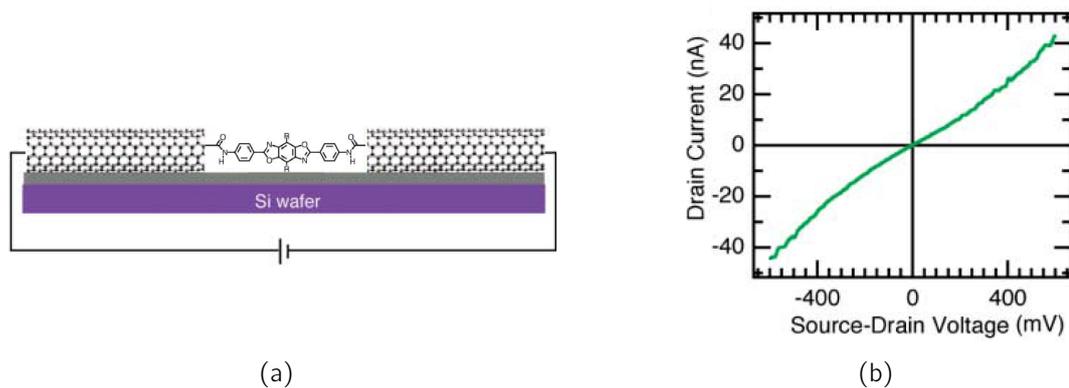


Abbildung 1.2.: Schema eines mit SWNTs kontaktierten Moleküls (a), sowie eine von Guo et al. gemessenen Strom-Spannungskennlinie. (Bildquelle [12], modifiziert.)

Wenige Arbeiten beschäftigten sich in der Vergangenheit mit der Kontaktierung von Molekülen durch SWNTs. Qi et al. [13] zeigten 2004, dass SWNTs als quasi eindimensionale Elektroden verwendet werden können, um organische Feldeffekttransistoren durch Kontaktierung von Pentacen-Nanokristalliten herzustellen. Eine weitere Arbeitsgruppe berichtete über die kovalente Anbindung von Molekülen an metallische SWNTs [12, 14]. In diesen Arbeiten wurde eine SWNT lokal in einem Sauerstoffplasma geätzt, um eine Lücke in der Röhre herzustellen. An die Nanoröhrenden wurden anschließend Moleküle kovalent angebunden, die dann – so die

Autoren – die SWNT-Lücke überbrücken (siehe Abbildung 1.2a). Die in Abbildung 1.2b dargestellte Strom-Spannungskennlinie wurde an einem derart hergestellten System gemessen und von den Autoren als Stromfluss durch das Molekül interpretiert.

Eine fundamentale Fragestellung in diesen Experimenten ist, in wie weit der Ladungsträgertransport durch das kontaktierte Molekül stattfindet. Die vorliegende Arbeit soll daher einen Schritt weiter gehen. Zusätzlich zu der Strom-Spannungskennlinie soll ein Elektrolumineszenzsignal des durch SWNT-Elektroden kontaktierten Moleküls gemessen und nach der Charakteristik eines im Molekül enthaltenen Chromophors untersucht werden. Ein Fingerabdruck dieses Chromophors im Elektrolumineszenzspektrum wäre ein Nachweis für Stromtransport durch das Molekül.

Diese Arbeit ist wie folgt aufgebaut: Nach einer Beschreibung der grundlegenden Eigenschaften von SWNTs und fluoreszierenden, organischen Molekülen in Kapitel 2, beschäftigt sich Kapitel 3 mit den Molekül-Nanoröhren-Hybriden. Abschnitt 3.1 stellt zunächst den Messaufbau vor. Die Herstellung von Elektroden aus niederohmigen, metallischen SWNTs, die es ermöglichen, Moleküle der Länge ~ 8 nm zu kontaktieren, wird in Abschnitt 3.2 geschildert. Die dazu entwickelten Prozesse zur Erzeugung von nanoskaligen Lücken in SWNTs bauen auf dem am Institut für Nanotechnologie entwickelten Verfahren zur Kontaktierung einzelner metallischer SWNTs [15, 16] auf. Weiterhin werden darin die Randbedingungen vorgestellt, die es ermöglichen, die Position und Größe der Lücke zu kontrollieren. Eine Beschreibung der strukturellen und optischen Eigenschaften der synthetisierten Moleküle erfolgt in Abschnitt 3.3. Diese besitzen einerseits Ankergruppen, welche eine Kontaktierung zur Nanoröhre erlauben, und verfügen andererseits über einen Chromophor-Kern, der Licht bei einer spezifischen Wellenlänge emittiert. Abschnitt 3.4 erläutert die feldgetriebene Abscheidung von Molekülen zwischen die SWNT-Elektroden aus Lösung, analog zur Nanoröhrenabscheidung zwischen Metallelektroden via Dielektrophorese. Danach werden in Abschnitt 3.5 die Transportmessungen an den Hybridsystemen sowie die simultane optische Spektroskopie des emittierten Lichts beschrieben. Dieses Licht wird nach dem charakteristischen Spektrum des Moleküls untersucht. Die Abschnitte 3.6, 3.7 und 3.8 befassen sich schließlich mit Kontrollexperimenten.

Ein weiterer Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit einem neuen Effekt, der reversiblen, elektronenstrahlinduzierten Metall-Isolator-Transformation [17], die während der Untersuchungen zur Entwicklung nanoskaliger Lücken beobachtet wurde. Dieser Effekt wird in Kapitel 4 beschrieben.

Kapitel 5 fasst abschließend die Arbeit zusammen und gibt einen Ausblick auf zukünftige Untersuchungen.

2. Grundlagen

2.1. Einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren (SWNTs)

Kohlenstoff-Nanoröhren sind kleine zylinderförmige Kohlenstoffmoleküle, die in einer Vielzahl verschiedener Variationen existieren. Man unterscheidet zwischen einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren (SWNTs = Single-Walled Carbon Nanotubes), die aus einer einzelnen monoatomaren Zylinderwand bestehen, und mehrwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren (MWNTs = Multi-Walled Carbon Nanotubes), die sich aus mehreren konzentrisch ineinander liegenden Zylinderwänden zusammensetzen. Für diese Arbeit sind nur SWNTs von Interesse. Abschnitt 2.1.1 beschreibt die grundlegende geometrische Struktur von SWNTs, anschließend behandelt Abschnitt 2.1.2 ihre elektronischen Eigenschaften. Eine ausführliche Beschreibung findet sich in [18, 19]. Abschnitt 2.1.3 befasst sich kurz mit der Herstellung von Nanoröhren und ihrer Weiterverarbeitung zu experimentell nutzbaren Nanoröhrensuspensionen.

2.1.1. Geometrie der SWNTs

Neben Diamant ist Graphit ein bekanntes und natürlich vorkommendes Allotrop des Kohlenstoffs. Ein Graphitkristall besteht aus vielen gestapelten, monoatomaren Kohlenstoffschichten, die Graphen genannt werden. Die zweidimensionale Struktur von Graphen basiert auf der kovalenten Bindung der Kohlenstoffatome (fundamentale Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^2$) in sp^2 -hybridisierter Form. Durch Linearkombination eines s - und zweier p -Orbitale entstehen drei Kohlenstoffhybridorbitale, die stabile σ -Bindungen zu drei benachbarten Kohlenstoffatomen ausbilden. Es entsteht dadurch ein hexagonales, honigwabenähnliches Gitter (Abbildung 2.1), das sehr stabil ist.

In dem Wabengitter kann jeder Gittervektor \vec{R} durch zwei Basisvektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 der Länge $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a_0 = \sqrt{3} \cdot a_{C-C}$ geschrieben werden, wobei $a_{C-C} \approx 1.42 \text{ \AA}$ der Abstand zwischen zwei benachbarten Kohlenstoffatomen ist. Die Basisvektoren spannen die Grapheneinheitszelle auf (siehe Abbildung 2.1), die zwei Kohlenstoffatome A und B enthält. Eine SWNT kann theoretisch aus einer Graphenlage konstruiert werden. Rollt man den grau gekennzeichneten Bereich (Bild 2.1) der Graphenebene derart zu einem hohlen Zylinder auf, dass der Gittervektor \vec{C}_h auf

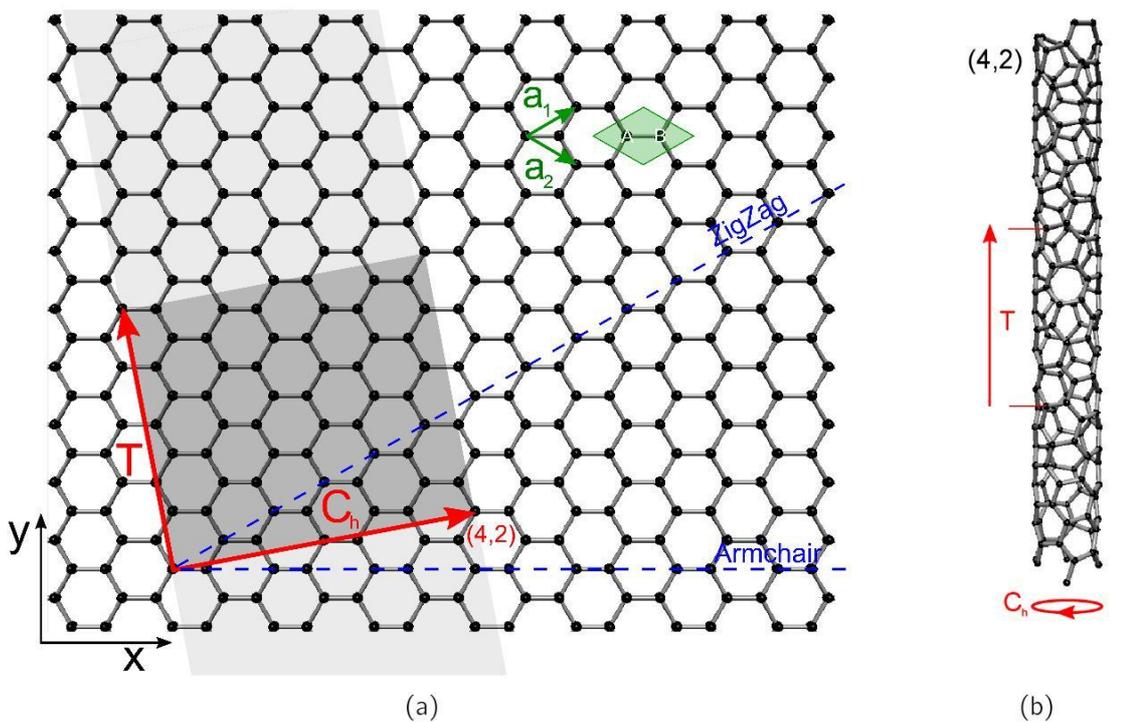


Abbildung 2.1.: a) Hexagonales Graphengitter mit den Gittervektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 und einer Grapheneinheitszelle (grün), die zwei Kohlenstoffatome A und B enthält. Der chirale Vektor $\vec{C}_h = 4\vec{a}_1 + 2\vec{a}_2$ gibt an, welche Gitterpunkte beim Aufrollen zur SWNT ineinander übergehen. Der hellgrau gekennzeichnete Bereich bildet dabei den SWNT-Zylinder. Der Vektor \vec{T} beschreibt die Translationsperiode. Die korrespondierende (4,2)-Röhre ist in b) gezeigt.

dem Zylinderumfang liegt und die Position der Kohlenstoffatome an seinem Anfang und Ende identisch sind, so erhält man eine Nanoröhre einer eindeutig festgelegten Struktur. Der Vektor entlang des Umfangs \vec{C}_h legt die Molekülstruktur und damit die Chiralität der Nanoröhre fest und wird daher *chiraler Vektor* genannt. Da er in der Gitterbasis geschrieben werden kann

$$\vec{C}_h = n \cdot \vec{a}_1 + m \cdot \vec{a}_2 \quad \text{mit } m, n \in \mathbb{Z}, \quad (2.1)$$

wird das Tupel (n, m) verwendet, um die Chiralität der SWNT zu beschreiben. SWNTs des Typs $(n, 0)$ werden als ZigZag-Röhren bezeichnet, da die Anordnung der Kohlenstoffbindungen entlang \vec{C}_h zickzackförmig ist. In gleicher Weise werden Röhren des Typs (n, n) als Armchair-Röhren bezeichnet, da die Anordnung der Kohlenstoffbindungen entlang \vec{C}_h an die Armlehnen eines Sessels erinnert.

Innerhalb dieses Konstruktionsmodells ist es sehr einfach, den Durchmesser einer speziellen (n, m) -Röhre zu berechnen. Er ist gegeben als

$$d = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{\sqrt{3}a_{C-C}}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (2.2)$$

und ist in dieser Arbeit typischerweise von der Größenordnung 1 nm.

Der chirale Vektor definiert nicht nur den Durchmesser der Röhre, sondern auch die Größe der Nanoröhreneinheit. Die Länge der Einheit zelle T ist über den Vektor \vec{T} gegeben, der senkrecht auf \vec{C}_h steht. Für seinen Betrag gilt

$$|\vec{T}| = \frac{3a_{C-C}}{GGT} \sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (2.3)$$

, wobei GGT den größten gemeinsamen Teiler von $(2m+n)$ und $(2n+m)$ bezeichnet. Dieser wird groß und damit $|\vec{T}|$ klein für ZigZag- und Armchair-Röhren.

2.1.2. Elektronische Eigenschaften von SWNTs

Elektronische Bandstruktur von Graphen

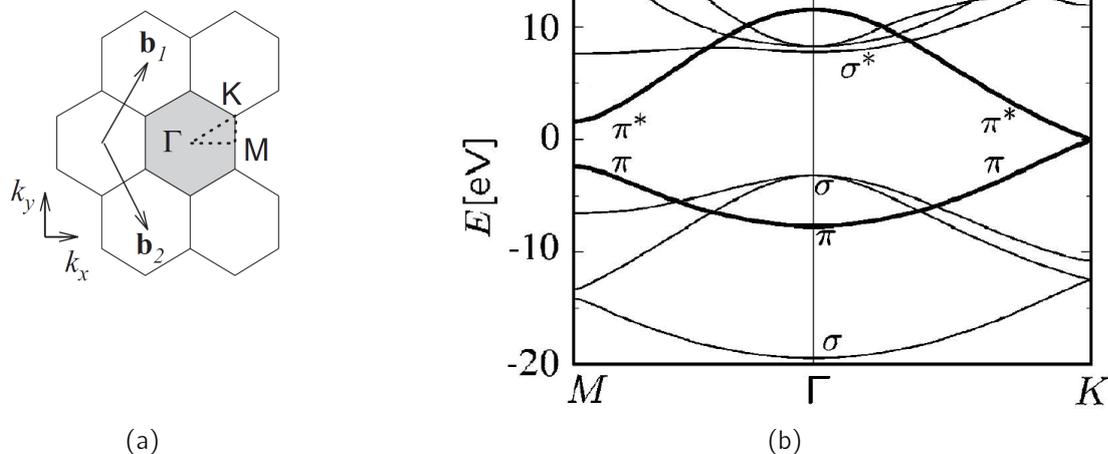


Abbildung 2.2.: a) Brillouinzone (grau markiert) von Graphen mit den Symmetriepunkten Γ , M , K und den reziproken Gittervektoren \vec{b}_1 und \vec{b}_2 . (Bildquelle [20].) b) Elektronische Bandstruktur von Graphen entlang der Richtungen hoher Symmetrie. Die bindenden σ - und antibindenden σ^* -Bänder sind ~ 10 eV voneinander getrennt. Die π - und π^* -Bänder berühren sich an den K -Punkten. Dort ist die Dispersion in guter Näherung linear. Die Fermienergie ist auf Null gesetzt. (Bildquelle [19], modifiziert.)

Während die drei sp^2 -Hybridorbitale durch σ -Bindungen das sehr stabile, hexagonale Graphengerüst ausbilden, steht das verbleibende p -Orbital des Kohlenstoffatoms senkrecht aus der Graphenebene heraus. Es koppelt nicht an die σ -Zustände, sondern überlappt lateral mit benachbarten p -Orbitalen. Aufgrund dieses Überlapps entstehen delokalisierte π - (bindend) und π^* -Orbitale (antibindend). Abbildung 2.2b zeigt die berechneten elektronischen Bänder von Graphen entlang der Richtungen hoher Symmetrie $M - \Gamma - K$ der Brillouinzone (siehe Abbildung 2.2a). Dies ergibt sich aus Schnitten durch die zweidimensionale Potentiallandschaft der Graphenbandstruktur, wie sie z.B. für das π - und π^* -Band berechnet in Abbildung 2.4 zu sehen ist.

Während sich die Energien der σ - und σ^* -Bänder um ~ 10 eV unterscheiden, kreuzen sich das π - und das π^* -Band am K-Punkt der Brillouinzone. Für kleine Energien ist die Dispersion an diesem Punkt näherungsweise linear mit

$$E = \pm \hbar v_F |\vec{k} - \vec{K}| \quad (2.4)$$

Darin ist $v_F \sim 10^8 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$ die Fermigeschwindigkeit [21].

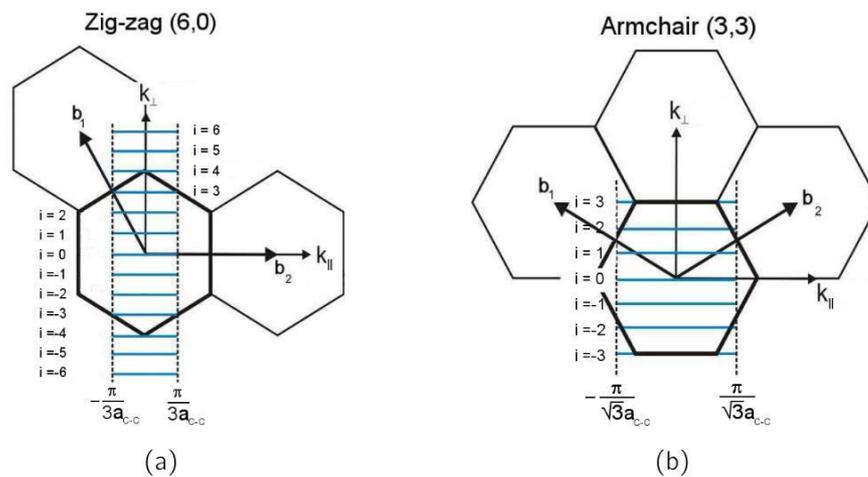


Abbildung 2.3.: Erste Brillouinzone einer (6,0)-ZigZag- (a) und einer (3,3)-Armchair-Röhre (b), projiziert auf die zweidimensionale, hexagonale Brillouinzone von Graphen. Entlang der Röhrenachse ($\vec{k}_{||}$) hat sie eine Ausdehnung von $-\frac{\pi}{T} \leq \vec{k}_{||} \leq \frac{\pi}{T}$. Hier ist $T = 3a_{C-C}$ für a) und $T = \sqrt{3}a_{C-C}$ für b). Die erlaubten Wellenvektoren stellen zu $\vec{k}_{||}$ parallele Linien in Abständen von $\frac{2}{T}$ dar. Da in beiden Fällen die Fermipunkte (am K-Punkt) zu den erlaubten Zuständen gehören sind die Röhren metallisch. (Bildquelle [18], modifiziert.)

Elektronische Bandstruktur von SWNTs

Die elektronische Bandstruktur von SWNTs kann näherungsweise verstanden werden, wenn man die bisher vorgestellten Eigenschaften von Graphen mit einer Randbedingung kombiniert, die die elektronische Wellenfunktion in Röhren entlang ihres Umfangs erfüllen muss.

Die Brillouinzone einer Nanoröhre ist definiert über die Vektoren \vec{k}_{\parallel} entlang der Nanoröhrenachse und \vec{k}_{\perp} entlang ihres Umfangs. Für diese gilt:

$$\begin{aligned}\vec{k}_{\parallel} \cdot \vec{C}_h &= 0 = \vec{k}_{\perp} \cdot \vec{T} \\ \vec{k}_{\parallel} \cdot \vec{T} &= 2\pi = \vec{k}_{\perp} \cdot \vec{C}_h\end{aligned}\quad (2.5)$$

Der Vektor \vec{k}_{\parallel} , der entlang der Röhrenachse zeigt, bleibt beim Aufrollen einer Graphenebene zu einer (unendlich langen) SWNT kontinuierlich. Die erste Brillouinzone liegt in dieser Raumrichtung im Intervall $[-\frac{\pi}{T}, \frac{\pi}{T}]$. Die elektronische Wellenfunktion erfährt durch das Aufrollen eine natürliche periodische Randbedingung in \vec{k}_{\perp} -Richtung. Es gilt:

$$\begin{aligned}\Psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{C}_h) &= e^{i\vec{k}\vec{C}_h}\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) \\ \Leftrightarrow \vec{k} \cdot \vec{C}_h &\stackrel{!}{=} 2\pi \cdot i \\ \Leftrightarrow k_{\perp} &= \frac{2}{d} \cdot i \quad \text{mit } i \in \mathbb{Z}\end{aligned}\quad (2.6)$$

Daher sind die erlaubten Wellenvektoren entlang des Nanoröhrenumfangs quantisiert. Abbildung 2.3 zeigt die erste Brillouinzone einer ZigZag- und einer Armchair-Röhre projiziert auf die zweidimensionale, hexagonale Brillouinzone von Graphen. Darin sind die erlaubten Wellenvektoren eingezeichnet, die dort die Form von parallelen Linien in Richtung der Röhrenachse einnehmen. Gehören die Fermipunkte – die Kreuzungspunkte von π - und π^* -Band – zu den erlaubten Wellenvektoren, so ist die Nanoröhre metallisch, ansonsten ist sie halbleitend. Die Fermipunkte liegen nahe der K-Punkte, deren Position durch $\vec{K} = (\vec{b}_1 - \vec{b}_2)/3$ beschrieben werden kann. Projiziert man \vec{K} auf \vec{C}_h und vergleicht dies mit Gleichung 2.6, so erhält man

$$\begin{aligned}\vec{K} \cdot \vec{C}_h &= \frac{2\pi(n-m)}{3} \stackrel{!}{=} 2\pi \cdot i \\ \Leftrightarrow (n-m) &= 3 \cdot i \quad \text{mit } i \in \mathbb{Z}\end{aligned}\quad (2.7)$$

Ist diese Bedingung erfüllt, also $(n-m)$ ein Vielfaches von 3, so ist die Röhre metallisch. Abbildung 2.4 zeigt die Linien erlaubter Zustände für eine metallische Armchair-Röhre und eine halbleitende ZigZag-Röhre in der zweidimensionalen Potentiallandschaft von Graphen für das π - und das π^* gemäß einer Tight-Binding

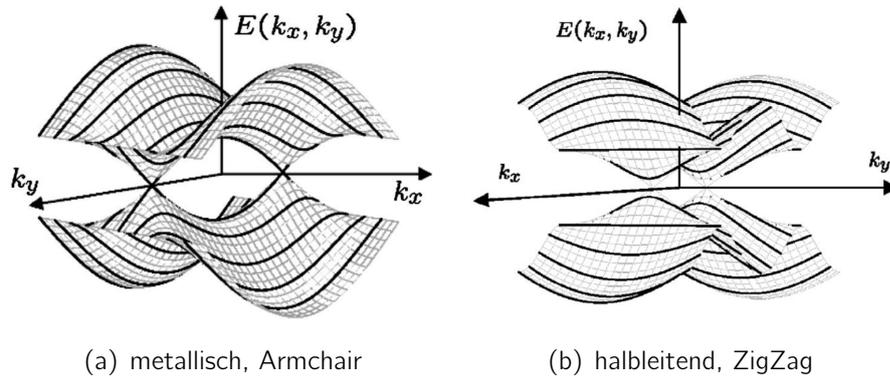


Abbildung 2.4.: Berechnete zweidimensionale Dispersionsrelation von Graphen für das π - und das π^* -Band. Darin ist die Dispersionsrelation einer metallischen Armchair-Röhre (a) und einer halbleitenden ZigZag-Röhre (b) in dicken Linien eingezeichnet. (Bildquelle [19].)

Rechnung. Darin ist zu erkennen, dass die Quantisierungslinien im Falle der metallischen Röhre die K-Punkte treffen, im Fall der halbleitenden Röhre hingegen daran vorbeiführen (um $\Delta k = \frac{1}{3} \cdot \frac{2}{d}$) und dadurch eine Energielücke entsteht. Die Größe dieser Lücke kann mithilfe der Gleichung 2.4 abgeschätzt werden zu

$$E_g = 2 \cdot E(\Delta k) = 2\hbar v_F \cdot \frac{1}{3} \cdot \frac{2}{d} = \frac{4}{3} \cdot \frac{\hbar v_F}{d} \quad (2.8)$$

(Siehe dazu auch [22]). Sie ist damit vom Durchmesser abhängig und liegt für Röhren mit $d \approx 1$ nm im Bereich ~ 1 eV.

Durch die Krümmung der Röhrenwand ist die hier angewandte Näherung, die auf der planaren Atomstruktur von Graphen aufbaut, nur zum Teil anwendbar. Die Krümmung beeinflusst zum einen die Kohlenstoff-Bindungslängen und zum anderen die Hybridisierung zwischen benachbarten p -Orbitalen. Hierdurch entfernt sich der Fermipunkt von dem K-Punkt. In einem Großteil metallischer Röhren (quasimetallische Röhren) gehört der Fermipunkt dann nicht mehr zu den erlaubten Zuständen und eine Bandlücke zweiter Ordnung der Größe ~ 10 meV entsteht. Eine Ausnahme bilden die Armchair-Röhren, bei denen sich der Fermipunkt auf den parallelen Quantisierungslinien bewegt und der damit weiterhin erlaubt ist. Die Armchair-Röhren bleiben daher für alle Röhrendurchmesser metallisch.

Elektronische Zustandsdichte von SWNTs

Die elektronische Zustandsdichte $D(E) = \frac{dN(E)}{dE}$ beschreibt die Anzahl verfügbarer Elektronenzustände dN im Energieintervall $[E, E + dE]$. Sie hängt stark von

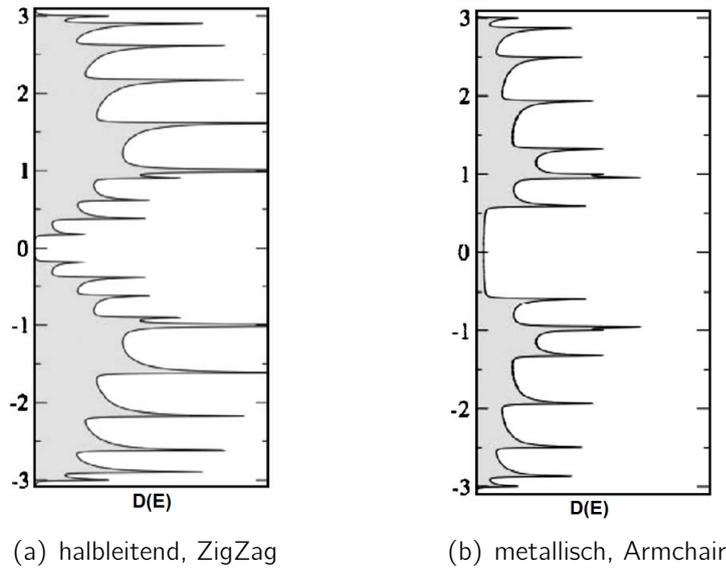


Abbildung 2.5.: Zustandsdichte einer halbleitenden ZigZag-Röhre (a) mit Bandlücke, sowie einer metallischen Armchair-Röhre (b). In beiden Zustandsdichten sind die van Hove Singularitäten zu sehen. (Bildquelle [19].)

der Dimensionalität des betrachteten Systems ab. Für einen eindimensionalen Leiter mit i Bändern gilt [18]:

$$D(E) \propto \sum_i \int dk_{\parallel} \delta(k_{\parallel} - k_i) \left| \frac{\partial E^{\pi, \pi^*}(k_{\perp}, k_{\parallel})}{\partial k_{\parallel}} \right|^{-1}$$

Hierbei ist $E^{\pi, \pi^*}(k_{\perp}, k_{\parallel})$ die Dispersionsrelation und k_i gegeben durch die Punkte, für die $E - E^{\pi, \pi^*}(k_{\perp}, k_{\parallel}) = 0$ gilt.

Die näherungsweise lineare Dispersion einer metallischen Röhre um die Fermienergie (siehe Abbildung 2.4b) trägt zu einer endlichen, konstanten Zustandsdichte bei. Im Gegensatz dazu verschwindet die elektronische Zustandsdichte einer halbleitenden Röhre in der Energielücke (siehe Abbildung 2.5). Ein weiteres Band, das durch den Schnitt einer weiteren Quantisierungslinie bei anderem k_{\perp} mit der zweidimensionalen Dispersionsfläche von Graphen entsteht, hat bei der Annäherung zum Fermipunkt sowohl ein lokales Maximum (π -Band) als auch ein Minimum (π^* -Band). Dies führt zu einem Paar von van Hove-Singularitäten in der Zustandsdichte. Die Energiedifferenz der beiden zum gleichen k_{\perp} gehörenden Singularitäten ist proportional zu $\frac{1}{d}$ (Details siehe [23]). In allen optischen Experimenten an SWNTs spielen diese Energien eine große Rolle, da Absorption und Emission eines Photons zwischen einem Paar von van Hove-Singularitäten erfolgt (Interbandübergang).

2.1.3. Synthese und Aufbereitung von SWNTs und Suspensionen

Wachstum

Die gängigen Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoff-Nanoröhren sind Elektrische Bogenentladung, Laser-Ablation und Chemische Gasphasenabscheidung (CVD = Chemical Vapour Deposition). Die ersten beiden Methoden sind Hochtemperaturverfahren und beruhen auf der Sublimation von Kohlenstoff in einer reduzierten Atmosphäre oder einem Inertgas und seiner Kondensation in einem starken Temperaturgradienten. Die beiden Verfahren unterscheiden sich lediglich in der Art und Weise, wie die Sublimation initiiert wird. Das dritte Verfahren hingegen findet bei niedrigeren Temperaturen statt. Es basiert auf dem kontinuierlichen Wachstum von Röhren durch die ständige Bereitstellung dafür benötigter C-Atome durch ein kohlenstoffhaltiges Gas, das sich bei einer bestimmten Temperatur zersetzt. Man unterscheidet die Verfahren weiterhin nach den verwendeten Katalysatormaterialien.

Die katalytische Kohlenstoffreaktion beim CVD-Prozess findet bei Temperaturen ≤ 1000 °C statt [24]. Typische Kohlenstoffquellen sind Methan, Kohlenstoffmonoxid, Alkohole, Acetylen und Ethylen. Je nach Phase des Katalysators (Gas oder als Partikel auf Oberfläche) findet das Röhrenwachstum in der Gasphase oder aber direkt auf einem Substrat statt. Im CVD-CoMoCat-Verfahren (Cobalt Molybdenum Catalyst) werden Kobalt und Molybdän als Katalysatorpartikel verwendet und dadurch schmale Durchmesserverteilungen erreicht [25]. Typische Durchmesser liegen im Bereich 0.6-1.0 nm [26]. Eine Weiterentwicklung des CVD-Verfahrens ist der sogenannte Supergrowth, der die Synthese von sehr langen (~ 1 mm), defektfreien, vertikal ausgerichteten SWNTs erlaubt. Dies geschieht durch die Beteiligung von Wasser [27].

Das Verfahren der Elektrischen Bogenentladung bedient sich zweier Graphitelektroden, die sich in einem Abstand von wenigen mm voneinander in einer Argon- oder Heliumatmosphäre [28] befinden. Eine elektrische Entladung erzeugt sehr hohe Temperaturen (~ 6000 °C, [21]), wodurch ein Teil des Graphits sublimiert wird und sich Nanoröhren bilden. Die Beigabe von Übergangsmetallpartikeln fördert das Wachstum von einwandigen Röhren. Typische Durchmesser liegen bei ~ 1.4 nm.

Laser-Ablationsverfahren [29] beruhen auf der Verdampfung eines Gemisches aus Kohlenstoff und Übergangsmetallen mit einem Laser. Aus der Gasphase kondensieren unter bestimmten Bedingungen Nanoröhren. Ein Spezialfall ist das Pulsed Laser Vaporization-Verfahren PLV, bei dem ein gepulster Laser zum Einsatz kommt. Die in dieser Arbeit verwendeten Nanoröhren wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Kappes am Institut für Physikalische Chemie der Universität Karlsruhe (TH) in diesem PLV-Verfahren hergestellt [30, 31]. Hierbei wird mit Ni und Co dotiertes

Graphit als Kohlenstoffquelle in einem Ofen mit Argonatmosphäre durch gepulste Laserbestrahlung verdampft. Bei hinreichend hoher Temperatur und bestimmtem Druck entstehen Nanoröhren. Die dem Graphittarget beigefügten Katalysatoren, wie Ni oder Co machen das Wachstum von einwandigen Nanoröhren möglich. Ein Argonstrom transportiert die Röhren zu einem Papierfilter. Das so entstandene Rohmaterial enthält neben Verunreinigungen, wie amorphen Kohlenstoff, Fullerene und Katalysatorpartikel, vor allem gebündelte SWNTs verschiedener Chiralitäten in einem Durchmesserbereich von 0.7-1.7 nm.

Reinigung und Vereinzelung

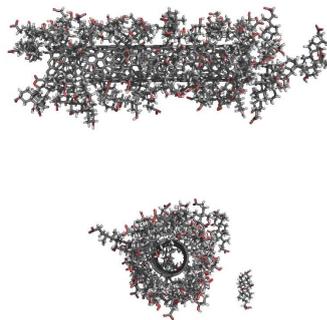


Abbildung 2.6.: Das Ergebnis einer Molekulardynamik-Simulation zeigt eine SWNT in einer NaCh-Mizelle. Diese Mizellenbildung gewährleistet die Vereinzelung von SWNTs in Suspensionen. (Bildquelle [32].)

Zur Aufbereitung wird das entstandene Rohmaterial zunächst durch dreimaliges Waschen mit Dimethylformamid (DMF) gereinigt, wie es in [31] beschrieben ist. Danach wird das Material am Institut für Nanotechnologie zunächst in D_2O mithilfe eines Tensids dispergiert.¹ In dieser Arbeit wurden ausschließlich Suspensionen mit Natrium-Cholat (NaCh) verwendet. Aufgrund ihrer hydrophoben Natur tendieren Nanoröhren in wässrigen Dispersionen dazu Bündel zu bilden, um ihre Oberfläche zu minimieren. Desweiteren besteht eine starke van-der-Waals Wechselwirkung zwischen den Röhren. Dies ist bei der Herstellung von einzelnen kontaktierten Nanoröhrenproben hinderlich. Daher wird die Suspension für mehrere Stunden mit Ultraschall behandelt, wodurch die Nanoröhren vereinzelt und von Tensidmolekülen umgeben werden [33]. So geformte Mizellen stabilisieren die Einzelrohrsuspensionen und beugen eine Bündelbildung vor. Abbildung 2.6 zeigt die Ausbildung einer

¹Typischerweise 0.5 mg Rohmaterial in 1 ml D_2O und einem Gewichtsprozent Tensid. D_2O wird hier aufgrund seiner von H_2O verschiedenen Absorptionseigenschaften verwendet. Die von Oberschwingungsmoden stammende Absorptionsbande ist bei D_2O weiter ins Infrarote verschoben und erweitert damit das zur Verfügung stehende Spektroskopiefenster.

NaCh-Mizelle um eine Nanoröhre in einer Molekulardynamik-Simulation [32]. Die Suspensionen werden anschließend zentrifugiert, um Verunreinigungen, die sich dabei im Sediment absetzen, verwerfen zu können.

Sortierung

Nach all den bisherigen Prozessschritten befinden sich immer noch Nanoröhren unterschiedlichster Länge, Chiralität, Durchmesser und dadurch elektronischer Bandstruktur in den Suspensionen. Die Entwicklung von geeigneten Trennverfahren ist ein aktuelles Forschungsthema und technologisch von großem Interesse. Verschiedene Ansätze zur Sortierung nach Länge, Durchmesser, elektronischen Typs sowie Chiralität wurden verfolgt.

Größenausschlusschromatographie (SEC = Size Exclusion Chromatography). Zur Sortierung nach der Nanoröhrenlänge wird die SEC angewandt. Dazu wird die Nanoröhrensuspension in einer langen, vertikal stehenden Glassäule durch ein gelartiges Filtrationsmedium (Sephacryl S-500 Gel) gefiltert (Details, siehe [34]). Die Aufenthaltsdauer von kurzen Röhren in den Kavitäten des Gels ist beim Durchlauf durch die Säule länger als die von langen Röhren. Daher verlassen Röhren unterschiedlicher Länge die Glassäule zeitversetzt und können in Fraktionen (typischerweise 2-4 ml) aufgesammelt werden.

Mit dieser Methode kann auch eine Sortierung nach Durchmessern erfolgen, wenn man sie mit einer Ultraschallbehandlung kombiniert, bei der Röhren unterschiedlichen Durchmessers in unterschiedliche Längen geschnitten werden [35].

Vor Kurzem wurde SEC auch mit Erfolg zur Sortierung von SWNTs nach ihrem elektronischen Typ (metallisch und halbleitend) eingesetzt [36]. Dazu werden Suspensionen mit dem Tensid Natriumlaurylsulfat (SDS = Sodium Dodecyl Sulfate) hergestellt. Die Wechselwirkung dieses Tensids mit metallischen und halbleitenden Nanoröhren ist dabei unterschiedlich: SDS adsorbiert stärker auf metallischen SWNTs, wodurch die Suspension zum einen kürzere vereinzelte metallische SWNTs und zum anderen längere Bündel aus halbleitenden Röhren enthält. Die Mobilität der beiden Typen ist daher stark unterschiedlich und ermöglicht die Trennung in dem Filtrationsmedium.

Dichtegradientenzentrifugation (DGZ). 2005 zeigten Arnold et al. [37], dass SWNTs nach Durchmesser durch Ultrazentrifugation in einem Dichtegradienten getrennt werden können. Dazu wird die SWNT-Suspension mit einem Medium (Iodixanol) gemischt, welches einen natürlichen Dichtegradienten während der Zentrifugation ausbildet. Die von Tensid umgebene SWNT beginnt sich entlang dieses

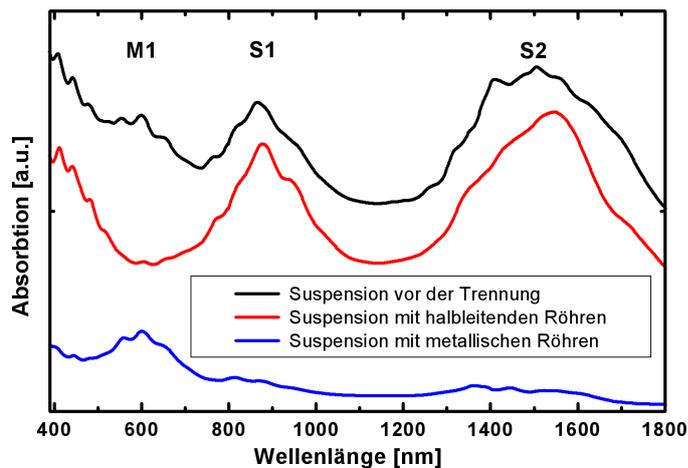


Abbildung 2.7.: Absorptionsspektren einer SWNT-Suspension vor einer Dichtegradientenzentrifugation und zweier Fraktionen daraus nach der Zentrifugation. Das Spektrum der ursprünglichen Suspension (schwarz) zeigt drei Absorptionsbanden, die den Interbandübergängen von metallischen SWNTs (M1) und halbleitenden SWNTs (S1 und S2) zugeordnet werden können. Nach der Zentrifugation zeigt eine Fraktion nur die Absorptionsmaxima halbleitender Röhren (rot), eine andere nur die der metallischen (blau).

Gradienten so lange zu bewegen, bis ihre Schwebedichte der Dichte des sie umgebenden Mediums entspricht. Dort verbleibt sie. Durch diesen Prozess formen alle Materialien gleicher Dichte in der Zentrifugenröhrchen Bänder, die getrennt entnommen werden können. Durch den Einsatz von Gemischen aus mehreren Tensiden (z.B. NaCh und SDS), die mit unterschiedlichen Röhrentypen unterschiedlich stark wechselwirken, variiert die Schwebedichte der Nanoröhren-Tensid-Komponenten für Nanoröhren unterschiedlichen Typs sehr stark. Dies kann genutzt werden, um SWNTs hinsichtlich ihrer elektronischen Struktur zu trennen [38].

Abbildung 2.7 zeigt Absorptionmessungen an einer Suspension vor der DGZ, sowie zweier daraus entnommenen Fraktionen nach der DGZ. Das Spektrum der ursprünglichen Suspension (schwarz) zeigt drei auffällige Maxima, die unter Berücksichtigung der vorliegenden Röhrendurchmesser Interbandübergängen in metallischen SWNTs (M1 bei ~ 600 nm) und halbleitenden SWNTs (S1 bei ~ 900 nm und S2 bei ~ 1500 nm) zugeordnet werden können. Nach der Zentrifugation zeigt eine Fraktion (rot) vor allem Absorptionsbanden von halbleitenden Röhren (sie besteht aus über 95 % halbleitenden SWNTs), eine andere Fraktion (blau) hingegen vorwiegend das Absorptionsmaximum metallischer Röhren (sie besteht aus ~ 80 % metallischen SWNTs). In dieser Doktorarbeit wurde ausschließlich mit Nanoröhren-suspensionen gearbeitet, deren Anteil an metallischen SWNTs mithilfe der DGZ angereichert wurde.

2.2. Organische Moleküle

2.2.1. Aromatische Kopplung

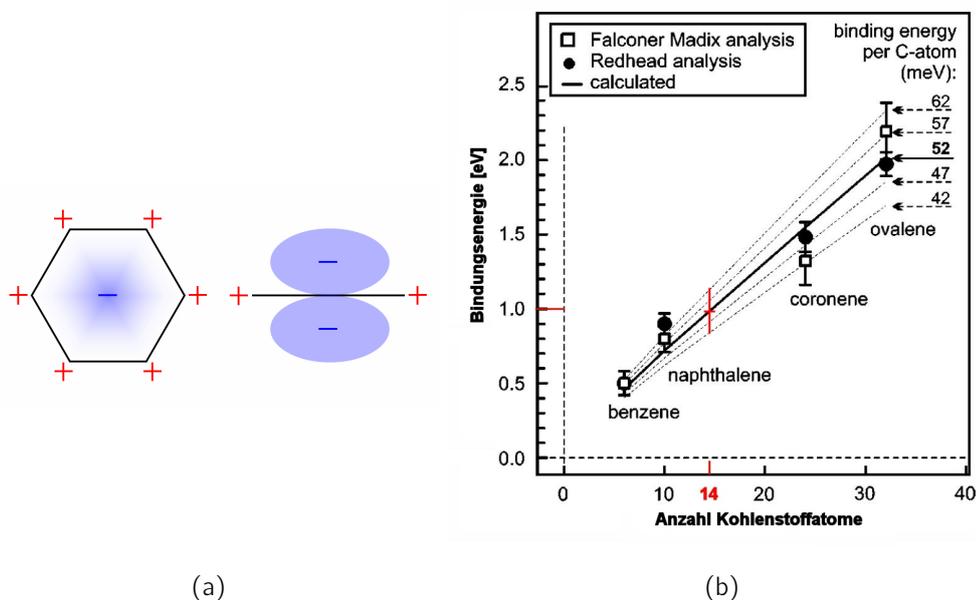


Abbildung 2.8.: a) Schematische Darstellung der Ladungsverteilung eines Benzolmoleküls von oben (links) bzw. von der Seite (rechts). Aufgrund der Geometrie der π -Orbitale, die in Benzol im Grundzustand eine gemeinsame, delokalisierte Wellenfunktion bilden, ragt eine negative Nettoladung aus der Ringebene heraus, während der Rand (netto) positiv geladen ist. Das resultierende Quadrupolmoment sorgt für eine elektrostatische Wechselwirkung, die die Anordnung von aromatischen Molekülen zueinander bestimmt. b) Ergebnisse einer Thermodesorptionsspektroskopie [39], die die Bindungsenergien von polycyclischen, aromatischen Kohlenwasserstoffen auf HOPG zeigt, welche etwa linear mit der Anzahl der Kohlenstoffatome zunimmt. Für Phenanthren und Anthracen ($C_{14}H_{10}$) ergibt sie etwa 1 eV. (Bildquelle [39], modifiziert)

Aromatische Wechselwirkungen sind intermolekulare Kräfte, die zwischen Molekülen auftreten, welche reich an π -Elektronen sind. Diese Kräfte können stark anziehend sein und aromatische Systeme in Lösung aggregieren lassen oder als Festkörper mit gestapelter Struktur kristallisieren lassen (siehe [40] und Quellen darin). Hunter und Sanders beschrieben 1990 [40] ein Modell für die Wechselwirkung zwischen aromatischen Molekülen, welches sowohl die van der Waals-Wechselwirkung als auch die elektrostatische Wechselwirkung einschließt. In Benzol – als einfaches Beispiel eines aromatischen Moleküls – ist die π -Elektronenwellenfunktion des Grundzustan-

des über den Kohlenstoffring delokalisiert [41] und ragt räumlich (oberhalb und unterhalb) etwas aus der Ringebene heraus. Da Benzol entlang der Achsen der π -Orbitale (also senkrecht zur Ringebene) maximal polarisierbar ist, würde die auf Dipol-Dipol-Wechselwirkung basierende van der Waals-Kraft zwischen zwei Benzol-Ringen dann maximal, wenn die Ringe einfach aufeinander gestapelt sind. Diese, sowie weitere Orientierungen, werden aber in Experimenten an aromatischen Molekülen nicht verifiziert, wohingegen bestimmte Anordnungen (T-Form bzw. Stapelung mit seitlichem Versatz) stabil sind und beobachtet werden können [42]. Hunter und Sanders erklären das Auftreten (nur) dieser Anordnungen durch zusätzliche elektrostatische Wechselwirkungen. Durch die Geometrie der π -Orbitale eines Benzol-Ringes befindet sich ober-, sowie unterhalb der Ringebene eine kleine negative Nettoladung und entlang der Wasserstoffatome am Ringrand eine kleine positive Nettoladung (siehe Abbildung 2.8), wodurch der elektrisch neutrale Benzol-Ring ein Quadrupolmoment besitzt [43]. Dieses bildet die Grundlage für elektrostatische Wechselwirkungen, die je nach Orientierung zweier Benzol-Ringe zueinander zusätzlich anziehend oder aber abstoßend sind. Dadurch bestimmt dieser Effekt die Geometrie der Anordnung, während die Intensität der Wechselwirkung vor allem durch die van der Waals-Kraft bestimmt wird. Auch in Graphen und Graphit bilden die π -Elektronen, ähnlich wie in aromatischen Ringsystemen, ein delokalisiertes Elektronengas. Daher ist für die Adsorption von Benzol, sowie polycyclischen, aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Naphthalen, Anthracen, Phenanthren, Pyren etc. auf diesen Oberflächen, sowie auf SWNTs, ein ähnlicher Mechanismus zu erwarten.

Eine Untersuchung der Wechselwirkung von Benzol (C_6H_6), Naphthalin ($C_{10}H_8$), Coronen ($C_{24}H_{12}$) und Ovalen ($C_{32}H_{14}$) mit Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG) durch Thermodesorptionsspektroskopie [39] ergab Bindungsenergien von jeweils 0.5 eV, 0.85 eV, 1.4 eV und 2.1 eV. Die ermittelte Bindungsenergie nahm dabei näherungsweise linear mit der Anzahl der Kohlenstoffatome des Aromaten zu (siehe Diagramm 2.8b). Für Anthracen und Phenanthren ($C_{14}H_{10}$) kann damit die Bindungsenergie zu graphitartigen Oberflächen mit 1 eV abgeschätzt werden.

Nur wenige Publikationen berichten von Untersuchungen der Adsorption von polycyclischen Aromaten auf SWNTs. Es konnte allerdings gezeigt werden, dass Anthracen aufgrund starker Adsorption die Löslichkeit von SWNTs in Toluol verbessert [44, 45] und dass Phenanthren ebenfalls auf SWNTs adsorbiert [46, 47, 48].

2.2.2. Lumineszenz von Molekülen

Die Emission von Photonen von elektronisch angeregten Zuständen wird im Allgemeinen als *Lumineszenz* bezeichnet. (Im Gegensatz zur Inkandeszenz, die Glühemis-

sion beschreibt, ist das Licht der Lumineszenz "kalt".) Die verschiedenen Arten der Lumineszenz werden unterschieden über die Art und Weise, wie das elektronische System angeregt wurde. So beschreibt die *Photolumineszenz* die Emission von Licht nach der Absorption von Photonen, die *Kathodolumineszenz* die Lichtemission nach Anregung durch Elektronenbeschuss und die *Elektrolumineszenz (EL)* die Emission von Licht nach vorheriger Anregung durch ein elektrisches Feld.

Photolumineszenz

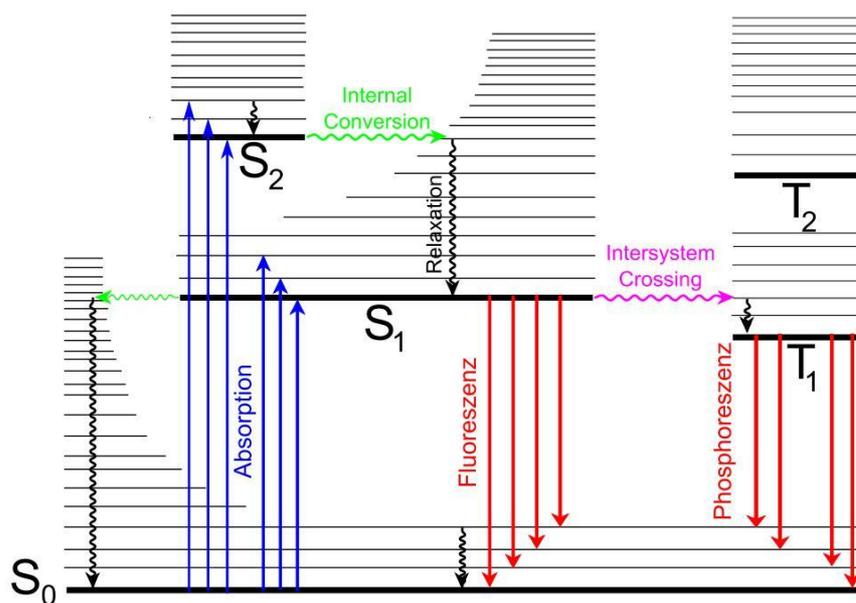


Abbildung 2.9.: Perrin-Jablonski-Diagramm eines Moleküls, welches die elektronischen Energieniveaus der Singulett-Zustände S_i und Triplet-Zustände T_i inklusive ihrer vibronischen Niveaus (dünne Linien) dargestellt. Durch Absorption eines Photons (blaue Pfeile) kann das Molekül in einen höherenergetischen Zustand angeregt werden und dann über *Internal Conversion* (grüne Pfeile), sowie vibronische Relaxation (schwarze Pfeile) auf S_1 relaxieren. Von dort kann es direkt oder durch *Intersystem Crossing* über T_1 in einen vibronischen Zustand des Grundzustands S_0 , unter Aussendung eines Fluoreszenz- bzw. Phosphoreszenzphotons übergehen. Auch der strahlungslose Übergang in S_0 ist möglich und von T_1 aufgrund seiner langen Lebensdauer sehr wahrscheinlich.

Abbildung 2.9 zeigt das Perrin-Jablonski-Diagramm eines Moleküls. Diese Diagramme stellen die elektronischen Energieniveaus eines Moleküls schematisch dar und erlauben es somit, Prozesse wie *Photonenabsorption*, *Internal Conversion*, *Fluoreszenz*, *Intersystem Crossing* und *Phosphoreszenz* in einfacher Weise zu verdeut-

lichen [49, 50]. Zu jedem der elektronischen Singulett-Zustände (Bezeichnung S_i) und der elektronischen Triplett-Zustände (Bezeichnung T_i) sind Vibrationsniveaus eingezeichnet. Bei Raumtemperatur befindet sich der Großteil der Moleküle im niedrigsten vibronischen Energieniveau ihres elektronischen Singulett-Grundzustands S_0 . Die Anregung des Moleküls geschieht durch die Absorption eines Photons $\hbar\omega_a$, wobei das Molekül von diesem Zustand in eines der vibronischen Energieniveaus der höheren Singulett-Zustände (z.B. S_1 oder S_2) übergeht (Abbildung 2.9, blaue Pfeile). Dieser Prozess geschieht typischerweise in 10^{-15} s und ist damit so schnell, dass sich die Atomkerne des Moleküls nicht stark verschieben können (Franck-Condon-Prinzip). Die Tatsache, dass Übergänge auch in höhere vibronische Zustände geschehen können, verbreitert den Wellenlängenbereich, in dem das Molekül absorbiert und damit auch das detektierte Maximum im Absorptionsspektrum.

Im Anschluss an die Lichtabsorption geschehen mehrere Prozesse. In ein höheres vibronisches Energieniveau von S_1 angeregt, relaxieren die Moleküle innerhalb $10^{-12} - 10^{-10}$ s in das niedrigste vibronische Niveau von S_1 . Wurde das Molekül in ein höheres Energieniveau als S_1 , also beispielsweise S_2 , angeregt, so kann das Molekül durch einen Übergang in einen isoenergetischen vibronischen Zustand des nächst niedrigeren elektronischen Zustands auf S_1 relaxieren. Dieser Prozess geschieht in charakteristischen Zeiträumen von $10^{-11} - 10^{-9}$ s und wird *Internal Conversion* genannt². Durch diesen Prozess ist auch die strahlungslose Rekombination in den Grundzustand des Moleküls möglich. Charakteristische Lebensdauern für Fluoreszenz liegen für gewöhnlich bei $10^{-10} - 10^{-7}$ s, daher ist die *Internal Conversion*, sowie die Relaxation für gewöhnlich vor der Emission abgeschlossen, welche dann von einem angeregten Zustand im thermischen Gleichgewicht (S_1) geschieht.

Vom ersten angeregten elektronischen Zustand S_1 kann das Molekül durch Abstrahlung eines Fluoreszenzphotons $\hbar\omega_f$ auch in ein höher angeregtes Vibrationsniveau von S_0 übergehen (siehe Abbildung 2.9). Da die Energieunterschiede der vibronischen Niveaus des Grundzustands, sowie der der angeregten Zustände ähnlich sind, ist das Emissionsspektrum der Fluoreszenz typischerweise ein Spiegelbild des Absorptionsspektrums des Übergangs $S_0 \rightarrow S_1$. Allerdings liegt das Emissionsspektrum bei höheren Wellenlängen aufgrund des Energieverlusts bei der vibronischen Relaxation. Der Energieunterschied zwischen dem Maximum des Emissionsspektrums und dem des Absorptionsspektrums wird Stokes-Shift genannt und in Kürze näher erklärt werden.

²Die *Internal Conversion* aus höheren Energieniveaus (S_2 etc.) auf den niedrigsten vibronischen Energiezustand von S_1 ist sehr wahrscheinlich, da bei den meisten Molekülen die Energielücke zwischen S_1 und S_2 viel kleiner und damit die die Internal Conversion viel effizienter ist, als zwischen S_0 und S_1 . Dabei nimmt die Konversionsrate mit der Temperatur zu.

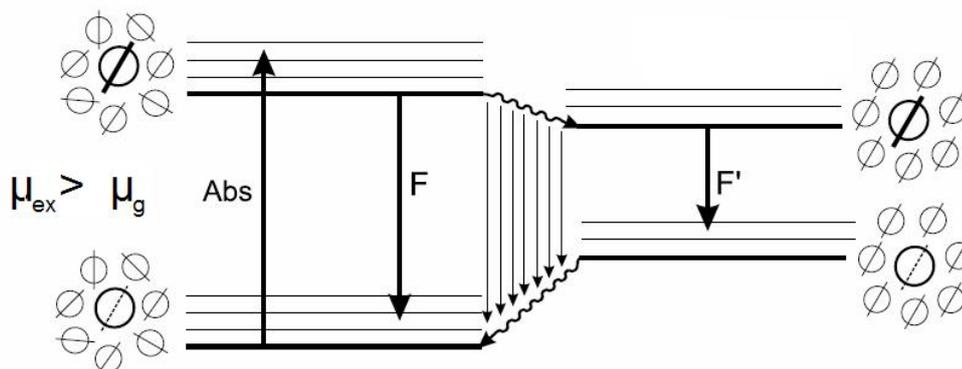


Abbildung 2.10.: Vergrößerung des Stokes-Shifts durch positive Solvatochromie. Durch die Anregung des elektronischen Systems eines Moleküls ändert sich auch dessen Dipolmoment, welches dann häufig größer ist als im Grundzustand. Polare Lösungsmittelmoleküle (kleine Kreise), welche das Molekül (großer Kreis) umgeben, ordnen sich daher nach der Anregung sowie nach der Fluoreszenz neu an, um die freie Energie zu minimieren. Die Energie des Fluoreszenzphotons F' ist daher erniedrigt (positive Solvatochromie). (Bildquelle [49], modifiziert.)

Eine weitere Möglichkeit ist ein *Intersystem Crossing*. Dies ist ein strahlungsloser Übergang von S_1 zu einem isoenergetischen Vibrationsniveau des Triplett-Zustands T_1 . Dieser Übergang ist spinverboten, seine Wahrscheinlichkeit kann aber durch die Anwesenheit schwerer Elemente (z.B. auch Schwefel) und damit verstärkter Spin-Bahn-Kopplung erhöht werden. Auch der Übergang von T_1 zu S_0 ist theoretisch nicht erlaubt, wodurch die Lebensdauer dieses angeregten Triplett-Zustandes relativ lang ($10^{-6} - 1$ s) im Vergleich zu der der Fluoreszenz ist. Neben dem Übergang von T_1 in den Grundzustand S_0 unter Aussendung eines Phosphoreszenzphotons ist daher eine strahlungslose Rekombination sehr wahrscheinlich, da die Wahrscheinlichkeit dafür mit der Lebensdauer zunimmt.

Der Stokes-Shift beschreibt den Energieunterschied zwischen dem Maximum des Emissionsspektrums und dem des Absorptionsspektrums

$$\Delta E_{Stokes} = \hbar(\omega_a - \omega_f) \quad (2.9)$$

und erfasst im Prinzip das Phänomen, dass Fluoreszenzlicht im generellen langwelliger als das Anregungslicht ist. Verantwortlich dafür sind die Energieverluste zwischen Anregung und Emission, typischerweise durch das schnelle Relaxieren (und *Internal Conversion*) eines Moleküls auf sein unterstes Vibrationsniveau von S_1 . Zusätzlich zu diesem Effekt kann ein polares Lösungsmittel den Stokes-Shift verstärken. Sind die Moleküle in Lösung, so umgibt sie eine Hülle aus Lösungsmittelmolekülen (wie in Abbildung 2.10 schematisch dargestellt), die sich so anordnen, dass die

freie Energie minimiert ist. Die Anregung eines Moleküls von seinem elektronischen Grundzustand in einen angeregten Zustand geht für gewöhnlich mit einem intramolekularen Ladungstransfer und daher mit einer Änderung seines Dipolmoments μ einher. Dieses ist im angeregten Zustand häufig größer als im Grundzustand ($\mu_{Ex} > \mu_G$). Nach der Anregung ordnen sich die Dipole der Lösungsmittelhülle neu an, um erneut die freie Energie zu minimieren. Fluoreszenz, also die Abstrahlung eines Photons durch den Übergang in den elektronischen Grundzustand, geschieht von diesem relaxierten Zustand aus in den noch nicht (Lösungsmittel-)relaxierten Grundzustand (F' in Abbildung 2.10). Dieser Energieverlust verstärkt den Stokes-Shift und ist abhängig von der Polarität des Lösungsmittels (positive Solvatochromie).

2.2.3. Energietransfer

Nach der Anregung eines Moleküls D (Donator), kann es neben der strahlenden oder nicht-strahlenden Rekombination auch zu einem Energietransfer auf ein anderes Molekül A (Akzeptor) kommen. Dieser Transfer heißt „heterogen“ und man schreibt

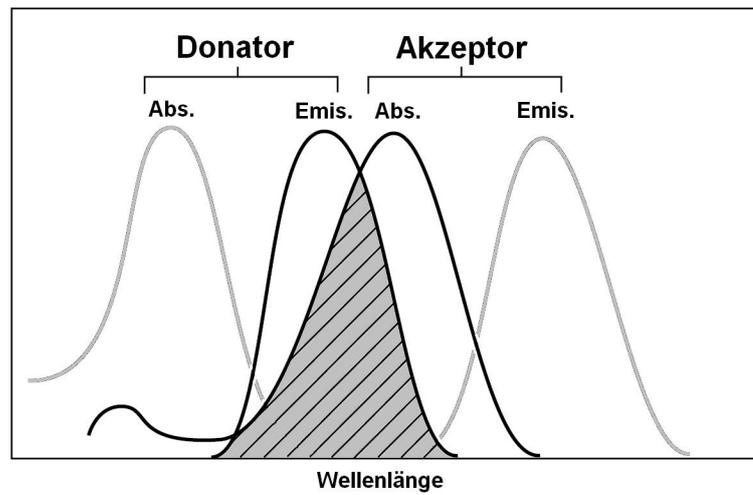


Dabei unterscheidet man im Wesentlichen zwischen zwei Arten: Dem strahlungsfreien Energietransfer und dem Energietransfer mit Beteiligung eines Photons [49]. Letzterer geschieht durch Absorption eines Photons durch Molekül A, welches zuvor von Molekül D emittiert wurde und tritt auf, wenn der mittlere Abstand zwischen den beiden Molekülen größer als die Wellenlänge ist. Der strahlungsfreie Energietransfer geschieht hingegen bei Abständen bis zu wenigen nm. Eine Voraussetzung für den Transfer ist eine Wechselwirkung zwischen den beiden Molekülen. Er tritt auf, wenn das Emissionsspektrum von Molekül D und das Absorptionsspektrum des Moleküls A einen spektralen Überlapp zeigen (siehe Abbildung 2.11a). In diesem Fall gibt es (Rekombinations-) Übergänge in Molekül D (vom angeregten elektronischen Niveau in höhere Schwingungsmoden des Grundzustands), die dieselbe Energie haben wie (Anregungs-) Übergänge in Molekül A (siehe dazu Abbildung 2.11b) und in Resonanz sind (RET).

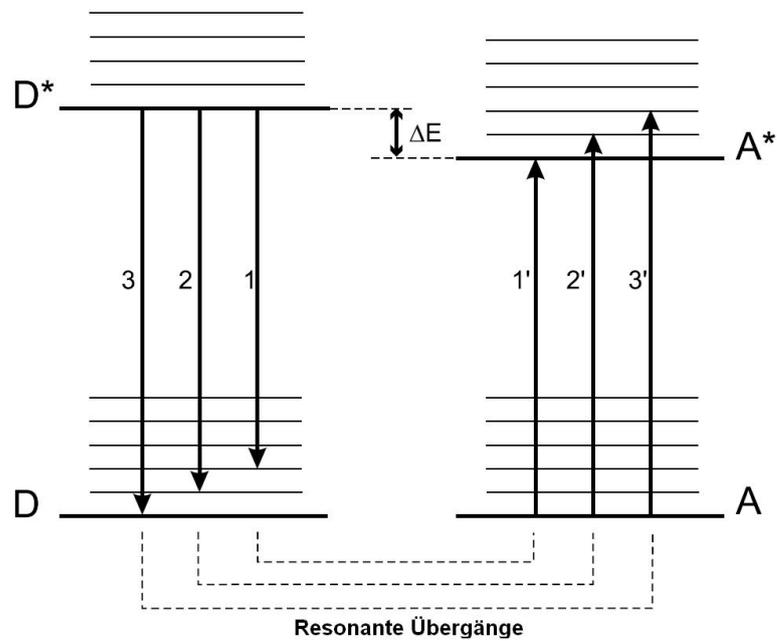
Die Energietransferrate kann mit Fermis Goldener Regel beschrieben werden

$$k_{RET} = \frac{2\pi}{\hbar} \cdot \rho U_{mn}^2 \quad (2.10)$$

wobei ρ (Franck-Condon-Faktor) ein Maß für die Dichte wechselwirkender Zustände und proportional zum bereits erwähnten Überlappintegral ist und U_{mn} das Wechselwirkungsmatrixelement. Letzteres kann als Summe eines Coulomb-Terms und ei-



(a)



(b)

Abbildung 2.11.: a) Der spektrale Überlapp des Emissionsspektrums eines Donatormoleküls D und des Absorptionsspektrums eines Akzeptormoleküls A (grauer, schraffierter Bereich) ist die Grundvoraussetzung für einen RET. Ist dieser ungleich Null, so existieren Rekombinationsübergänge in D und Anregungsübergänge in A mit gleicher Energie, wie in b) durch gestrichelte und ungestrichelte Übergänge dargestellt. (Bildquelle [49], modifiziert.)

nes Austauschterms geschrieben werden, die respektive eine langreichweitige Dipol-Dipol-Wechselwirkung (resonanter Förster-Mechanismus) und einen kurzreichweitigen Elektronenaustauschmechanismus (Dexter-Mechanismus) zwischen Molekül A und D beschreiben [49, 51], wie schematisch in Abbildung 2.12 verdeutlicht.

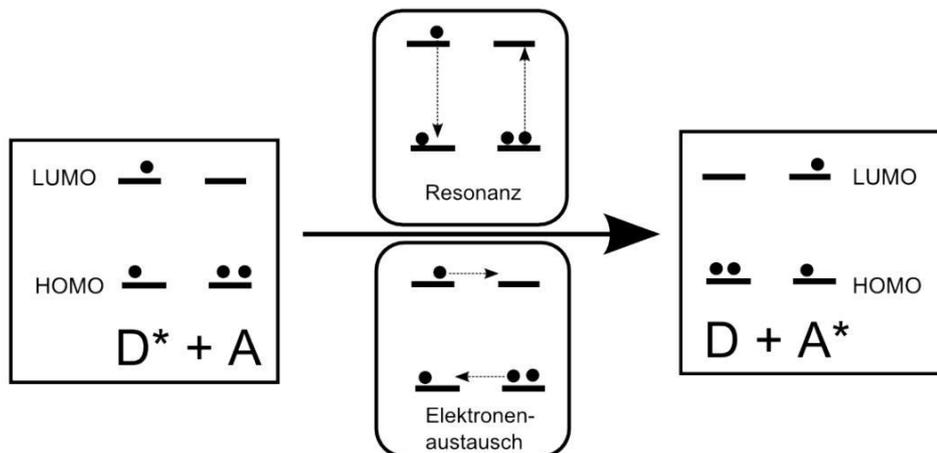


Abbildung 2.12.: Vereinfachte Darstellung der Mechanismen eines strahlungslosen RET von einem angeregten Molekül D^* zu einem anderen Molekül A mit nur zwei Elektronen pro Molekül. Um von der Konfiguration auf der linken Seite zu der auf der rechten Seite zu kommen sind folgende beiden Vorgänge denkbar. Mitte oben: Rekombination von D^* zu D bei gleichzeitigem Übergang von A zu A^* durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung (resonanter Förster-Mechanismus). Mitte unten: Doppelter Elektronenaustausch zwischen D und A (Dexter-Mechanismus). (Bildquelle [51], modifiziert.)

2.2.4. Photolumineszenz an Grenzschichten

Die Lebensdauer eines angeregten Zustands in einem fluoreszierenden Molekül ist keine intrinsische Eigenschaft, sondern hängt von der Umgebung des Moleküles ab. Auch die Anregungsrate sowie die Rate der nichtstrahlenden Rekombination ist umgebungsabhängig. Die Photolumineszenz eines Moleküls ist das Produkt zweier Prozesse: a) Anregung des Moleküls durch das einfallende Feld, welches von der unmittelbaren Umgebung des Moleküls beeinflusst wird. b) Die Emission von Strahlung. Sie ist bestimmt durch das Gleichgewicht zwischen strahlender und nichtstrahlender Rekombination.

Es konnte gezeigt werden, dass die Fluoreszenzintensität eines Moleküls in der Nähe eines Metallfilmes von dem Abstand z Molekül-Metall abhängt [52]. Dabei kann es sowohl zu einer Verstärkung als auch zu einer Abschwächung (Quenchen)

der Fluoreszenz kommen. Verschiedene optische Phänomene sind dafür verantwortlich. Bei Abständen, die vergleichbar mit der Wellenlänge des Lichtes sind, spielt Interferenz von dem vom Molekül emittierten mit dem am Metall reflektierten Licht eine wesentliche Rolle [53]. Bei kleineren Abständen zum Metall (z mehrere nm) kann das evaneszente Nahfeld des Moleküls Energie auf das Metall übertragen und dort Oberflächenplasmonen anregen. Sowohl die Lebensdauer des angeregten Zustands, als auch die Intensität der Fluoreszenz sinkt mit z [54, 55, 56]. Mit diesem Prozess konkurriert die Oberflächenverstärkung der Lumineszenz (Surface Enhanced Luminescence). Ist sie bei nanometerskaligen Metallstrukturen über die lokale Felderhöhung zu verstehen, so kann sie bei Metallflächen näherungsweise über das Modell eines Spiegelfeldes verstanden werden [57]. Die optische Anregung des Moleküls, also das Induzieren eines Dipolmomentes, geschieht über das elektrische Feld, das sich aus einfallendem Feld und Spiegelfeld ($\propto z^{-3}$) zusammensetzt.

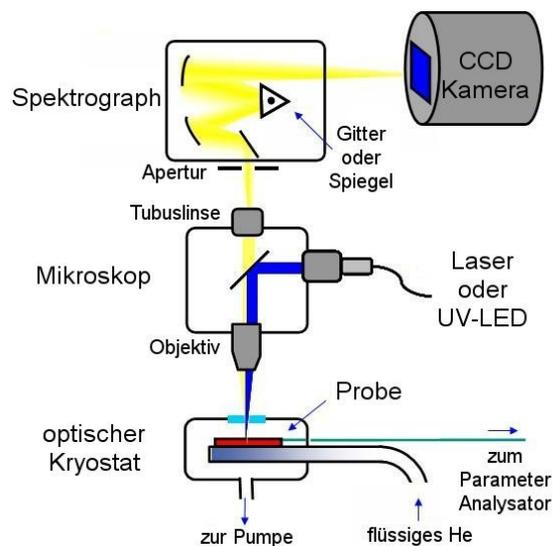
Aufgrund der beiden beschriebenen Mechanismen existiert ein Maximum der Fluoreszenzintensität für einen bestimmten Abstand z . Anger et al. [56] konnten die Intensität von fluoreszierenden Molekülen in Abhängigkeit vom Abstand von Goldpartikeln messen. Bei etwa 10 nm Abstand zeigte sich ein Maximum. Wokaun et al. [55] berichteten 1983 von einem Maximum der Intensität von Farbstoffmolekülen in ~ 25 nm Abstand zu einer Metallfläche. Die Intensität ist um den Faktor 200 gegenüber der auf Silizium-Oxid erhöht.

3. Hybride aus Molekülen und SWNT

3.1. Messaufbau



(a) Fotografie des Messaufbaus



(b) Schema des Messaufbaus

Abbildung 3.1.: a) Fotografie und b) Schema des Messaufbaus, welcher aus einem optischen Kryostaten, einem Mikroskop mit Objektiv und Tubuslinse, einem Spektrographen mit einer zuschaltbaren Apertur, sowie einer empfindlichen CCD-Kamera besteht. Durch Umschalten zwischen einem Beugungsgitter und einem Spiegel im Spektrographen, kann er im Spektroskopie- oder Abbildungsmodus betrieben werden. Die Probe ist im Kryostaten elektrisch kontaktiert und mit einem Parameter-Analysator verbunden. Wahlweise kann auch Licht in das Mikroskop eingekoppelt werden, um Photolumineszenz zu messen.

Bild 3.1 zeigt den Messaufbau, in dem die Elektrolumineszenzmessungen an den Hybridstrukturen durchgeführt wurden. Das zentrale Element ist ein optischer Kryostat der Firma Oxford Instruments. Er erlaubt, die Messungen unter Vakuumbedingungen durchzuführen, was für die Lebenszeit der Moleküle entscheidend ist, wie in Abschnitt 3.3.2 auf Seite 65 demonstriert wird. Durch ein Fenster im Kryostaten

wird das von der Probe emittierte Licht von einem Objektiv aufgefangen, welches Teil eines Mikroskopaufbaus ist. Auf diesem Mikroskop ist ein Spektrograph mit einer CCD-Kamera als Detektor montiert, der auf zwei verschiedene Arten betrieben werden kann. Bei der Verwendung des internen Spiegels wird das von der Probe emittierte Licht direkt auf die CCD-Kamera abgebildet und somit eine „Fotografie“ der Probe gemacht (Abbildungsmodus). Bei der Verwendung des Beugungsgitters anstelle des Spiegels sowie dem Hinzuschalten einer Apertur am Eingang des Spektrographen wird das von der Probe emittierte Licht spektral aufgelöst. Die von der CCD-Kamera detektierte erste Ordnung des Interferenzlichts enthält dann die Wellenlängeninformation (Spektroskopiemodus), siehe Abbildung 3.3 auf Seite 31. Als weitere Option kann an der Rückseite des Mikroskops Licht eingekoppelt werden (Laser grün bei 532 nm, Laser rot bei 633 nm oder UV-LED bei ca. 380 nm), um z.B. einen Molekülfilm anzuregen und seine Photolumineszenz zu messen.

Die Probe ist im Innern des optischen Kryostaten elektrisch kontaktiert und über eine Durchführung mit einem Semiconductor Parameter Analyzer der Firma Agilent verbunden.

3.1.1. Elemente des optischen Messaufbaus

Im Folgenden werden die einzelnen Elemente des optischen Messaufbaus vorgestellt. In eine quantitative Auswertung der mit dem Spektrographen detektierten Lichtemission fließen Effizienzen bzw. Transmissionseigenschaften etc. der Komponenten ein. Aus diesem Grund wird der optische Messaufbau auf den folgenden Seiten im Detail diskutiert.

Optischer Kryostat Microstat HiResII von Oxford Instruments

Im *Microstat HiResII* befindet sich die Probe in einem Vakuum von typischerweise 10^{-7} mbar. Sie ist über einen Kupferträger auf einem Kühlfinger montiert, der das rasche Abkühlen des Systems auf 4.2 K in etwa 20 min erlaubt. Auf der Oberseite besitzt der Kryostat ein 0.5 mm dickes Glas-Fenster aus Spectrosil-B mit einem optisch nutzbaren Durchmesser von 10 mm. Der Abstand des Fensters zur Probe wurde auf ~ 2 mm begrenzt, um den Einsatz eines Objektivs mit hoher numerischer Apertur zu ermöglichen.

Spectrosil-B zeichnet sich neben seiner Stabilität durch eine näherungsweise wellenlängenunabhängige Transmission im nahen UV- und sichtbaren Bereich aus. Oxford Instruments stellt die Transmissionsdaten für ein 2 mm dickes Spectrosil-B Fenster zur Verfügung. Die Transmission des 0.5 mm dicken Fensters kann über das Lambert-Beer-Gesetz berechnet werden. Man erhält $T_{SB,0.5mm} = T_{SB,2mm} \cdot \exp(\alpha \cdot (2 \text{ mm} - 0.5 \text{ mm}))$. Im Wellenlängenbereich zwischen 200 nm und 1300 nm

beträgt die Transmission des Spectrosil-B damit

$$T_{SB,0.5\text{mm}} \approx 0.98 \quad (3.1)$$

Objektiv LD „Plan-Neofluar“ 40x/0.6 Korr von Zeiss

Für den Einsatz am optischen Kryostaten bedarf es einiger Ansprüche an das Objektiv. So muss es wegen des Spectrosil-B-Fensters über eine Deckglaskorrektur sowie über einen ausreichend großen Arbeitsabstand verfügen. Darüber hinaus soll es eine möglichst große Numerische Apertur haben, um schwache Lichtquellen detektieren zu können. Das Objektiv LD „Plan-Neofluar“ 40x/0.6 Korr der Firma Zeiss besitzt diese Eigenschaften und wird speziell für Fluoreszenzanwendungen empfohlen. Seine Numerische Apertur beträgt $NA = 0.6$. Die Deckglaskorrektur ist stufenlos verstellbar, womit auch der Arbeitsabstand variiert. Für eine Korrektur von 0.5 mm liegt er bei etwa 3 mm. Das Sehfeld¹ des Mikroskops ist 25 mm, was einem Objektfeld² von $d_{Obj,40x,OF} = 25 \text{ mm}/40 = 625 \mu\text{m}$ Durchmesser entspricht. Die Transmissionseigenschaften $T_{Obj,40x}(\lambda)$ des Objektivs wurden von Zeiss charakterisiert und sind in Abbildung 3.2 als türkisfarbene Kurve zu sehen.

Mikroskop Axiotech vario von Zeiss

Das Mikroskop *Axiotech vario* der Firma Zeiss bildet das Grundgerüst des Aufbaus und verbindet die einzelnen Elemente miteinander. Licht tritt durch das Objektiv in den Mikroskopkörper ein und fällt auf eine Linse in einem Tubus. Dieser stellt das Bindeglied zum Spektrographen dar. Ein Intensitätsverlust zwischen Objektiv und Tubuslinse (kollimierter Strahl) wird hier vernachlässigt. Die Transmissionseigenschaften der Tubuslinse $T_{TL}(\lambda)$, ebenfalls charakterisiert von Zeiss, sind in Abbildung 3.2 in blau eingezeichnet.

Spektrograph SpectraPro 2150i von Acton Research

Auf dem Mikroskoptubus (im Strahlengang hinter der Tubuslinse) ist der Spektrograph *SpectraPro 2150i* der Firma Acton Research montiert. Er besitzt eine Fokallänge f von 150 mm und ein Öffnungsverhältnis von $f/4$. Durch den Einsatz eines Spiegels oder eines Beugungsgitters kann der Spektrograph entweder im Abbildungsmodus oder im Spektroskopiemodus betrieben werden.

¹Die sogenannte Sehfeldzahl bezeichnet den Durchmesser des sichtbaren Zwischenbildes in Millimetern. Bei dem verwendeten Mikroskop ist sie 25. Objektive müssen dementsprechend plan sein.

²Das Objektfeld beschreibt den Bereich auf der Probe, der durch die Optik zu sehen ist. Sein Durchmesser berechnet sich aus der Sehfeldzahl durch Division der Vergrößerung.

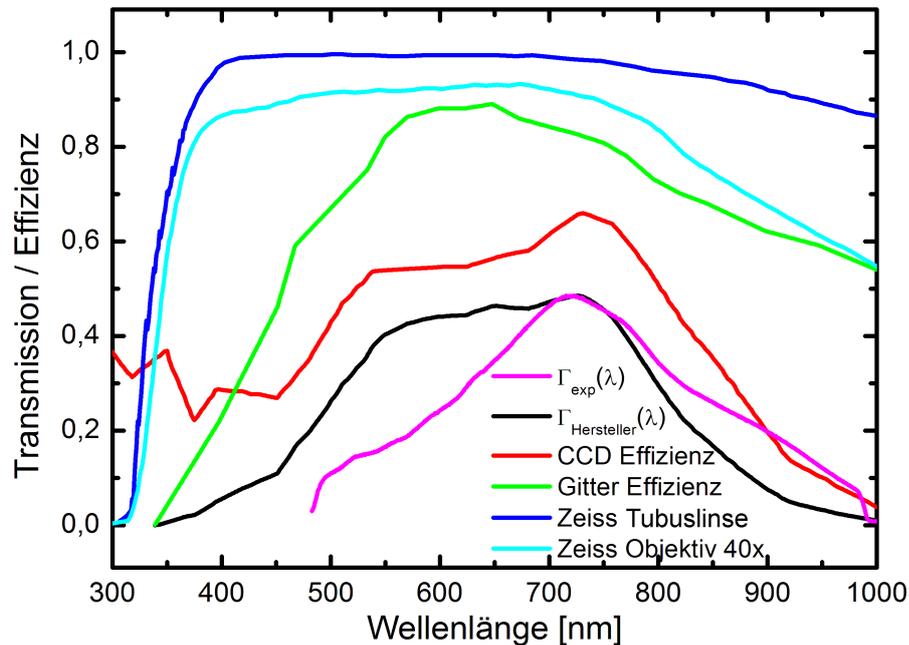


Abbildung 3.2.: Transmissionseigenschaften des Zeiss-Objektivs (türkis) und der Zeiss-Tubuslinse (blau), sowie Effizienz des Gitters E_{Gitter} (grün) und der CCD-Kamera E_{CCD} (rot). Das resultierende Produkt $\Gamma_{Hersteller}(\lambda)$ ist ebenfalls dargestellt (schwarz), sowie die experimentell bestimmte Apparatefunktion $\Gamma_{exp}(\lambda)$ (magenta).

Die Apertur. Am Eingang des Spektrographen ist eine zuschaltbare und größenverstellbare Apertur (Öffnungsbreite $b_{Apertur}$) befestigt, die als Feldblende funktioniert, da sie das Zwischenbild beschneidet. Ist die Apertur komplett geöffnet, so ist ihre maximale rechteckige Fläche $12 \text{ mm} \times 6.7 \text{ mm}$ (X-Ausdehnung \times Y-Ausdehnung)³, was einem sichtbaren Objektfeld von

$$A_{OF,offen} = 12 \text{ mm}/40 \times 6.7 \text{ mm}/40 = 300 \text{ } \mu\text{m} \times 167.5 \text{ } \mu\text{m} \quad (3.2)$$

entspricht. Ist die Apertur hinzugeschaltet und eine bestimmte Öffnungsbreite eingestellt, z.B. $b_{Apertur} = 80 \text{ } \mu\text{m}$, so ist das sichtbare Objektfeld in x-Richtung beschnitten und entsprechend

$$\begin{aligned} A_{OF,b_{Apertur}} &= b_{Apertur}/40 \times 6.7 \text{ mm}/40 \\ A_{OF,80\mu\text{m}} &= 2 \text{ } \mu\text{m} \times 167.5 \text{ } \mu\text{m} \end{aligned} \quad (3.3)$$

Geht man von einer Probe aus, die flächig Licht abstrahlt, z.B. im Falle eines fluoreszierenden Molekülfilms, dann wird die Lichtmenge je nach Einstellung der

³Die als solche bezeichnete x-y-Ebene steht senkrecht auf der optischen Achse.

Apertur um einen der folgenden Faktoren (Abschattungsfaktor) verkleinert:

$$T_{Aper,offen,Film} = \frac{12 \text{ mm} \cdot 6.7 \text{ mm}}{\pi (25 \text{ mm})^2 / 4} \approx 160 \cdot 10^{-3} \quad (3.4)$$

$$T_{Aper,80\mu\text{m},Film} = \frac{80 \mu\text{m} \cdot 6.7 \text{ mm}}{\pi (25 \text{ mm})^2 / 4} \approx 1 \cdot 10^{-3} \quad (3.5)$$

Im Falle eines einzelnen punktförmigen Strahlers, der direkt auf der optischen Achse liegt, wird das Zwischenbild durch die Apertur nicht oder nur geringfügig beschnitten und es gilt

$$T_{Aper,PunktStrahler} \approx 1 \quad (3.6)$$

In diesem Fall hat die Verwendung der Apertur während der Spektroskopie keine Auswirkungen.

Das Beugungsgitter. Trifft polychromatisches Licht auf das Gitter (Spektroskopiemodus), so wird die erste Ordnung jeder Wellenlänge unter einem leicht unterschiedlichen Winkel reflektiert und fällt damit auf unterschiedliche Stellen des Detektors (CCD-Kamera). Das Gitter und die CCD-Kamera sind derart ausgedehnt und ausgerichtet, dass die Ortsinformation des Lichts in y-Richtung erhalten bleibt (unterschiedliche Zeilen des CCD-Arrays entsprechen unterschiedlichen Orten) und die x-Richtung nun die Wellenlängeninformation trägt (unterschiedliche Spalten des CCD-Arrays entsprechen unterschiedlichen Wellenlängen), siehe Abbildung 3.3. Das im Spektroskopiemodus verwendete Gitter der Firma Newport hat 300 Spalte pro mm (300 g/mm, grooves per mm) und ist für den Wellenlängenbereich um 750 nm (Blaze Wellenlänge) optimiert. Es wurde weitgehend in diesem Wellenlängenbereich verwendet, d.h. 750 nm wurde als die zentrale Wellenlänge im Spektrum gewählt. Die Effizienzkurve⁴ des Gitters $E_{Gitter}(\lambda)$ wurde unter diesen Bedingungen⁵ von Newport bestimmt und ist in Abbildung 3.2 in grün aufgetragen.

⁴Die Beugungseffizienz beschreibt die Verteilung der einfallenden Lichtleistung auf die verschiedenen Beugungsordnungen. Sie ist definiert, als das Verhältnis von dem Energiefluss in eine bestimmte Ordnung (hier die erste) zu dem des einfallenden Lichts [58].

⁵Das Gitter arbeitet für die zentrale Wellenlänge unter Littrow-Bedingung (für die anderen Wellenlängen im detektierten Intervall ist diese nur nahezu erfüllt), bei der maximale Beugungseffizienz auftritt [58].

CCD-Kamera PIXIS 256E von Princeton Instruments

Die CCD-Kamera *PIXIS 256E* der Firma Princeton Instruments stellt den optischen Detektor des Messaufbaus dar und ist direkt an den Spektrographen montiert. Ihr Silizium-Sensor der Firma e2v besteht aus einem Array von 1024x256 Pixeln (siehe Abbildung 3.3) der Größe $26\ \mu\text{m} \times 26\ \mu\text{m}$ mit einem Füllfaktor von 100 %. Ihre Gateelektroden befinden sich zwar auf der Frontseite des Chips (front-illuminated CCD) und müssen vom Licht durchschienen werden, allerdings sind sie teilweise geöffnet (open-electrode device), wodurch mehr Photonen die Verarmungszone des Si erreichen können und die Effizienz der CCD gegenüber einer herkömmlichen Kamera erhöht wird.

Die CCD-Effizienz. Die Effizienz des CCD-Sensors $E_{\text{CCD-Sensor}}(\lambda)$ hängt stark von der Wellenlänge ab und ist vom Hersteller (e2v) charakterisiert. Sie ist als jener Anteil der einfallenden Photonen definiert, der ein Photoelektron erzeugt (Einheit Elektron/Photon) und in Abbildung 3.2 in rot aufgetragen. Zu längeren Wellenlängen hin nimmt sie stark ab, limitiert durch die Bandlücke von Silizium ($E_g \approx 1.12\ \text{eV} \rightarrow \lambda_{\text{max}} \approx 1100\ \text{nm}$).

Auch ohne Bestrahlung erzeugen CCD-Kameras ein Signal. Um diesen sogenannten Dunkelstrom niedrig zu halten, wird die CCD-Kamera ständig mit einem Peltier-Element auf $-75\ \text{°C}$ gekühlt. In diesem Zustand wurde der Dunkelstrom von der Firma Princeton Instruments gemessen und in einem Zertifikat mit $0.002\ \frac{\text{Elektronen}}{\text{Pixel}\cdot\text{s}}$ dokumentiert. Nach der Digitalisierung (siehe Abschnitt CCD-Gain) mit dem sensitivsten Gain Level entspricht dies $0.0006734\ \frac{\text{Counts}}{\text{Pixel}\cdot\text{s}} = 2.424\ \frac{\text{Counts}}{\text{Pixel}\cdot\text{h}}$. Dieses äußerst niedrige Dunkelstromsignal macht eine Integration über einen langen Zeitraum möglich, da die maximale Countzahl des A/D-Wandlers des Systems 65536 (16bit) beträgt. Da der Dunkelstrom zeitlich konstant ist, führt er zu einem Hintergrundsignal, welches mit Hilfe einer Referenzmessung abgezogen werden kann.

Der CCD-Gain. Nachdem freie Ladungsträger (Elektronen) in dem Charge Coupled Device (CCD) durch den Einfall von Photonen mit oben beschriebener Effizienz erzeugt wurden und eine Messung zu Ende ist, wird das Array durch eine Abfolge von seriellen (in y-Richtung) und parallelen Shifts (in x-Richtung) Schritt für Schritt entleert und die Pixelsignale an einen A/D-Wandler übergeben. Das Messsignal mit der Einheit Count wird nun über den CCD-Verstärkungsfaktor (Gain) festgelegt (siehe Tabelle 3.1). Während der Messungen in der vorliegenden Arbeit wurde stets der empfindlichste Gain Level verwendet (3), bei dem ein Count 2.97 Elektronen entspricht. Damit kann der Umrechnungsfaktor

$$C_{\text{CCD-Gain}} = 0.3367 \frac{\text{Counts}}{\text{Elektron}} \quad (3.7)$$

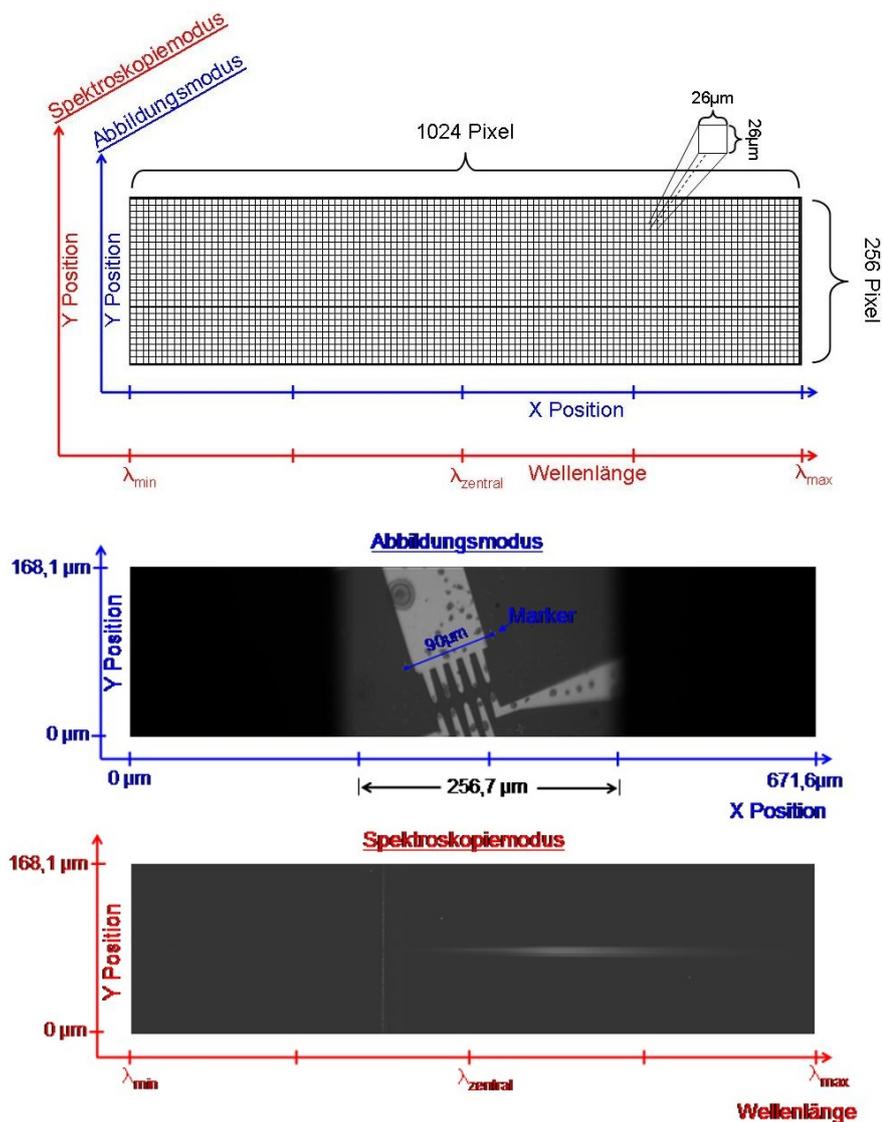


Abbildung 3.3.: Das Array des Silizium-CCD-Sensors besteht aus 1024×256 Pixeln. Die 256 Zeilen in y-Richtung detektieren stets Licht aus unterschiedlichen Regionen der Probe und tragen daher immer eine Ortsinformation. Dies ist anders bei den 1024 Spalten in x-Richtung. Im Abbildungsmodus (blaue Achsen und mittleres Bild) bei Verwendung eines Spiegels ist die x-Achse ebenfalls eine Ortsachse und man erhält eine „Fotographie“ der Probe. Die Abmessungen des von der Apertur bestimmten, sichtbaren Objektfeldes ($256,7\mu\text{m} \times 168,1\mu\text{m}$) entsprechen den Berechnungen in (3.2) auf Seite 28. Im Spektroskopiemodus (rote Achsen und unteres Bild) bei Verwendung des Gitters und einer Apertur, die das Licht in x-Richtung beschneidet, enthalten die Zeilen Wellenlängeninformation des Lichts, welches die Apertur durchlässt. Die 256 Zeilen beinhalten daher 256 Spektren zu verschiedenen Orten auf der Probe.

Gain Level	Gain $\left[\frac{\text{Elektron}}{\text{Counts}} \right]$	$C_{CCD-Gain}$ $\left[\frac{\text{Counts}}{\text{Elektron}} \right]$
Low (1)	11.67	0.086
Med (2)	5.95	0.168
Hi (3)	2.97	0.337

Tabelle 3.1.: CCD-Gain, sowie Umrechnungsfaktor $C_{CCD-Gain}$ der *PIXIS 256E* CCD-Kamera (1024x256) im Low-Noise Output Modus (100 Hz) bei verschiedenen Gain Levels gemäß dem Zertifikat von Princeton Instruments. Während der Messungen an den Hybridsystemen wurde stets der empfindlichste Level 3 verwendet.

eingeführt werden, der die Digitalisierung des analogen Messsignals beschreibt. Der Ausleseprozess, bei dem die Anzahl der Elektronen ermittelt wird, die nach der Belichtung in einem Pixel gespeichert sind, geschieht mit einer Ungenauigkeit, dem Read Noise. Er gibt eine mittlere quadratische Abweichung (Elektronen rms) an und ist für die vorliegende Kamera ebenfalls im Zertifikat spezifiziert. Pro Auslesevorgang (also einmal pro Messung) entsteht pro Pixel bei der verwendeten 100 Hz Auslesegeschwindigkeit ein Rauschen von 4.36 Elektronen, also 1.47 Counts.

Die Ortsauflösung der CCD-Kamera im vorliegenden Aufbau. Die Ortsauflösung der CCD-Kamera im Mikroskopaufbau mit dem 40x Zeiss Objektiv ist durch die Pixelbreite der CCD-Kamera beschränkt. Ein im Abbildungsmodus aufgenommenes Bild des bekannten Chipdesigns (siehe Abbildung 3.3) zeigt zwei bei der Elektronenstrahlithographie verwendete Marker auf der Probe, die einen Abstand von 90 μm voneinander haben. Sie erscheinen 135 Pixel voneinander entfernt, wodurch sich eine Auflösung von

$$\Delta x_{\text{Pixel}} = \frac{90 \mu\text{m}}{135} \approx 0.67 \mu\text{m} \quad (3.8)$$

ergibt.

Die Wellenlängenauflösung der CCD-Kamera im vorliegenden Aufbau. Das Beugungsgitter mit der Spaltdichte 300 gmm^{-1} bildet (bei eingestellter zentraler Wellenlänge von $\lambda_{\text{zentral}} = 750 \text{ nm}$) den Bereich von $\lambda_{\text{min}} = 482.53 \text{ nm}$ bis $\lambda_{\text{max}} = 1002.16 \text{ nm}$ entlang der 1024 Pixel ab. Daraus berechnet sich eine Bandbreite pro Pixel von

$$\Delta \lambda_{\text{Pixel}} = \frac{\lambda_{\text{max}} - \lambda_{\text{min}}}{1024} \approx \frac{482.53 \text{ nm} - 1002.16 \text{ nm}}{1024} \approx 0.51 \text{ nm} \quad (3.9)$$

Die Wellenlängenauflösung von Spektrograph, Gitter und CCD-Kamera ist mit 1.228 nm spezifiziert [59].

3.1.2. Transport-Messaufbau: Der Parameter-Analysator

Die Probe wurde über eine Vakuumdurchführung im optischen Kryostaten mit einem *Agilent 4155C Semiconductor Parameter Analyzer* elektrisch verbunden, der u.a. über vier Source-Monitor-Einheiten (SMU) verfügt. Diese erlauben das individuelle Anlegen einer Spannung an die Source-, Drain- und Gateelektrode der Probe sowie das Messen eines Stromes mit einer Genauigkeit von 3 pA und einer Auflösung von 10 fA. Bei dem Anlegen einer Spannung an ein Hybridsystem wurde stets sowohl der über die Source- als auch über die Drainelektrode fließende Strom gemessen und miteinander verglichen. Mit dieser Methode kann erkannt werden, wenn Leckströme auftreten.

3.1.3. Kalibration

Um die dispersive Transmission des gesamten optischen Aufbaus (siehe Abbildung 3.2), sowie mögliche kleine Justagefehler des Beugungsgitters und der CCD-Kamera auszugleichen, muss jedes neu gemessene Spektrum entsprechend korrigiert werden. Dazu ist eine Kalibration sowohl der Wellenlängenchse als auch der Intensitätsachse anhand eines Standards nötig. Die Bestimmung der *absoluten* spektralen Empfindlichkeit des Spektrographen ist sehr schwierig, da zum einen Annahmen zur Geometrie des optischen Strahlengangs und der Abstrahlcharakteristik des Emitters in die Rechnung eingehen und zum anderen gut charakterisierte Halogen-Standards (Halogenlampen) nur mit relativ starker Abstrahlleistung existieren und diese die empfindliche Kamera schädigen können. Daher wurde die spektrale Empfindlichkeit des Spektrographen nur *relativ* kalibriert und die absolut emittierte Photonenmenge nur abgeschätzt.

Relative spektrale Empfindlichkeit des Spektrographen

Abbildung 3.2 zeigt die Eigenschaften derjenigen Elemente im Strahlengang, deren Transmission bzw. Effizienz dispersiv ist. Die Daten werden von den jeweiligen Herstellern zur Verfügung gestellt. Das Produkt dieser Kurven ist die Hersteller-Apparatefunktion $\Gamma_{\text{Hersteller}}(\lambda)$ (Einheit Elektron/Photon), welche in schwarz in die Grafik eingezeichnet ist. Sie beschreibt die relative spektrale Empfindlichkeit des Systems, welche im langwelligen Bereich durch die Silizium CCD-Kamera und im kurzwelligen Bereich durch das Gitter limitiert ist. Ihr Optimum liegt im Bereich zwischen 500 nm und 800 nm. Um die aus den Herstellerangaben bestimmte Empfindlichkeit zu überprüfen, wurde in Zusammenarbeit mit Dipl.-Ing. Stefan Pieke vom Lichttechnischen Institut der Universität Karlsruhe (TH) eine relative Intensitätseichung des Aufbaus an einer Halogenlampe durchgeführt. Die spektra-

le Strahlungsleistung dieser Standardlampe ist geeicht, womit das von der CCD-Kamera aufgenommene Spektrum relativ kalibriert werden kann. Um die Kamera vor der hohen Intensität der Halogenlampe zu schützen, wurde die Messung so durchgeführt, dass das Objektiv lediglich Streulicht eines aselektiven Reflektors erfasst. Die hierdurch gewonnene Apparatefunktion $\Gamma_{exp}(\lambda)$ (Einheit ebenfalls Elektron/Photon) wurde in Anlehnung an die Herstellerkurve skaliert und ist in Abbildung 3.2 magentafarben aufgetragen. Sie weicht im Wellenlängenbereich 500-700 nm sowie 800-1000 nm bis zu 50 % von $\Gamma_{Hersteller}(\lambda)$ ab. Diese Abweichung konnte mit weiteren Standardlampen gemessen werden, die Herstellerangaben müssten entsprechend korrigiert werden. Um gemessene Spektren $\Delta N_{gemessen}(\lambda)$ unter Verwendung von $\Gamma_{exp}(\lambda)$ (relativ) zu korrigieren, muss die gemessene spektrale Intensität durch die Apparatefunktion geteilt werden:

$$\Delta N_{korr}(\lambda) = \frac{\Delta N_{gemessen}(\lambda)}{\Gamma_{exp}(\lambda)}$$

Desweiteren kann anschließend durch Δt geteilt werden, um das Messergebnis unabhängig von der Messzeit zu erhalten.

$$\frac{\Delta N_{korr}(\lambda)}{\Delta t} = \frac{\Delta N_{gemessen}(\lambda)}{\Delta t \cdot \Gamma_{exp}(\lambda)} \quad (3.10)$$

Absolute spektrale Empfindlichkeit des Spektrographen

Möchte man aus den Messwerten des Spektrums (Counts) Informationen über die spektrale Photonenemissionsrate (Anzahl emittierter Photonen pro Zeiteinheit und Wellenlängenintervall) am Ort des Strahlers gewinnen, so müssen folgende Faktoren in die Berechnung einfließen:

1. Messzeit Δt .
2. Verstärkung des A/D-Wandlers $C_{CCD-Gain}$ (Gleichung 3.7).
3. Abschattungsfaktor der Apertur $T_{Aper,80\mu m, Film}$ oder $T_{Aper,PunktStrahler}$ (Gleichung 3.5 oder 3.6).
4. Apparatefunktion $\Gamma_{exp}(\lambda)$ aus Abbildung 3.2, welche die dispersiven Bauteile im Strahlengang erfasst.
5. Transmission des Spectrosil-B Fensters $T_{SB,0.5mm}$ (Gleichung 3.1).
6. Kollektorwirkungsgrad T_{NA} des Objektivs (erfasster Anteil der spektralen Gesamtleistung, siehe Anhang A). Unter Annahme eines abstrahlenden Hertz-schen Dipols ist $T_{NA} \sim 0.1$.

Die Faktoren 2-6 werden aufmultipliziert und die Empfindlichkeit \mathbb{S} ergibt sich zu:

$$\mathbb{S} \equiv \frac{1}{C_{CCD-Gain} \cdot T_{Aper} \cdot \Gamma_{exp}(\lambda) \cdot T_{SB,0.5mm} \cdot T_{NA}} = \frac{F}{\Gamma_{exp}(\lambda)} \quad (3.11)$$

mit der Einheit Photonen/Count. Der Korrekturfaktor F ist dabei

$$F \sim 30 \quad \text{für einen Punktstrahler} \quad (3.12)$$

$$F \sim 3 \cdot 10^4 \quad \text{für ein Molekülfilm} \quad (3.13)$$

Die Empfindlichkeit \mathbb{S} liegt daher z.B. bei 680 nm bei $\sim 100 \frac{\text{Photonen}}{\text{Count}}$ für einen Punktstrahler, bzw. $\sim 10^5 \frac{\text{Photonen}}{\text{Count}}$ für einen Molekülfilm. Der Unterschied beruht im Wesentlichen auf den verschiedenen Abschattungsfaktoren $T_{Aper,80\mu m, Film}$ und $T_{Aper, PunktStrahler}$.

Nach dem Auslesen eines Spektrums von der CCD-Kamera liegt eine Matrix aus 1024×256 in der Zeit Δt gemessenen Pixelsignalen (in Counts) als Messwert vor. Im Spektroskopiemodus ist die x-Achse von der Dimension Wellenlänge, während die y-Achse von der Dimension Ort ist. Wenn der Emitter hinreichend räumlich ausgedehnt ist (z.B. Molekülfilm), so detektieren alle 256 Pixel einer jeden Spalte Photonen des selben Wellenlängenintervalls. Diese können aufsummiert und gemittelt werden (Binning und Averaging) und ergeben dann ein Spektrum $\Delta N_{256}(\lambda)$. Ist die Ausdehnung des Emitters in y-Richtung begrenzt (z.B. Punktemitter), so wird nur ein Teil der Pixel einer Spalte aufsummiert und darüber gemittelt. Die Anzahl der Zeilen über die gebinnt und gemittelt wird, wird als $Z_{Binning}$ bezeichnet. Die maximale Summe der Counts, die in einer Spalte gemessen werden kann ist daher durch $\Delta N_{ges}(\lambda) = \Delta N_Z(\lambda) \cdot Z_{Binning}$ gegeben.

Mithilfe der in (3.11) eingeführten Empfindlichkeit kann anhand des gemessenen Signals die spektrale Photonenemissionrate pro Probenfläche (im Falle eines Flächenemitters z.B. fluoreszierender Molekülfilm) bzw. die spektrale Photonenemissionrate (im Falle eines punktförmigen Strahlers) abgeschätzt werden. Das reale Spektrum geht durch Multiplikation der Empfindlichkeit \mathbb{S} mit dem Messsignal hervor.

- *Punktstrahler.* Mit Gleichung 3.12 und (3.9) kann die spektrale Photonenemissionrate zu

$$\begin{aligned} \Delta \tau_\gamma(\lambda) &= \frac{\Delta N_1(\lambda)}{\Delta t \cdot \Delta \lambda_{Pixel}} \cdot \mathbb{S} = \frac{\Delta N_1(\lambda)}{\Delta t \cdot \Delta \lambda_{Pixel} \cdot \Gamma_{exp}(\lambda)} \cdot F \\ &\approx \frac{\Delta N_1(\lambda)}{\Delta t \cdot \Gamma_{exp}(\lambda)} \cdot 60 \left[\frac{\text{Photonen}}{\text{s} \cdot \text{nm}} \right] \end{aligned} \quad (3.14)$$

abgeschätzt werden. Der Bruch in (3.14) wurde schon im Rahmen der relativen spektralen Empfindlichkeitskorrektur (Gleichung (3.10)) berechnet. Die relativ korrigierten Spektren können durch Multiplikation mit dem Faktor ~ 60 zu $\tau_\gamma(\lambda)$ umgerechnet werden.

- *Flächenemitter.* Mit Gleichung 3.13 und dem sichtbaren Objektfeld der geschlossenen Apertur (3.3), sowie $Z_{\text{Binning}} = 256$ kann die spektrale Photonenemissionrate pro Probenfläche zu

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{\tau}_\gamma(\lambda) &= \frac{\Delta\tau_\gamma(\lambda)}{A_{OF,80\mu\text{m}}} = \frac{\Delta N_{ges}(\lambda)}{\Delta t \cdot \Delta\lambda_{\text{Pixel}}} \cdot \frac{\text{S}}{A_{OF,80\mu\text{m}}} \\ &= \frac{\Delta N_Z(\lambda)}{\Delta t \cdot \Gamma_{exp}(\lambda)} \cdot \frac{F \cdot 256}{A_{OF,80\mu\text{m}}} \\ &\approx \frac{\Delta N_Z(\lambda)}{\Delta t \cdot \Gamma_{exp}(\lambda)} \cdot 2 \cdot 10^{12} \left[\frac{\text{Photonen}}{\text{s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{nm}} \right] \end{aligned} \quad (3.15)$$

abgeschätzt werden. Auch der Bruch in Gleichung (3.15) wurde bereits bei der relativen spektralen Empfindlichkeitskorrektur berechnet. Daher geht $\tilde{\tau}_\gamma(\lambda)$ aus den korrigierten Spektren durch Multiplikation mit dem Faktor $2 \cdot 10^{12}$ hervor.

Absolute Photonenemissionsrate und absolute emittierte Leistung

Unter der Annahme, dass der Emitter alle Photonen nur im detektierbaren Wellenlängenbereich abstrahlt, kann aus $\tau_\gamma(\lambda)$ die absolute Anzahl emittierter Photonen pro Zeiteinheit $\tau_{\gamma,\text{total}}$ berechnet werden. Für sie gilt:

$$\tau_{\gamma,\text{total}} = \sum_{i=1}^{1024} \Delta\tau_\gamma(\lambda_i) \cdot \Delta\lambda_{\text{Pixel}} \longrightarrow \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \Delta\tau_\gamma(\lambda) d\lambda \quad (3.16)$$

mit $\lambda_i = \lambda_{\min} + (i - 1) \cdot \Delta\lambda_{\text{Pixel}}$ (siehe Gleichung (3.9)).

Ähnlich kann auch die absolute emittierte Leistung geschrieben werden:

$$P_{\gamma,\text{total}} = \sum_{i=1}^{1024} \tau_\gamma(\lambda_i) \cdot \Delta\lambda_{\text{Pixel}} \cdot \frac{hc}{\lambda_i} \longrightarrow \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \Delta\tau_\gamma(\lambda) \frac{hc}{\lambda} d\lambda \quad (3.17)$$

3.2. Herstellung von Elektroden aus metallischen SWNTs

Um Moleküle der Größenordnung ~ 10 nm elektrisch zu kontaktieren, bedarf es Elektroden mit einem Abstand dieser Größenordnung. In Abschnitt 3.2.1 werden zunächst die grundlegenden Strukturierungsschritte der Elektronenstrahlolithographie sowie die Nanoröhrendeposition beschrieben. Die Abschnitte 3.2.2 und 3.2.3 beschäftigen sich mit einem Konditionierungsverfahren von metallischen SWNTs und den Transportcharakteristiken von SWNTs, sowie einem Verfahren zur Sichtung von Elektrodenarrays nach kontaktierten metallischen Röhren. Im Abschnitt 3.2.4 werden mögliche Techniken zur Herstellung von nanoskaligen Lücken in metallischen SWNTs vorgestellt und schließlich auf die Lückenherstellung mittels ED eingegangen.

3.2.1. Elektronenstrahlolithographie und Röhrenabscheidung

Elektronenstrahlolithographie

Abbildung 3.4 zeigt die Prozessschritte zur Herstellung von kontaktierten Einzelröhren. Begonnen wurde mit einem Substrat aus hochdotiertem Silizium ([100]-Orientierung, p-Dotierung: Bor, $\rho < 0.005 \Omega\text{cm}$) mit 800 nm dickem thermischem Oxid (Abb. 3.4a). Darauf wurden mittels Elektronenstrahlolithographie⁶ Elektroden aus ca. 50 nm dickem Pd und einer 5 nm dicken Adhäsionsschicht Ti hergestellt (Abb. 3.4b). Konstruktionszeichnungen des verwendeten Probedesigns sind in Abbildung 3.5 zu sehen. Es umfasst zwei gleichwertige Strukturen mit jeweils einer breiten Drainelektrode und 10 individuell kontaktierbaren Sourceelektroden. Source- und Drainelektroden befinden sich in einem gegenseitigen Abstand von 750 nm.

Nach der Lithographie wurden die Substrate zur weiteren Verwendung in ein Keramikgehäuse mit elektrischen Zuleitungen (siehe Abbildung 3.6) geklebt und die breiten Drainelektroden durch Aluminiumbonds mit dem Gehäuseleitungen verbunden. Die Oxidschicht wurde an einzelnen Stellen angekratzt und das hochdotierte Silizium ebenfalls über Aluminiumbonds kontaktiert, wodurch eine steuerbare Gateelektrode auf der Probenrückseite zur Verfügung stand.

Abscheidung von SWNTs mittels Dielektrophorese

Die Pd-Elektroden stellen die Ausgangselemente zur Abscheidung von SWNTs via Dielektrophorese mit niedrigen Frequenzen dar, wie sie in [16] beschrieben ist (zur Dielektrophorese, siehe Doktorarbeit von Sabine Blatt [60]). Dazu wur-

⁶Verwendetes REM: LEO 1530 mit Lithographieerweiterung *ELPHY Plus* der Firma Raith GmbH. Verwendete Beschleunigungsenergie 10 kV

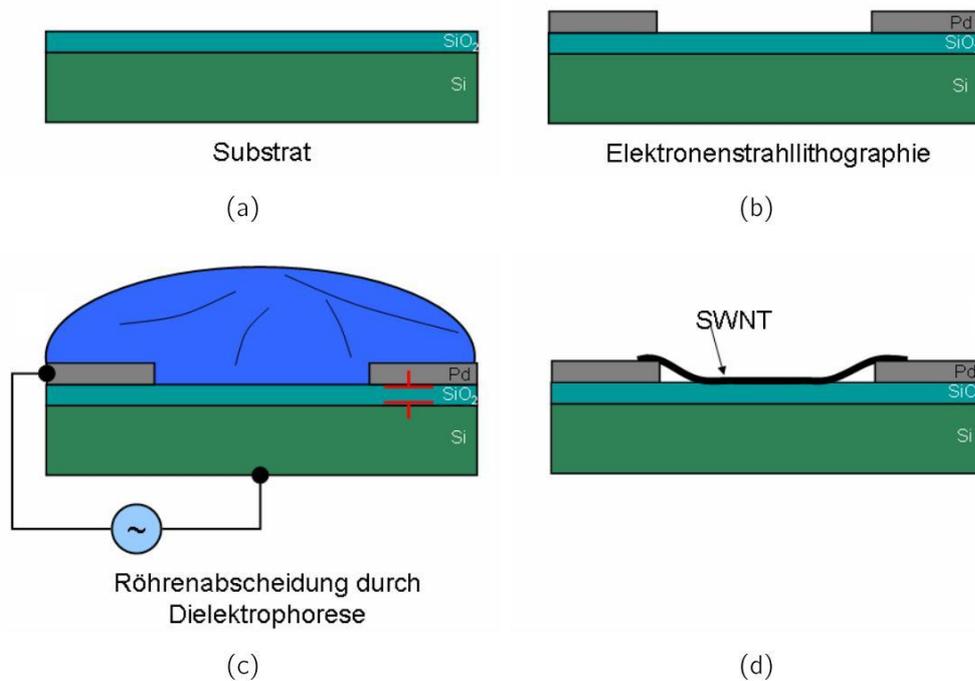


Abbildung 3.4.: Schematische Darstellung der Arbeitsschritte bei der Herstellung von kontaktierten SWNTs. Ausgangselement ist ein p-dotierter Silizium-Wafer mit 800 nm thermischem Oxid (a). Durch Elektronenstrahlolithographie werden Metallelektrodenpaare aus 50 nm Pd und 5 nm Ti strukturiert (b), auf die anschließend einzelne Nanoröhren aus einer Dispersion via Dielektrophorese abgeschieden werden (c), die dann die Metallelektroden überbrücken (d). Die Sourcelektrode ist während der Röhrendeposition kapazitiv an die Gateelektrode angekoppelt.

de ein Tropfen Nanoröhrensuspension (geschätzte SWNT-Konzentration $\sim 40 \frac{\text{ng}}{\mu\text{l}}$ vor einer 1:100-Verdünnung mit D₂O) auf die Probenoberfläche aufgebracht und an die breiten Drainelektroden eine Wechselspannung 300 Hz von typischerweise $V_{pp} \approx 1.5 \text{ V}$ Spitze-Spitze bezüglich der geerdeten Gateelektrode angelegt (Abb. 3.4c). Aufgrund von kapazitiver Kopplung aller nicht kontaktierten Sourcelektroden zu der Gateelektrode werden simultan zwischen allen Elektrodenpaaren Nanoröhren abgeschieden. Nach 3 min wurde bei angeschalteter Spannung die Oberfläche zunächst mit destilliertem Wasser und anschließend mit Methanol gespült, wobei darauf geachtet wurde, dass während der Spülgänge nur ein Flüssigkeitsaustausch auf der Probe stattfindet, um Kapillarkräfte zu minimieren. Anschließend wurde die Probe vorsichtig mit Stickstoff getrocknet (Abb. 3.4d).

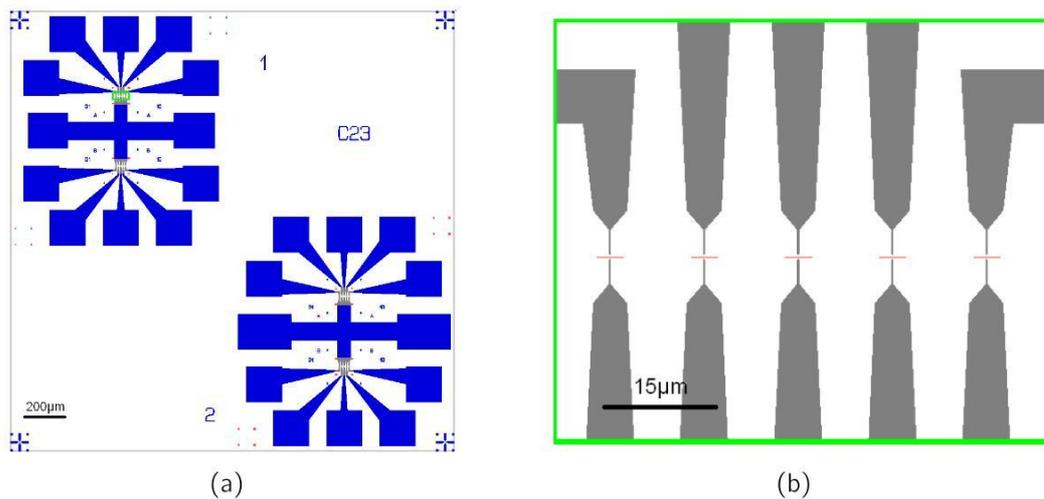


Abbildung 3.5.: Auszug aus der ELPHY-Konstruktionszeichnung des verwendeten Proben-
designs. a) Es besteht aus zwei äquivalenten Strukturen mit jeweils 10 Elektrodenpaaren
aus gemeinsamer Drainelektrode und individuell kontaktierbarer Sourcelektrode. b) zeigt
eine Vergrößerung des hellgrün gekennzeichneten Bereichs. Die Elektroden haben einen
gegenseitigen Abstand von 750 nm. Exakt zwischen ihnen sind die optionalen Gräben im
Siliziumoxid durch rote Linien angedeutet, die vor den Elektroden in einem gesonderten
Lithographieschritt mit Reaktivem Ionenätzen strukturiert werden.

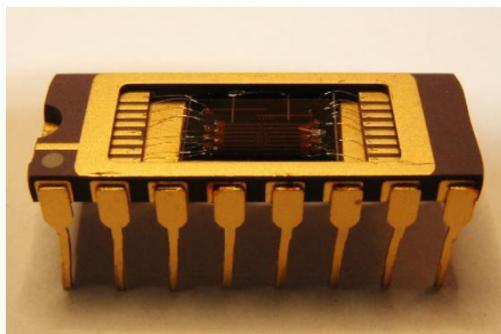


Abbildung 3.6.: Die hergestellten Proben wurden in Keramikgehäuse eingeklebt und elek-
trisch mit ihnen verbunden (feine Aluminiumdrähtchen). Damit können die einzelnen
Pd-Elektroden über die goldenen Pins angesteuert werden.

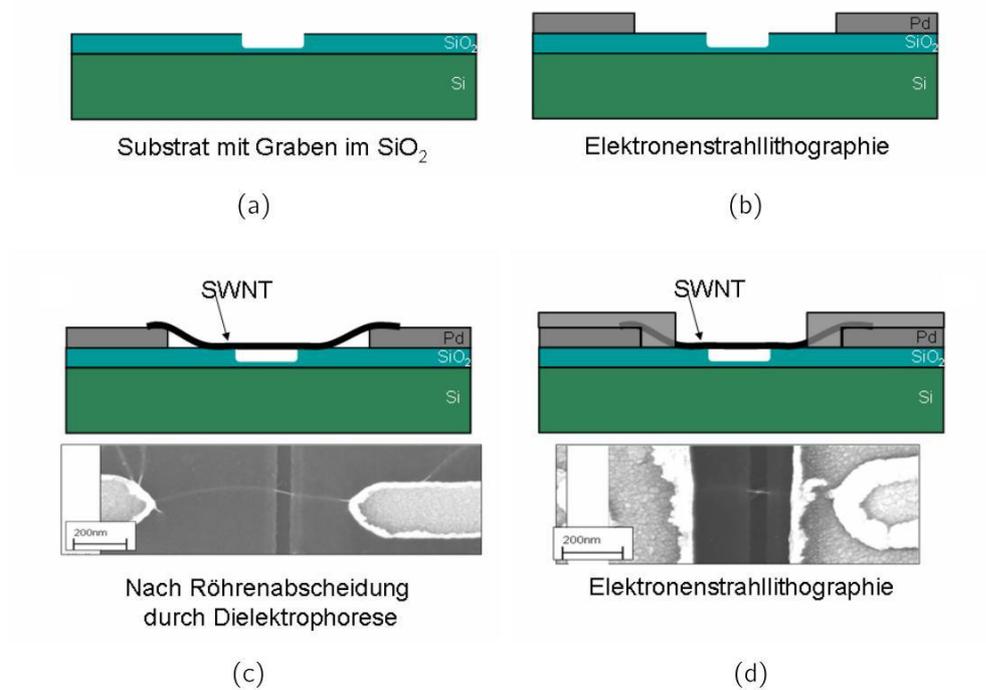


Abbildung 3.7.: Darstellung der Arbeitsschritte bei der Herstellung von kontaktierten und teilweise freitragenden SWNTs. In die 800 nm dicke SiO₂-Schicht des p-dotierten Silizium Wafers wurde mithilfe von Elektronenstrahlolithographie und reaktivem Ionenätzen ein Graben von etwa 70 nm Breite und 100 nm Tiefe geformt (a). Anschließend wurden die Metallelektrodenpaare aus Pd und Ti mittels Elektronenstrahlolithographie, ausgerichtet an dem Graben, strukturiert (b), auf die anschließend einzelne Nanoröhren via Dielektrophorese abgeschieden wurden (c). Um die freitragenden Segmente der Nanoröhre nahe der Elektroden zu eliminieren, wurden in einem weiteren Lithographieschritt die Kontaktflächen der Nanoröhre durch eine zusätzliche Metallschicht eingefasst (d).

Graben im Siliziumoxid

Zur kontrollierten Herstellung von Lücken in SWNTs durch einen Elektrischen Durchbruch ED (Abschnitt 3.2.4), ist es notwendig, ein einziges Segment der Röhre freitragend zu machen. Zum Herstellungsprozess kommen dabei zwei weitere Schritte hinzu, wie Abbildung 3.7 zeigt. In das Substrat wurde in einem ersten Elektronenstrahlolithographieschritt und mithilfe reaktiven Ionenätzens⁷ ein 70 nm

⁷Reaktive Ionenätzanlage *Plasmalab 80Plus* der Firma Oxford Instruments. Prozess: Zuerst 25 sccm CHF₃ und 25 sccm Ar, bei 30 mTorr und 200 W für 1:30 min. Anschließend 30 sccm O₂ bei 50 mTorr und 200 W für 3 min.

breiter und etwa 100 nm tiefer Graben in das Oxid strukturiert (Schema Abb. 3.7a und rote Linien in Abbildung 3.5b). In dem zweiten Elektronenstrahlolithographieschritt wurden die Pd-Elektroden, ausgerichtet an den Gräben im Oxid, hergestellt (3.7b) und danach einzelne Röhren abgeschieden. Das Ergebnis ist in 3.7c in einem REM-Bild zu sehen, welches eine kontaktierte Nanoröhre mit einer freitragenden Stelle über einem Graben im Oxid zeigt.

Bei genauer Betrachtung fällt auf, dass an der Stelle, an der die Röhre den Höhenunterschied zwischen Substratoberfläche und Elektroden überbrücken muss, ebenfalls freitragende Stellen existieren. In einem dritten Lithographieschritt wurden die Enden der Nanoröhre mit einer weiteren Pd-Schicht überschrieben, die einige nm über die ursprünglichen Elektroden überlappt und somit die freitragenden Stellen eliminiert (Abb. 3.7d).

3.2.2. Konditionieren von metallischen SWNTs

Metallische SWNTs zeigen nach dem Abscheiden aus einer Dispersion durch Dielektrophorese hochohmige und für metallische Röhren untypische Strom-Spannungskennlinien. Die Erfahrung zeigt, dass durch Anlegen hoher Ströme der Widerstand einer SWNT von anfangs $\sim 10 \text{ M}\Omega$ auf $\sim 100 \text{ k}\Omega$ sinkt. Dieser Vorgang wird im Folgenden als Konditionieren der Röhre bezeichnet und in Abschnitt 4.3.1 näher untersucht.

Da metallische SWNTs nach diesem Konditionierungsprozess vermutlich ihre intrinsischen Transporteigenschaften zeigen, wird er an jeder Probe nach dem Abscheiden durch Dielektrophorese und vor jedem weiteren Experiment durchgeführt. Dabei wurde später, anstelle des zeitintensiven Rechteck-Spannungsmusters, ein zunehmend hoher Strom aufgeprägt, bis hin zu einem (aus Erfahrung bekannten) Maximalstrom pro Röhre von etwa $25 \mu\text{A}$.

3.2.3. Transportcharakteristiken von einzelnen Nanoröhren

Nach den bisherigen Herstellungsprozessen liegen kontaktierte und konditionierte SWNT-Proben vor. Ihre elektronischen Eigenschaften wurden anschließend mit Transportmessungen untersucht. Abbildung 3.8(links) zeigt typische Charakteristiken einer metallischen SWNT. Die Strom-Spannungskennlinie ist bei kleinen Spannungen linear und sie zeigt nur eine geringe Abhängigkeit des Stromes von der Gatespannung. Desweiteren sind auch die typischen Charakteristiken einer halbleitenden Röhre dargestellt (rechts). Diese zeigt eine stark nichtlineare Strom-Spannungskennlinie und ein Schaltverhalten in Abhängigkeit von der Gatespannung.

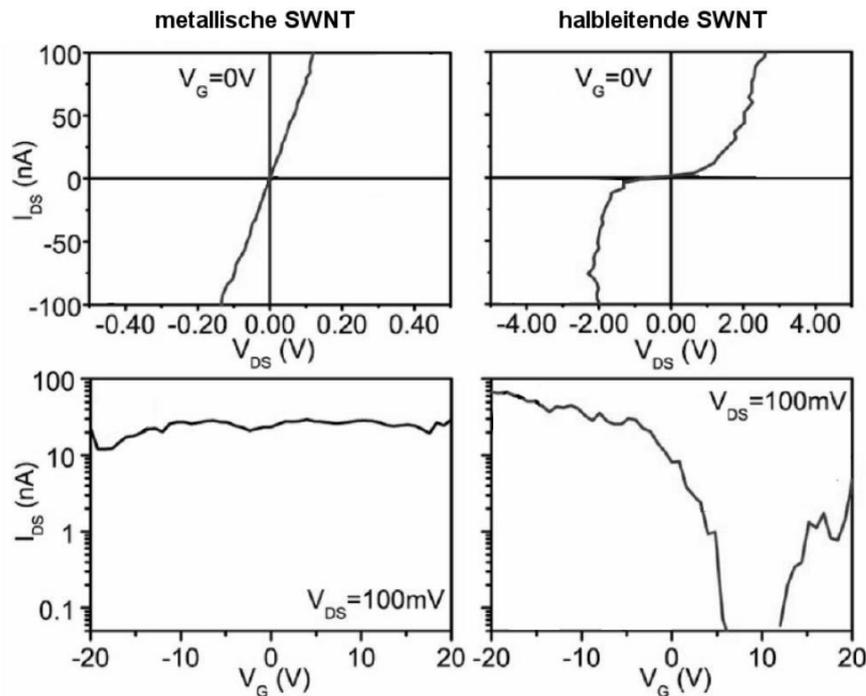


Abbildung 3.8.: Transportcharakteristiken einer metallischen (links) und einer halbleitenden SWNT (rechts). Die Strom-Spannungskennlinie der metallischen SWNT ist bei den dargestellten kleinen Spannungen linear, die Abhängigkeit des Stromes von der Gate-Spannung ist gering. Die IV der halbleitenden Röhre ist nicht linear, der Strom zeigt eine deutliche Abhängigkeit von der Gatespannung. (Bildquelle [16], modifiziert.)

Die Abscheidung der SWNTs erfolgte auf ein Array mit vielen Kontakten (siehe Abbildung 3.5). Nicht alle der Elektrodenpaare waren immer mit metallischen SWNTs überbrückt. Um eine schnelle Charakterisierung einer Vielzahl von Elektrodenpaaren durchzuführen, ohne jeden Kontakt elektrisch zu kontaktieren, wurde im Rahmen dieser Dissertation ein Verfahren entwickelt, das auf dem Prinzip der Spannungscontrast-Rasterelektronenmikroskopie beruht.

In Abbildung 3.9a sind zwei REM-Aufnahmen der gleichen Probe bei unterschiedlichen Spannungen der rückseitigen Gateelektrode ($V_G = -10V$ bzw. $+20V$) zusammengestellt. Die Drainelektroden sind dabei geerdet, die Sourceelektroden nicht kontaktiert. Das Potential der floatenden Sourceelektroden hängt nun vom Leckstrom durch das Oxid ab, der zum Potentialausgleich mit der Gateelektrode führt, und dem Strom durch die Nanoröhre, der zum Potentialausgleich mit der Drainelektrode führt (siehe Schema Abb. 3.9b). Eine metallische SWNT, welche Source und Drain überbrückt, zieht das Potential der Sourceelektrode auf Null. Eine

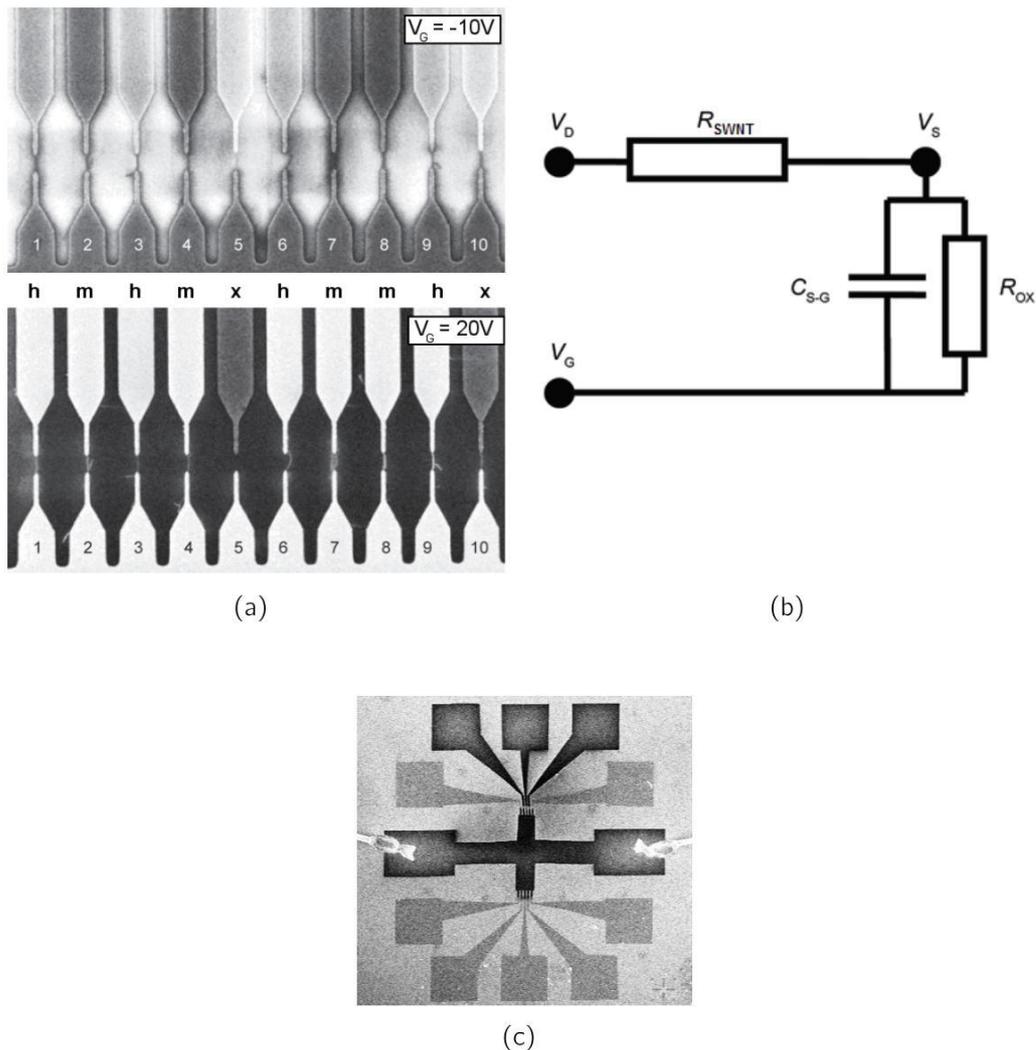


Abbildung 3.9.: a) Spannungskontrast REM-Aufnahmen eines Arrays von Metallelektroden bei zwei verschiedenen Gatespannungen (oben $V_G = -10$ V, unten $V_G = +20$ V). Zwischen die Elektrodenpaare wurden SWNTs mittels Dielektrophorese abgeschieden. Dabei sind in beiden Bildern die unteren Elektroden geerdet und die oberen nicht kontaktiert. Die Spannung V_G liegt an der rückseitigen Gateelektrode an. (Schaltprinzip siehe Abb. 3.4c). Der Kontrastunterschied zur geerdeten Elektrode verschwindet bei den Elektroden 2, 4, 7 und 8, sie sind von einer metallischen SWNT überbrückt (m). Der Kontrastunterschied der Elektroden 1, 3, 6 und 9 ist deutlich größer, sie kontaktieren halbleitende SWNTs (h). Die Kontakte 5 und 10 sind überhaupt nicht überbrückt (x), ihr Kontrastunterschied ist groß. b) Ersatzschaltbild der Probe mit dem Nanoröhrenwiderstand R_{SWNT} , dem Oxidwiderstand R_{OX} sowie der Kapazität der Sourceelektrode C_{S-G} . Das Potential V_S ist über den Leckstrom durch das Oxid sowie den Strom durch die SWNT bestimmt. c) Spannungskontrastaufnahme an einer Probe bei $V_G = -10$ V bei schneller Scanrate. Die dunklen Sourceelektroden sind von metallischen Nanoröhren überbrückt. (Bildquellen [61], modifiziert.)

überbrückende halbleitende SWNT tut dies weniger effektiv.

Da die Ausbeute von Sekundärelektronen von dem Oberflächenpotential der untersuchten Probe abhängt, detektiert der Sekundärelektronendetektor des REM einen Helligkeitsunterschied zwischen Elektrodenpaaren, die von metallischen bzw. halbleitenden Röhren oder auch gar nicht überbrückt sind. In Abbildung 3.9a existiert an den Kontakten 2, 4, 7, 8 für beide Gatespannungen kein Helligkeitsunterschied zwischen Source- und Drainelektrode, sie sind von metallischen Röhren überbrückt. Diese Proben zeigen die in Abbildung 3.8 links dargestellten Transportcharakteristiken. Die Elektrodenpaare 1, 3, 6, und 9 sind halbleitend und zeigen die Charakteristiken in Abbildung 3.8 rechts. Der Helligkeitsunterschied zwischen Source- und Drainelektoden hängt in diesem Fall von der Gatespannung ab, die die Nanoröhre an und ausschaltet. Elektrodenpaar 5 und 10 ist nicht überbrückt oder defekt, das Elektrodenpotential folgt dem Substratpotential.

Die Methode erlaubt das schnelle Sichten von Arrays nach kontaktierten metallischen SWNTs und wurde standardmäßig angewandt (siehe Abbildung 3.9c). Bei schnellen Scanraten ist die Elektronendosis gering und die elektronischen Eigenschaften der SWNT werden nicht beeinflusst (siehe Kapitel 4). Details zu dieser Spannungscontrastmikroskopie-Methode wurden 2008 publiziert [61].

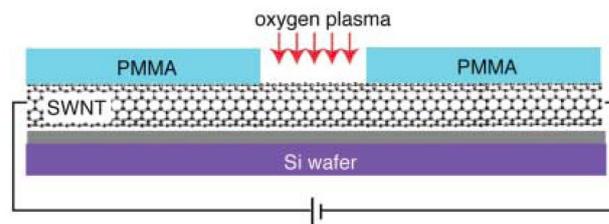


Abbildung 3.10.: Lückenherstellung durch Sauerstoffplasma gemäß Guo et al. (Bildquelle [12].)

3.2.4. Elektrischer Durchbruch an SWNTs

Techniken zur Herstellung nanoskaliger Lücken

Es gibt verschiedene Methoden, um Lücken in metallischen Nanoröhren herzustellen. In Kapitel 1 wurde bereits von der von Guo et al. [12, 14] verwendeten Methode des Ätzens in einem Sauerstoffplasma berichtet. Dabei wurde eine SWNT auf Siliziumsubstrat mit Polymethylmethacrylat (PMMA) bedeckt und darin ein 10 nm breites Fenster mittels ultrahochoflösender Elektronenstrahlolithographie strukturiert (siehe Illustration 3.10). Durch ein Sauerstoffplasma wurde die Röhre anschließend an dieser Stelle geätzt. Diese Prozesse, insbesondere die hochauflösende Lithographie, sind sehr aufwändig und die Ausbeute der Herstellung ist niedrig. Guo et al. berichten, dass unter optimierten Bedingungen die Herstellung bei 20-25 % der Proben erfolgreich war.

Eine weitere Methode könnte die Fluorierung von Nanoröhren sein. Gu et al. [62] berichteten von einem „Zerschneiden von SWNTs mittels Fluorierung“. Dazu wurde als fluorierendes Reagens ein Gasgemisch aus Helium und F_2 verwendet und in verschiedenen Konzentrationen über die Nanoröhren geleitet. Dabei wurde für 2 h die Temperatur der Fluorierungsreaktion auf 50°C eingestellt. Die Fluoratome neigen dazu sich bandförmig entlang des Umfangs an der Nanoröhrenseitenwand anzuordnen und dort C-F-Bindungen auszubilden. Gu et al. vermuten, dass sich diese Segmente danach durch Pyrolyse (bei etwa 1000 °C) herauslösen lassen. Prinzipiell lässt sich dies zur Herstellung von Lücken in Nanoröhren verwenden, allerdings ist die Reaktionsrate schlecht zu kontrollieren und unerwünschte Reaktionen an den verbleibenden SWNT-Segmenten führen zur Reduktion der Leitfähigkeit aufgrund von lokaler sp^3 -Hybridisierung.

Collins et al. untersuchten den Stromtransport sowie den strominduzierten Elektrischen Durchbruch (ED) an MWNTs und Bündeln von SWNTs [63, 64]. Kohlenstoff-Nanoröhren können hohe Stromdichten tragen, ist der Strom aber zu groß, so versagen sie. Collins et al. konnten zeigen, dass sich der Durchmesser einer

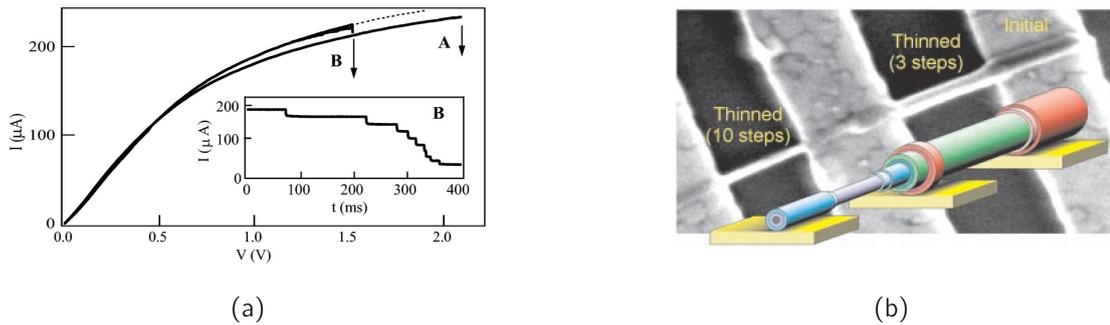


Abbildung 3.11.: Elektrischer Durchbruch an MWNTs. a) Oberhalb einer Schwellenleistung setzt strominduzierte Oxidation der Röhre ein. Dadurch können die einzelnen Schalen einer MWNT nacheinander entfernt werden, der Strom sinkt (Innengrafik) und der Nanoröhrendurchmesser nimmt ab (b), bis die Röhre komplett durchtrennt ist. (Bildquelle [63, 64].)

MWNT und damit auch ihr Leitwert durch ED einzelner Röhrenschalen schrittweise verringern lässt („Shrinking of a Nanotube“) bis sie schließlich komplett durchtrennt war (siehe Abbildung 3.11). Das Versagen wird durch Oxidation der Röhre ab einer bestimmten Leistung ausgelöst. Diese Schwellenleistung liegt für MWNT an Luft im Bereich $\sim 280 - 300 \mu\text{W}$.

Das Verfahren hat eine hohe Ausbeute für MWNTs und wurde daher auch in dieser Arbeit als Methode gewählt, um Lücken in SWNTs herzustellen. Die Herausforderung dabei liegt allerdings darin, die Position an der die Nanoröhre versagt, zu kontrollieren und vor allem die Größe der entstehenden Lücke zu reduzieren. Eine Lösung dafür wird in den folgenden Abschnitten diskutiert.

Definition der Position der Lücke in der SWNT

Bei einer strominduzierten Oxidation einer Nanoröhre spielt die Temperatur eine große Rolle. Die Abbildungen 3.12 und 3.13 zeigen die Ergebnisse einer eindimensionalen Finite-Elemente Simulation mit der Software *FlexPDE* [65], mit der das Temperaturprofil einer von zwei Metallelektroden kontaktierten SWNT auf SiO_2 unter Transportbedingungen berechnet wurde. Grundlage der Rechnung ist die eindimensionale Wärmediffusionsgleichung (auch 2. Wärmeleitungsgleichung genannt) [66, 67]:

$$-\kappa \frac{d^2 \Delta T}{dx^2} + \gamma \Delta T = q \quad (3.18)$$

Darin ist $\Delta T(x) = T(x) - T_0$, κ die Wärmeleitfähigkeit der Nanoröhre bzw. der Metallelektrode, γ die thermische Kopplungskonstante an das darunterliegende Sub-

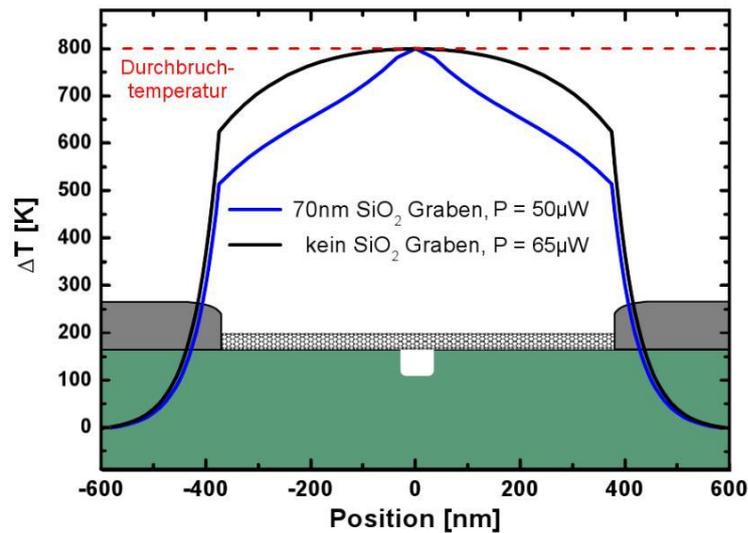


Abbildung 3.12.: Eindimensionale Finite-Elemente-Simulation der Temperaturverteilung entlang einer 750 nm langen SWNT unter Transportbedingungen. Dabei ist $\Delta T(x) = T(x) - 300 \text{ K}$. Das Temperaturprofil ohne Graben im Oxid (schwarze Linie) ist sehr breit und sinkt am Ort der Metallelektroden rapide auf die Umgebungstemperatur ab. Dagegen ist das Temperaturprofil bei einem 70 nm breiten Graben (blaue Linie) spitzer und erreicht sein Maximum, die Durchbruchtemperatur, am Ort des Grabens. Die Leistung zum Erreichen dieser Temperatur ist merkbar niedriger als ohne Graben.

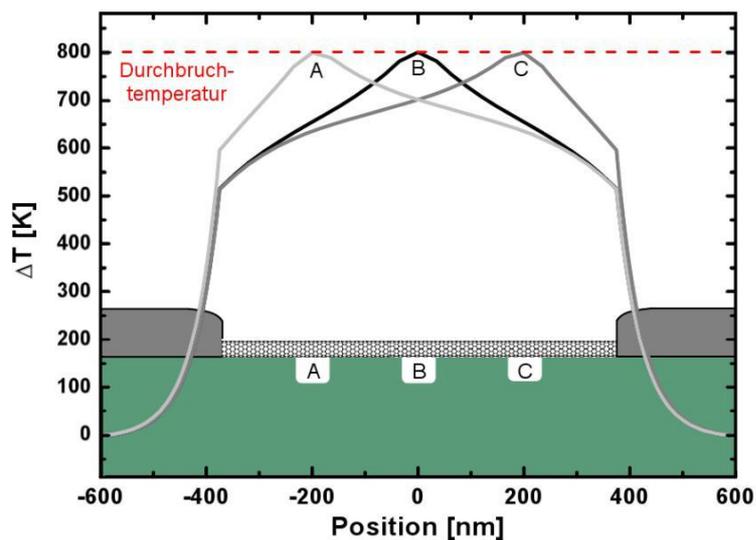


Abbildung 3.13.: Finite-Elemente-Simulation der Temperatur einer SWNT ähnlich Abbildung 3.12. Die Position des 70 nm breiten Grabens im Oxid wurde variiert (Positionen A, B, C). Die Durchbruchtemperatur wird in jedem Fall an der Stelle des Grabens erreicht.

strat und q die dissipierte Leistung pro Volumeneinheit. Für die Simulation wurde $T_0 = 300$ K gesetzt. Als Wärmeleitfähigkeit für die Metallelektrode wurde der Wert für Gold bei 300 K von $\kappa_{Gold} \approx 315 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$ angenommen [68], wohingegen für die SWNT der anerkannte Zahlenwert von $\kappa_{SWNT} \approx 3000 \frac{\text{W}}{\text{m}\cdot\text{K}}$ verwendet wurde [69]. Ein geschätzter Wert für die thermische Kopplungskonstante einer auf SiO_2 Substrat liegenden Nanoröhre (siehe [67]) ist $\gamma \approx 10^{17} \frac{\text{W}}{\text{m}^3\text{K}}$. Weiterhin wurde angenommen, dass die Leistung homogen in der SWNT dissipiert wird und über das Joulesche Gesetz $q = jF$ mit der Stromdichte $j = \frac{I}{A_{SWNT}}$ und dem elektrischen Feld $F = \left| \frac{V_{SD}}{L} \right|$ mit der Nanoröhrenquerschnittsfläche $A_{SWNT} = \pi \left(\frac{1\text{nm}}{2} \right)^2$ und ihrer Länge $L = 750$ nm gegeben ist.

Abbildung 3.12 zeigt ein Resultat dieser Kalkulation (schwarze Linie). Das Temperaturprofil ist sehr breit und hat erwartungsgemäß sein Maximum in der Mitte der Nanoröhre. Bei einer Leistung von $P = 45 \mu\text{W}$ wird dort von einem breiten SWNT-Segment $T \approx 1100$ K erreicht, die geschätzte Durchbruchtemperatur für SWNTs [70]. Temperaturmessungen an MWNTs [71, 72], sowie auch Ergebnisse dieser Arbeit⁸ weisen darauf hin, dass Nanoröhren noch viel höhere Temperaturen aushalten, qualitativ ändert dies aber nichts an den Ergebnissen der Simulation.

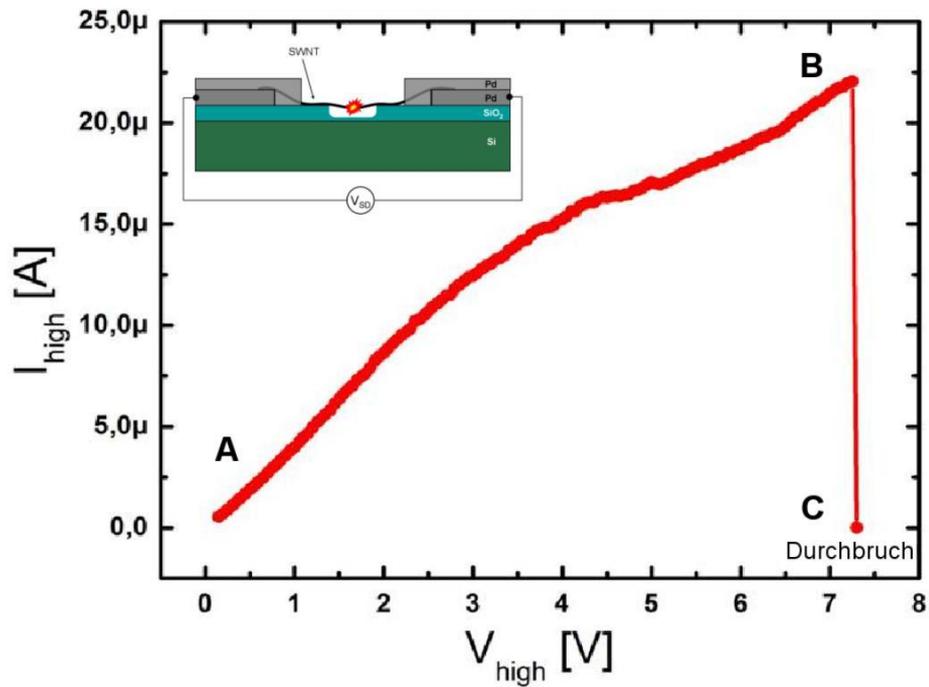
Zusätzlich ist das Simulationsergebnis einer teilweise freitragenden SWNT in Abbildung 3.12 eingezeichnet (blaue Linie). Dabei wurde ein 70 nm breiter Graben im Oxid angenommen und dort die Kopplungskonstante γ auf Null gesetzt. Wie man erkennt, hat das Temperaturprofil seinen Maximalwert erneut in der Mitte der SWNT. Allerdings wird die kritische Temperatur nun in einem deutlich schmaleren Bereich und bei niedrigerer Leistung erreicht.

Abbildung 3.13 zeigt das Ergebnis einer ähnlichen Simulation bei der allerdings die Position des Grabens variiert wurde. Man erkennt, dass die Maximaltemperatur immer oberhalb des Grabens auftritt. Damit ist eine Möglichkeit gegeben, die Position, an der strominduzierte Oxidation der SWNT einsetzt, zu kontrollieren und darüberhinaus noch die Gesamtleistung zu reduzieren. Im Experiment wurde ein solcher Graben mit einem Ätzverfahren realisiert, das einen etwa 70 nm breiten und 100 nm tiefen Graben erzeugt (siehe Abschnitt 3.2.1 auf Seite 40).

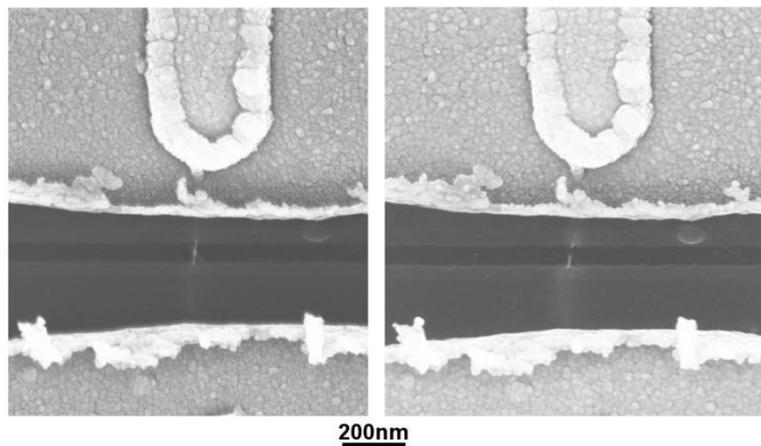
Elektrischer Durchbruch

Um in dem freitragenden Segment der Röhre eine Lücke zu erzeugen, wurde die Probe gemäß des Schemas in 3.14a angeschlossen und die Spannung in der selben Art und Weise wie in Abschnitt 3.2.2 erhöht. Eine typische I_{high} - V_{high} -Charakteristik

⁸Nach dem Konditionieren einer Probe waren die Pd-Elektroden um die Nanoröhrenenden verschmolzen. Angesichts der hohen Schmelztemperatur von Pd (1552 K im ausgedehnten Festkörper [68]), kann von einer sehr hohen SWNT-Temperatur ausgegangen werden.



(a)



(b)

Abbildung 3.14.: a) Messprotokoll des Elektrischen Durchbruchs. Dazu wurde die Probe gemäß der Innengrafik kontaktiert und die Spannung von Punkt A bis Punkt B erhöht, bis der Strom abrupt auf Punkt C abfiel. b) REM-Bilder vor (links) und nach (rechts) dem Durchbruch. Die Lücke entsteht an der freitragenden Stelle der SWNT.

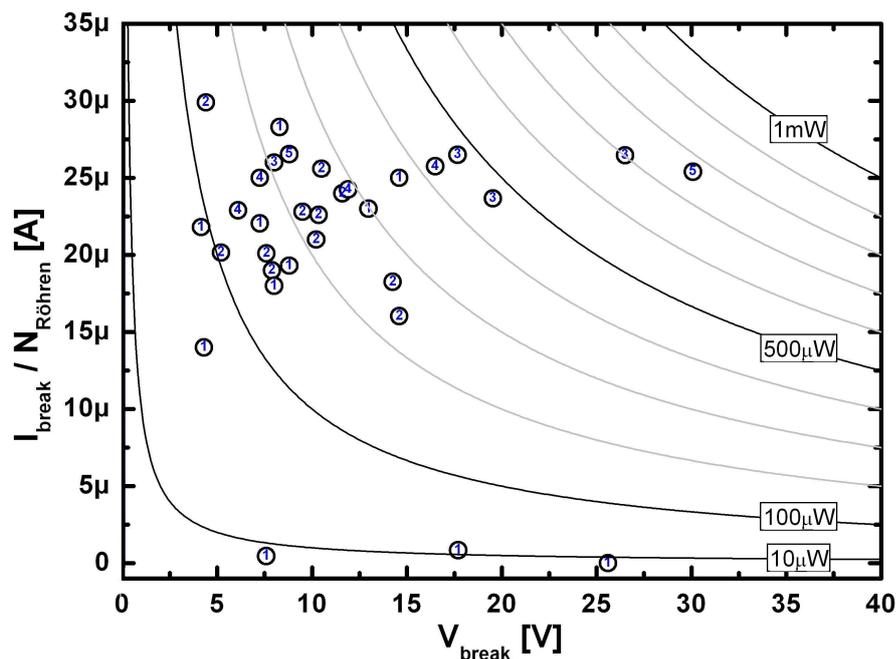


Abbildung 3.15.: Auswertung von Durchbruchexperimenten an SWNTs. I_{break} und V_{break} stellen die Strom- bzw. Spannungswerte dar, bei denen ED einsetzt. Die Anzahl der am Stromtransport beteiligten Röhren $N_{Röhren}$ wurde im Nachhinein mit einem REM abgeschätzt und I_{break} dadurch geteilt. Zusätzlich sind die Isoleistungslinien eingezeichnet.

ist in Abbildung 3.14a zu sehen. Beginnend am Punkt A steigt der Strom mit zunehmender Spannung an, bis er bei einer hohen Spannung *und* einem hohen Strom von typischerweise 20–25 μA am Punkt B abrupt auf Null abfällt (Punkt C). Zu diesem Zeitpunkt wurde die Spannung sofort automatisch abgeschaltet, um ein weiteres Anwachsen der Lücke zu verhindern. Abbildung 3.14b zeigt REM-Aufnahmen vor und nach der Prozedur. Eine Lücke in der SWNT an der freitragenden Stelle ist zu erkennen.

Es sei darauf hingewiesen, dass es bei allen Proben in der I_{high} - V_{high} -Charakteristik kurz vor Punkt B keine Anzeichen für einen einsetzenden Durchbruch gab, die für eine Rückkopplung und ein kontrollierteres Durchbrennen genutzt werden können [7]. Bei der Herstellung von nanoskaligen Lücken in Metalldrähten nimmt der Strom durch Elektromigration vor der Lückenbildung (also kurz vor Punkt B) ab. Ein solches Verhalten konnte nie beobachtet werden.

In Abbildung 3.15 sind Durchbruchexperimente ausgewertet. Darin sind die Stromwerte I_{break} über den Spannungswerten V_{break} aufgetragen, bei denen der Durchbruch einsetzte (Koordinaten des Punktes B in Abbildung 3.14a). Da bei einigen der Proben nicht nur eine, sondern mehrere SWNTs parallel die Metallelektroden über-

brückten, wurde in diesem Fall der Stromwert durch die Anzahl der Röhren $N_{\text{Röhren}}$ geteilt, falls es möglich war, in einer REM-Analyse diese Anzahl zu bestimmen. Die angenommene Anzahl Röhren ist in den Datenpunkten notiert. Ein Großteil der Röhren versagte bei Strömen um $25 \mu\text{A}$, was einer Stromdichte der Größenordnung $10^9 \frac{\text{A}}{\text{cm}^2}$ und damit typischen Literaturwerten entspricht [10, 11]. Erkennbar ist darüber hinaus die Anhäufung der Daten bei Leistungswerten im Bereich von $200 - 300 \mu\text{W}$, was gut mit der Schwellenleistung übereinstimmt, die für ED an MWNTs und SWNTs benötigt wurde [63].

Verringern der Lückengröße – Der Einfluss von Sauerstoff

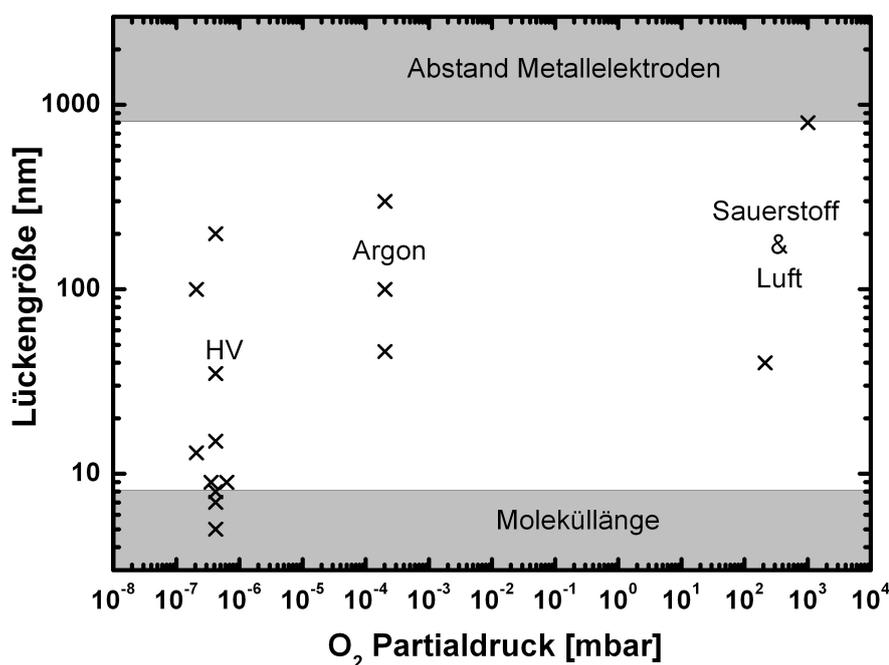


Abbildung 3.16.: Abhängigkeit der Lückengröße vom Sauerstoffpartialdruck. Hierbei sind die Durchbruchexperimente in verschiedenen Umgebungen zusammengefasst. Während in reinem Sauerstoff die komplette SWNT zwischen den Metallelektroden verbrennt, sind 50 % der Lücken im Hochvakuum (HV) kleiner als 10 nm und damit für die Herstellung von Hybridsystemen verwendbar.

Bis zu diesem Punkt wurde gezeigt, dass mit dem beschriebenen Verfahren eine Lücke in einer metallischen SWNT erzeugt und wie die Position der Lücke mithilfe eines Grabens im Oxid kontrolliert werden kann. Im Folgenden wird beschrieben, wie sich die Größe der Lücke verringern lässt.

Falls der Prozess des Entstehens bzw. das Anwachsen der SWNT-Lücke tat-

Umgebung	O ₂ Volumenanteil	O ₂ -Partialdruck [mbar]
Luft	20.95 %	212.3
Sauerstoff 5.0	≥ 99.999 %	~ 10 ³
Kohlendioxid 4.8	~ 25 ppm	~ 2.5 · 10 ⁻²
Argon 6.0	~ 0.2 ppm	~ 2 · 10 ⁻⁴
Hochvakuum (10 ⁻⁶ mbar)	20.95 %	~ 2 · 10 ⁻⁷

Tabelle 3.2.: Sauerstoffpartialdrücke verschiedener Umgebungen. O₂-Volumenanteil von Argon, Sauerstoff und Kohlendioxid gemäß dem Hersteller [73]. Der Sauerstoffpartialdruck ergibt sich damit über das Dalton-Gesetz.

sächlich, wie zuvor beschrieben, eine strominduzierte Oxidation ist [64], so spielt der Sauerstoffpartialdruck der Umgebung für die Reaktion $2C + O_2 \rightarrow 2CO$ (exotherm) während der Lückenerzeugung, sowie für das weitere Anwachsen der Lücke, eine kritische Rolle.

Aus diesem Grund wurden Durchbruchexperimente in verschiedenen Umgebungen mit verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken durchgeführt (siehe Tabelle 3.2) und die Größe der entstandenen SWNT-Lücke mithilfe einer REM-Aufnahme bestimmt.⁹ Eine Zusammenstellung der Ergebnisse ist in Abbildung 3.16 zu sehen. Bei Experimenten in reinem Sauerstoff war die SWNT vollständig verschwunden, vermutlich durch vollständige Oxidation. In Argon entstanden aufgrund des restlichen Sauerstoffs Lücken zwischen mehreren 10 nm bis mehreren 100 nm. Die Herstellung der Lücken im Hochvakuum ($\sim 10^{-6}$ mbar) des optischen Kryostaten brachte eine wesentliche Verbesserung. Der Sauerstoffpartialdruck ist dort mit etwa $\sim 2 \cdot 10^{-7}$ mbar um Größenordnungen niedriger als in anderen Umgebungen, 50 % der dort hergestellten und untersuchten Lücken zeigten eine Größe von < 10 nm. Mit Lücken dieser Größenordnung ist es prinzipiell möglich, große Moleküle zu kontaktieren.

Die Untersuchung einer metallischen SWNT mit dem REM verändert – wie in Kapitel 4 beschrieben wird – ihre elektronischen Eigenschaften. Diese Änderungen sind zwar reversibel, wenn eine Spannung angelegt wird und ein Strom fließt, jedoch an einer SWNT mit Lücke nicht durchführbar. Um also die Eigenschaften der metallischen Nanoröhrenelektroden nicht zu beeinflussen, wurde auf eine REM-Analyse nach der Lückenherstellung verzichtet.

⁹Eine Untersuchung mit einem AFM war nicht möglich, da die SWNT an der zu untersuchenden Stelle freitragend ist.

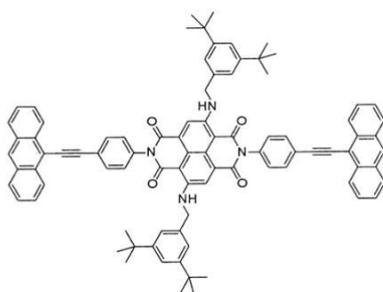


Abbildung 3.17.: Strukturschema von Molekül A ($C_{88}H_{76}N_4O_4$).

3.3. Moleküle

Im Folgenden werden die organischen Moleküle vorgestellt, die zur Herstellung von SWNT-Molekül-Hybriden verwendet wurden. Sie wurden von Alfred Blaszczyk und Sergio Grunder in der Arbeitsgruppe von Prof. Mayor am Institut für Nanotechnologie in Karlsruhe und an der Universität Basel (Schweiz) synthetisiert. Neben den Molekülstrukturen werden auch die optischen Eigenschaften beschrieben.

3.3.1. Molekül A: $C_{88}H_{76}N_4O_4$

Das Molekül mit der Formel $C_{88}H_{76}N_4O_4$ in Abbildung 3.17, im Folgenden bezeichnet als Molekül A, wurde bei der Herstellung der ersten Hybridsysteme verwendet. Mit etwa 3 nm Länge ist es im Vergleich zu Lückengrößen von ≥ 10 nm sehr kurz. Es besitzt Anthracen-Endgruppen zur Ankopplung an die SWNT, der Kern ist ein Chromophor, dessen Eigenschaften im folgenden Abschnitt beschrieben werden. Mit Molekül A wurden nur wenige Messungen durchgeführt, infolgedessen wird Molekül B ausführlich beschrieben.

3.3.2. Molekül B: $C_{208}H_{244}N_4O_{16}$

Molekülstruktur

Abbildung 3.18 zeigt ein Schema des Moleküls $C_{208}H_{244}N_4O_{16}$, welches im Folgenden als Molekül B bezeichnet wird. Es ist mit 7 bis 8 nm (ohne die Endgruppen etwa 6.6 nm) sehr lang für Molekülmaßstäbe und damit für die Herstellung von Hybridsystemen auf der Basis von SWNT-Lücken der Größe < 10 nm hervorragend geeignet. Der Aufbau des Moleküls ist modular, es besteht aus einzelnen Bausteinen, die jeweils eine spezifische Funktion erfüllen und damit zur Funktionalität des Gesamt-moleküls beitragen. Alle Bausteine – hier im Wesentlichen drei: *Phenanthren*,

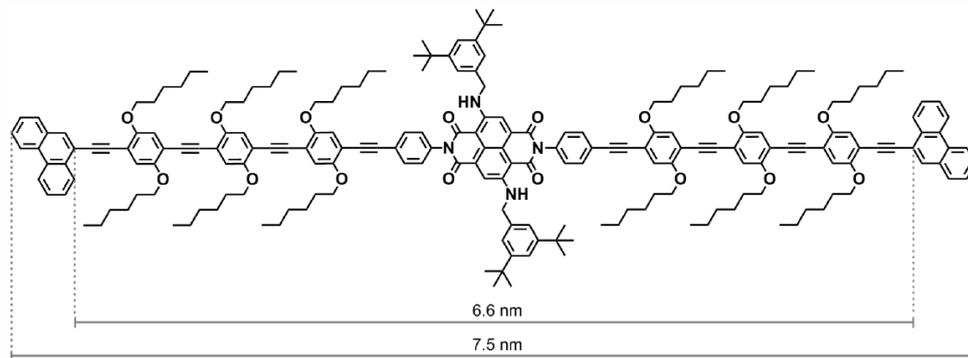


Abbildung 3.18.: Strukturschema von Molekül B ($C_{208}H_{244}N_4O_{16}$), welches durch seinen modularen Aufbau eine spezielle Funktionalität erhält. Die Phenanthren-Ankergruppe erlaubt den Kontakt zu den SWNT-Elektroden, die konjugierten Oligo(phenylenethynylen) Zuleitungen verleihen dem Molekül eine ausreichende Länge und der Chromophor Naphthalin Bisimid besitzt eine charakteristische Emissionswellenlänge.

Oligo(phenylenethynylen), *Naphthalin Bisimid* – sind aus der Literatur bekannt, wurden charakterisiert und werden im Folgenden kurz beschrieben.

Phenanthren – die Ankergruppe. Phenanthren – ein Isomer des Anthracen – ist ein aromatisches Molekül ($C_{14}H_{10}$), welches aus drei zusammengesetzten Benzol-Ringen besteht (siehe Abbildung 3.19). Seine Elektronen sind auf diesen Ringen delokalisiert. Durch aromatische Kopplung (siehe Abschnitt 2.2.1) adsorbiert es auf graphenartigen Oberflächen (sp^2 -hybridisierter Kohlenstoff), so auch auf SWNTs [46, 47, 48]. Als Analogon zu Thiol, welches als Ankergruppe in MCBJ-Experimenten mit Elektroden aus Gold verwendet wurde, bietet sich daher die Verwendung von Phenanthren als Ankergruppe für SWNT-Elektroden an. Es soll dem Gesamtmolekül ermöglichen, eine nanoskalige Lücke in einer SWNT zu überbrücken und einen stabilen Kontakt herzustellen, in Analogie zu stromtragenden Kontakten zwischen aromatisch gekoppelten Molekülen [74].

Oligo(phenylenethynylen) (OPE) – die molekularen Zuleitungen. Eine Zusammensetzung von Phenylen und Ethin (siehe Abbildung 3.20a und 3.20b) ergibt Phenylenethynylen (PHE) (siehe Schema 3.20c). Mehrere von diesen Elementen zusammen (durch das griechischen Präfix *Oligo* umschrieben) bilden eine lange, eindimensionale Kette, die auf der gesamten Länge des Hauptstrangs elektronisch konjugiert ist [75, 76]. Sie ist daher für die Verwendung als molekulare Zuleitung interessant und wurde hinsichtlich dieser Eigenschaft untersucht [76, 77]. Diese Aufgabe erfüllt

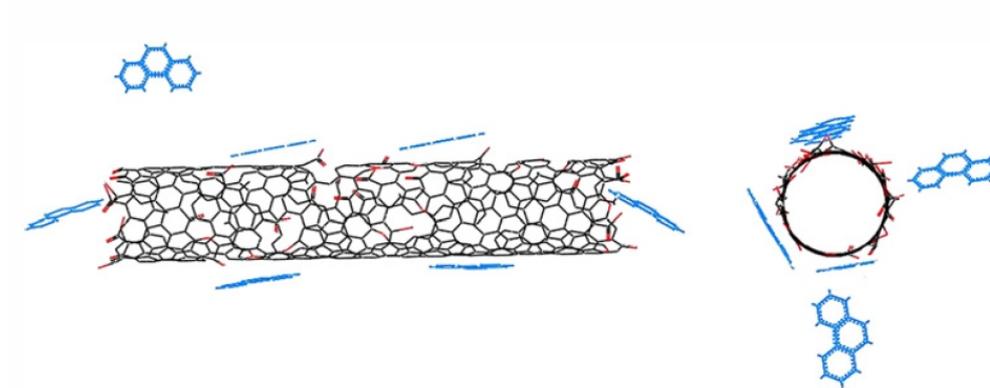
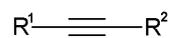


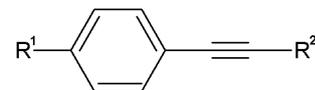
Abbildung 3.19.: Phenanthren ist ein aromatisches Molekül, das aus drei Benzol-Ringen besteht. Es adsorbiert stark auf SWNTs und wird daher als Ankergruppe in den Molekülen eingesetzt. (Bildquelle [47].)



(a) Phenylenyl



(b) Ethinyl



(c) Phenylethinyl

Abbildung 3.20.: Nomenklatur der organischen Bausteine des OPE.

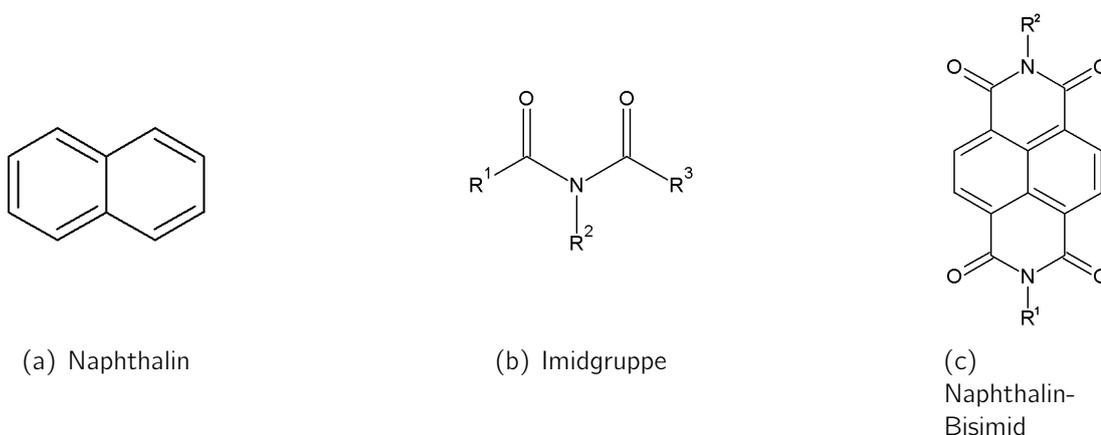


Abbildung 3.21.: Naphthalin (a) und eine Imidgruppe (b). Das Naphthalin-Bisimid (c) in Molekül B besteht im Wesentlichen aus einem Naphthalin, an das auf je einer Seite eine Imidgruppe angebunden ist.

das OPE hier auch im Gesamtmolekül, wo es die Distanz zwischen den Ankergruppen und dem Chromophor überbrückt. Über die Anzahl der PHE-Elemente ist im Wesentlichen auch die Länge des Moleküls bestimmt (Molekül B: 4x PE, im Vergleich Molekül A: 1x PE). Mit zunehmender Länge des Moleküls wird allerdings die Löslichkeit reduziert. Um diese zu gewährleisten, wurden die Phenylringe an ihren Seiten mit Alkylgruppen funktionalisiert, welche als Abstandhalter zu anderen Molekülen dienen. Desweiteren stabilisieren diese die Phenylringe hinsichtlich einer Torsion relativ zur Molekülachse, welche den Überlapp der π -Untersysteme verringern und somit die elektronischen Eigenschaften des OPE verändern würde [78]. Diese OPE-Zuleitungen wurden schon, in verschieden funktionalisierter Form und mit Thiol-Endgruppen in MCBJ-Experimenten untersucht [6, 74, 79, 78].

Naphthalin Bisimid (NBI) – der Chromophor. Zentrales funktionelles Element des Moleküls ist ein Chromophor. Naphthalin (siehe Abbildung 3.21a) ist ebenfalls aromatisch und besteht aus zwei Benzol-Ringen, während sich ein Imid aus zwei Carbonylgruppen und einem Stickstoffatom zusammensetzt (siehe Abbildung 3.21b). Je eine Imidgruppe an den beiden Seiten des Naphthalins angebunden ergibt ein Naphthalin-Bisimid (siehe Abbildung 3.21c). Das NBI ist – wie auch das OPE – planar aufgebaut. Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse an einem Einkristall eines ähnlichen Moleküls [80] (siehe Abbildung C.1 auf Seite 125) zeigen, dass das NBI an den Stickstoffatomen um näherungsweise 75° aus der OPE-Ebene heraus-

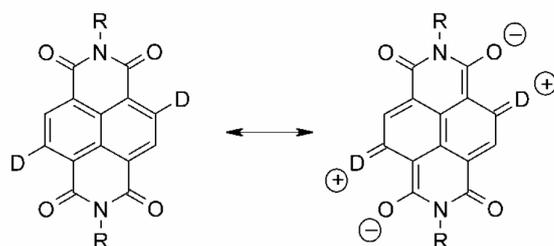


Abbildung 3.22.: Grundzustand S_0 (links) und angeregter Zustand S_1 (rechts) des NBI gemäß [81]. Die Elektronendonatorgruppe (D) wechselwirkt mit der C=O Gruppe, wodurch das Dipolmoment in S_1 größer als das von S_0 ist. Dies drückt sich in einer positiven Solvatochromie aus. (Bildquelle [81].)

gedreht ist.¹⁰ Durch diese Drehung ist der Überlapp der π -Orbitale des OPE mit den (Stickstoff-) p-Orbitalen des NBI gering. Absorptionsmessungen an Molekül B in Lösung (siehe Abbildung 3.23) zeigen, dass diese Verdrehung auch in Lösung vorhanden ist.

Es konnte gezeigt werden [81, 80], dass durch das Funktionalisieren mit einer Elektronendonatorgruppe die optischen Eigenschaften des NBI in einem weiten spektralen Bereich eingestellt werden können, wobei die Quantenausbeute für die Fluoreszenz sehr hoch ist. Die spezifische Fluoreszenzwellenlänge des Moleküls ist somit über die Wahl eines Substituenten bestimmt, welcher in Molekül B eine Aminogruppe ist. Weitere Derivate von Molekül B, die sich nur in dieser funktionellen Gruppe unterscheiden, werden in Abschnitt 3.3.3 vorgestellt.

Der elektronische Übergang $S_0 \rightarrow S_1$ des NBI wird in [81] durch eine Wechselwirkung des Substituenten (Elektronendonatorgruppe) mit der C=O Gruppe erklärt (siehe Abbildung 3.22). Das Dipolmoment im angeregten Zustand ist größer als im Grundzustand ($\mu_{Ex} > \mu_G$), was sich durch eine positive Solvatochromie [81] bemerkbar macht (siehe Abschnitt 2.2.2 auf Seite 21).

Optische Eigenschaften von Molekül B und seiner Bausteine

Absorption. Während der Molekülsynthese in Basel wurden die optischen Eigenschaften des gesamten Moleküls, sowie seiner Komponenten in Lösung (Dichlormethan CH₂Cl₂) untersucht. In Abbildung 3.23 sind sowohl die UV/VIS-Absorptionsspektren von Molekül B (schwarz), als auch die der OPE-Zuleitungen (inklusive Phenanthren, blau) und des NBI-Kerns (rot) aufgetragen, bevor die beiden zum

¹⁰Eine Röntgenstrukturanalyse an Molekül B gelang bisher noch nicht, mangels eines Einkristalls von ausreichender Qualität.

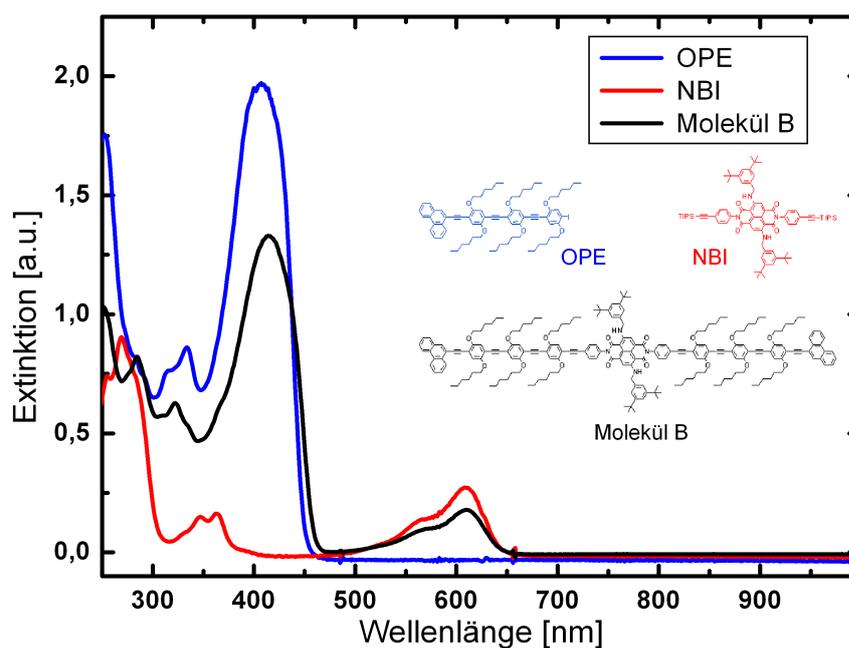


Abbildung 3.23.: Absorptionsspektren des gesamten Molekül B (schwarz) und seiner Komponenten - OPE-Zuleitung (blau) und NBI-Kern (rot). Das Spektrum des Gesamtmoleküls ist eine Superposition der Spektren der Komponenten, woraus man schließen kann, dass die elektronischen Systeme von OPE und NBI entkoppelt bleiben.

Gesamtmolekül zusammengefügt wurden. Während die Zuleitungen stark bei etwa 415 nm absorbieren, besitzt der farbaktive Kern ein Absorptionsmaximum bei 609 nm.

Komponente	λ_{max} [nm]	E_{HL} [eV]
OPE	457	2.71
NBI	657	1.89
Molekül B	657	1.89

Tabelle 3.3.: HOMO-LUMO-Energielücke E_{HL} extrahiert aus der längsten Absorptionswellenlänge λ_{max} der Absorptionsspektren aus Abbildung 3.23.

Das Absorptionsspektrum des Adduktes ist interessanterweise nahezu¹¹ eine Superposition der Spektren seiner beiden Komponenten. Daraus kann man ableiten,

¹¹Die Absorptionskante des OPE (blau) bei 457 nm ist beim gesamten Molekül (schwarz) etwas (ca. 5 nm) bathochrom verschoben, da durch das Zusammensetzen das OPE um eine Phenylenethynylen Einheit verlängert wurde (vergleiche die Molekülzeichnungen in Abbildung 3.23).

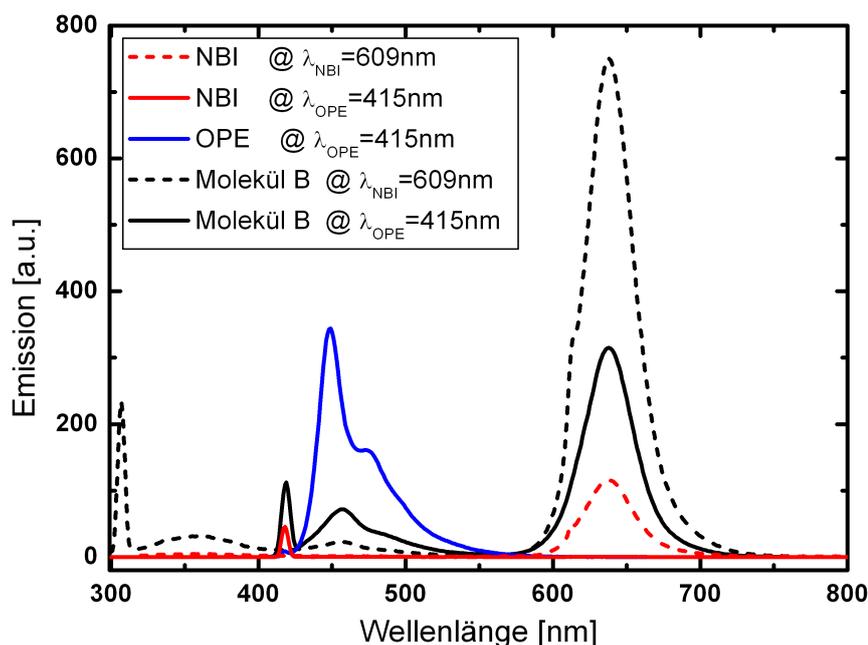


Abbildung 3.24.: Emissionsspektrum des gesamten Molekül B, der OPE-Zuleitung und des NBI-Kerns bei verschiedenen Anregungswellenlängen. Regt man das Gesamtmolekül mit 415 nm (OPE-Absorptionsmaximum) an (schwarze, durchgezogene Linie), so emittiert der NBI-Kern sehr stark, obwohl er bei dieser Wellenlänge nicht direkt angeregt werden kann (rote, durchgezogene Linie). Die Spektren sind nicht geeicht und nur qualitativ zu betrachten.

dass das elektronische System der OPE-Zuleitungen und das des NBI-Kerns, wenn man sie zu Molekül B zusammenfügt, weitgehend voneinander entkoppelt bleiben, da sonst eine Verschiebung der Absorptionskanten zu erwarten ist. Die Funktionalität des Moleküls bleibt daher erhalten und ist über seine Module bestimmt. Aus der längsten Absorptionswellenlänge λ_{max} , also der kleinsten absorbierten Energie, lässt sich das HOMO-LUMO-Energielücke E_{HL} berechnen (Tabelle 3.3).

Emission. Die Emission (Fluoreszenz) von Molekül B sowie seiner Komponenten (OPE und NBI) in Lösung bei verschiedenen Anregungswellenlängen ist in Abbildung 3.24 zu sehen. Die gezeigten Spektren sind nicht geeicht und sind nur qualitativ zu betrachten. Der isolierte NBI-Kern zeigt in Lösung eine für einen Chromophor charakteristische starke Fluoreszenz bei etwa 638 nm, wenn man ihn bei 609 nm – seiner Absorptionswellenlänge – anregt (rote, gestrichelte Linie). Bei 415 nm absorbiert er nicht, kann darüber nicht angeregt werden und zeigt daher auch keine Emission (rote, durchgehende Linie). Auch die OPE-Zuleitungen fluoreszieren

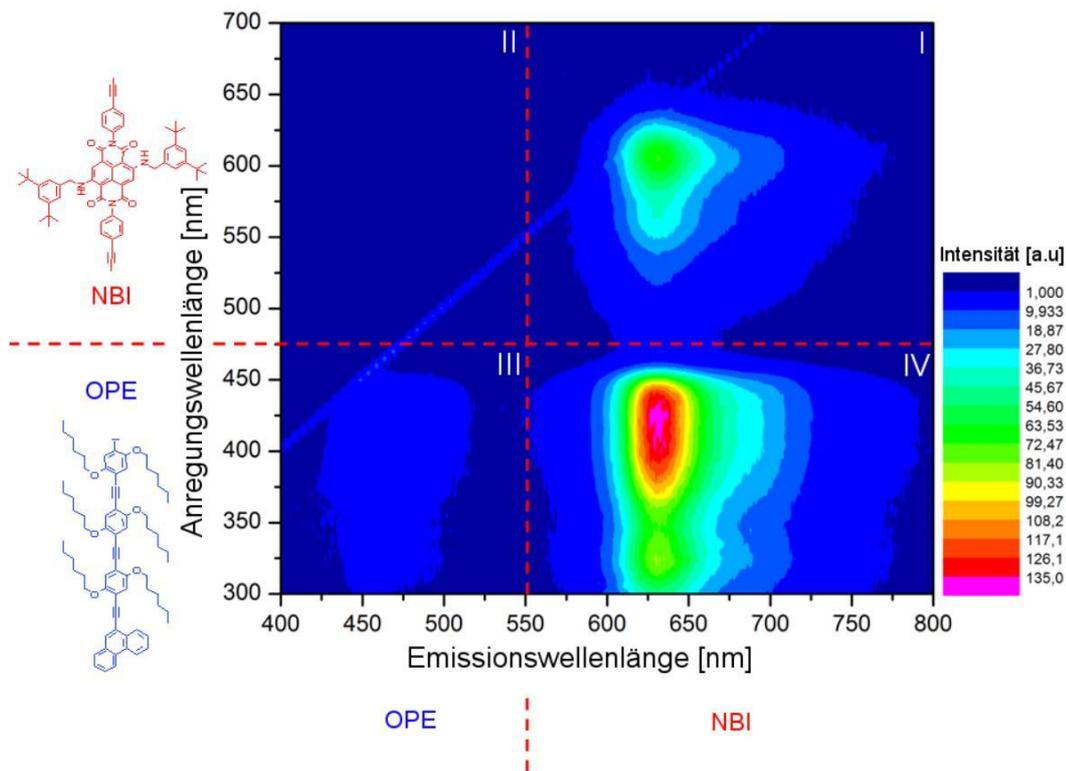


Abbildung 3.25.: Zweidimensionale Photolumineszenz-Konturkarte des gesamten Moleküls B in Lösung (Mesitylen). Die Quadranten I-IV kennzeichnen die Bereiche, in denen die OPE-Zuleitungen und der NBI-Kern absorbieren respektive emittieren, wie aus den Messungen während der Synthese bekannt.

– in einem breiten Bereich von 430 nm bis 530 nm – wenn man sie mit Licht der Wellenlänge ihres Absorptionsmaximums bei 415 nm anregt. Das Emissionsspektrum des Gesamtmoleküls ist überraschend: Bei 609 nm angeregt, also dem Absorptionsmaximum des NBI-Kerns, emittiert es erwartungsgemäß bei 638 nm (schwarze, gestrichelte Linie). Regt man es allerdings bei 415 nm an – der Wellenlänge, bei der OPE stark, aber NBI überhaupt nicht absorbiert – so ist neben der Fluoreszenz des OPE (430 -550 nm) eine sehr starke Emission des NBI bei 638 nm zu sehen. Es muss also einen Energietransfer – vermutlich RET (Abschnitt 2.2.3) – von den OPE-Zuleitungen zu dem NBI-Kern geben. Ein solcher Transfer ist für dieses Experiment angestrebt, um eine charakteristische Emission des Kerns bei einer an das Hybridsystem angelegten Spannung zu erhalten.

Vergleicht man die Emission des gesamten Moleküls, angeregt bei 415 nm (OPE), mit seiner Absorption (siehe Abbildung 3.26), so erkennt man einen spektralen

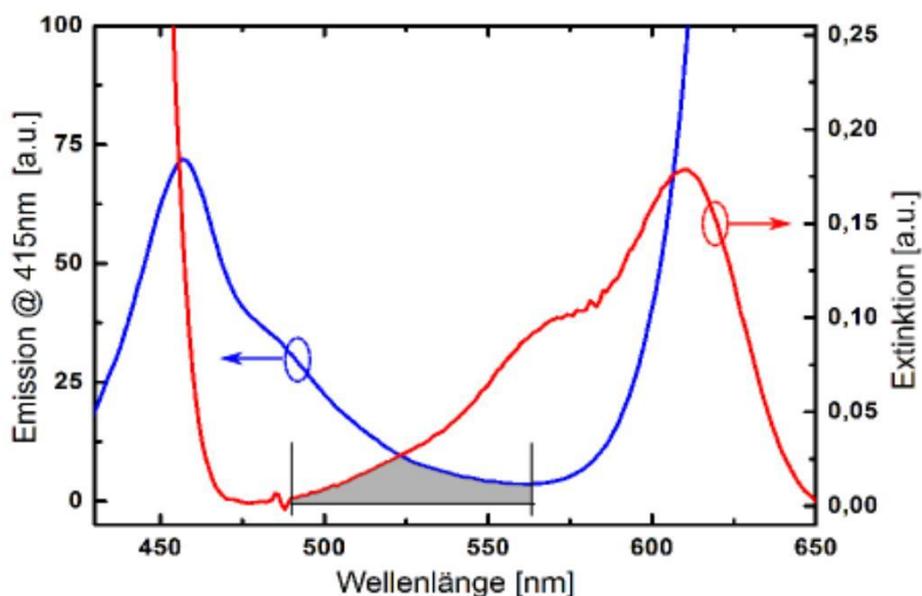


Abbildung 3.26.: Vergleich der Emission von Molekül B, angeregt bei 415 nm (blau) und seiner Absorption (rot). Der spektrale Überlapp zwischen dem Bereich in dem das OPE emittiert (430 -560 nm) und in dem das NBI absorbiert (490 -650 nm) ist endlich und ein RET von OPE zu NBI damit möglich.

Überlapp von der OPE-Emission (im Bereich 430 nm bis 560 nm) und der NBI-Absorption (im Bereich 490 nm bis 650 nm). Dieser Überlapp ermöglicht, gemäß (2.10) in Abschnitt 2.2.3, einen RET von den Zuleitungen auf den Kern. Der Energietransfer wird in der zweidimensionalen Photolumineszenz-Konturkarte (PL-Karte) in Abbildung 3.25 deutlich, die mit einem kalibrierten Fluoreszenzspektrometer *Varian Cary-Eclipse* aufgenommen wurde.¹² Das gesamte Molekül B wurde in Lösung (Lösungsmittel: Mesitylen) mit Licht unterschiedlicher Wellenlänge angeregt und die Fluoreszenz gemessen. Die hierbei erhaltene Karte ist in Quadranten unterteilt, in denen die OPE-Zuleitungen und der NBI-Kern absorbieren respektive emittieren, wie aus den Messungen während der Molekülsynthese hervorgeht. Hier erkennt man, dass bei einer Anregung des NBI-Kerns, Molekül B auch über diesen emittiert (Quadrant I). Regt man die OPE-Zuleitungen an, so emittiert Molekül B auch über diese (Quadrant III), vor allem aber und mit hoher Intensität emittiert es dann über den Chromophor-Kern (Quadrant IV). Das Emissionslicht ist rot, mit einer Wellenlänge von 638 nm. Die hohe Intensität der Fluoreszenz ist schon mit bloßem Auge offensichtlich, für die Anregung genügt Tageslicht. In den Messungen

¹²Die Intensitäten der PL-Karte stehen im scheinbaren Widerspruch zu den Intensitäten der Spektren aus Abb. 3.24. Abb. 3.24 erlaubt allerdings nur eine qualitative Betrachtung.

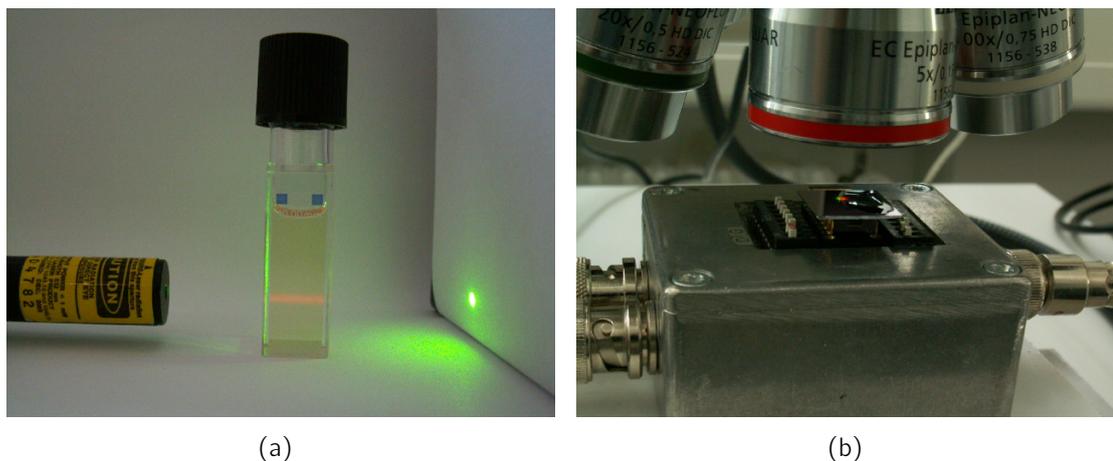


Abbildung 3.27.: Anregung von Molekülsuspension mit einem grünen Laser. Das rote Fluoreszenzlicht ist mit bloßem Auge erkennbar, wenn der Laser durch eine Küvette (a) oder auf einen Tropfen auf Siliziumsubstrat (b) fällt.

von Bild 3.27 geschieht die Anregung mit einem grünen Laser. Die rote Fluoreszenz des Moleküls ist deutlich erkennbar.

Das Molekül in Lösung

Nach der Molekülsynthese durch die Arbeitsgruppe von Prof. Mayor liegen die Moleküle als kristallines Pulver vor, welches wieder gelöst und zur Molekülabscheidung genutzt werden kann. Es ist leicht löslich, z.B. in Dichlormethan (CH_2Cl_2) und in Mesitylen (1,3,5-Trimethylbenzen, C_9H_{12}). Während der Synthese in Basel wurden die Untersuchungen der optischen Eigenschaften der Molekülkomponenten an Lösungen mit dem Lösungsmittel Dichlormethan durchgeführt. Der Siedepunkt dieses Lösungsmittels liegt mit etwa $40\text{ }^\circ\text{C}$ [68] sehr nahe an Raumtemperatur und ist daher nicht geeignet für dauerhaft stabile Lösungen. Mesitylen siedet jedoch bei etwa $165\text{ }^\circ\text{C}$ [68], bietet sich daher für die Herstellung einer stabilen Lösung an und wurde in dieser Arbeit verwendet.

Bei der Abscheidung der Moleküle in nanoskalige SWNT-Lücken soll die Moleküldichte der Lösung niedrig sein, um ein Agglomerieren zu vermeiden. Eine geeignete Dichte liegt bei $1\text{ Molekül}/(100\text{ nm})^3 \approx 1.66\frac{\mu\text{mol}}{\text{l}}$. An dieser Stelle sei angemerkt, dass die Fluoreszenzspektren von Molekül B nach der Kristallisation und dem erneuten Lösen in Mesitylen (Abbildung 3.25) gemessen wurden. Im Gegensatz zu den Untersuchungen in Basel in Dichlormethan (Abbildung 3.24) ist zusätzlich zu dem charakteristischen und dominanten Emissionsmaximum bei 638 nm , eine Schulter bei etwa 670 nm zu erkennen. Dieses Maximum kann durch einen bathochromen

Shift aus dem Maximum bei 638 nm hervorgehen, verursacht z.B. durch eine Wechselwirkung zwischen mehreren Molekülen.

Deposition von Molekül B im elektrischen Feld

Um das Verhalten von Molekül B in elektrischen Feldern zu untersuchen, wurden Tropfen der Lösung mit Molekül B auf Proben mit interdigitalen Elektroden mit und ohne angelegter Spannung eingetrocknet. Diese Proben bestehen aus einem Quarzglassubstrat mit interdigitalen Goldelektroden, deren Breite und Zwischenabstand jeweils etwa $1.8 \mu\text{m}$ beträgt. Ähnliche Elektrodenstrukturen wurden in [82], [83] und [60] verwendet. Auf diese Substrate wurde jeweils ein Tropfen ($20 \mu\text{l}$) der Lösung mit Molekül B aufgetropft und gewartet, bis er vollständig eingetrocknet war. Bei Probe 1 wurde währenddessen keine Spannung angelegt, wohingegen an Probe 2 eine Spannung von 1 V an die interdigitalen Elektroden angelegt wurde. Dadurch lagen jeweils zwei benachbarte Elektrodenfinger auf unterschiedlichem Potential (angedeutet in Abbildung 3.28a durch blau und rot.) Anschließend wurden die Substrate in einem optischen Mikroskopaufbau untersucht, der über einen roten Laser (633 nm, ca. 1.7 mW), eine CCD-Kamera als Sensor sowie über einen Piezotisch verfügt und es damit ermöglicht orts aufgelöst Photolumineszenz eines bestimmten Wellenlängenbereichs zu messen.

Abbildung 3.28 zeigt vier Aufnahmen von unterschiedlichen Proben. Die Aufnahme b stammt vom elastisch zurückgestreuten Rayleigh-Licht einer unbedeckten Probe. Dazu wurden für jedes Pixel die Intensitäten des Wellenlängenbereichs 630-635 nm aufsummiert. Deutlich sind darin die reflektierenden interdigitalen Goldelektroden zu erkennen. Die in y-Richtung periodischen Intensitätsmaxima haben einen Abstand von etwa $\Delta y \approx 3.4 \mu\text{m} \approx 2 \times 1.8 \mu\text{m}$. Die Strukturen sind auch im inelastischen Streulicht in Aufnahme c zu erkennen. Bild e und f zeigen inelastisch zurückgestreutes Licht von einer Probe, an der während des Eintrocknens keine Spannung (e) oder 1 V anlag (f). In diesen Bildern wurden für jedes Pixel die Intensitäten im Wellenlängenbereich 636-740 nm aufsummiert, nachdem zuvor ein vom Substrat stammender Hintergrund abgezogen wurde (siehe Abbildung 3.28d). Dieser Wellenlängenbereich umfasst die charakteristische Wellenlänge des Moleküls B. In beiden Bildern ist eine periodische Intensitätsverteilung zu erkennen, die man den Rändern der Elektroden zuordnen kann. Die Moleküle sind daher entweder vor allem dort lokalisiert oder fluoreszieren nur dort. Die Helligkeitsskalen beider Darstellungen sind gleich. Da die Intensität an den Elektrodenrändern in Abb. 3.28f deutlich höher ist als in Abb. 3.28e, muss dort die lokale Konzentration der Moleküle an den Elektrodenrändern höher sein. Daraus kann geschlossen werden, dass sich die Moleküle ähnlich den SWNTs [84] im elektrischen Feld bewegen und an den Elektrodenrändern abscheiden.

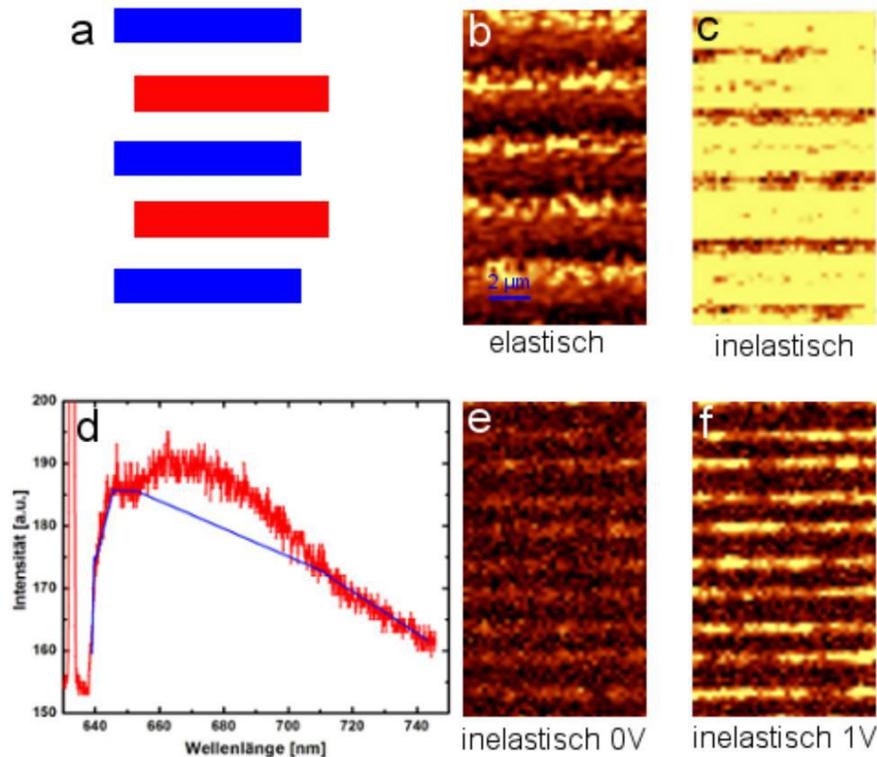


Abbildung 3.28.: Ortsaufgelöste Photolumineszenzbilder von unterschiedlichen Proben aus interdigitalen Goldelektroden mit Breite und Zwischenabstand $1.8 \mu\text{m}$. Die Bilder sind durch das Abrastern der Proben mit einem Laser (633 nm) entstanden. a) Ein Schema verdeutlicht Position und Größe der Elektrodenstruktur. b) Das beim Rastern elastisch reflektierte Licht gibt die Struktur der Metallelektroden wieder. c) zeigt das Bild des inelastisch gestreuten Lichtes (636-740 nm). e) und f) zeigen die Intensitäten des inelastisch gestreuten Lichtes (im charakteristischen Wellenlängenbereich von Molekül B) von Proben auf denen Molekül-B-Lösung eingetrocknet wurde. Dazu wurde im Photolumineszenzspektrum jedes Pixels ein vom Substrat stammender Hintergrund abgezogen. d) Photolumineszenzspektrum eines Pixels (rot) und Hintergrund (blau). An e) wurde beim Eintrocknen keine Spannung angelegt, an f) 1 V zwischen benachbarte Elektroden (siehe a) rot und blau). In beiden Bildern sind helle Bereiche zu erkennen, die Molekül B an den Elektrodenrändern zugeordnet werden können. Die Helligkeitsskalen von e) und f) sind gleich, daher ist die Moleküldichte in f) höher.

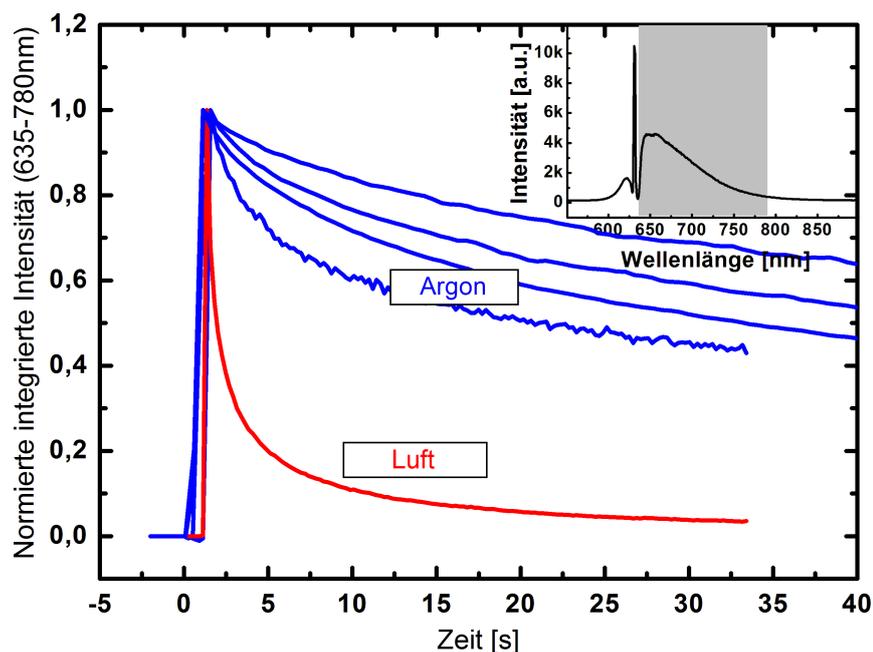


Abbildung 3.29.: Zeitverlauf der integrierten Photolumineszenzintensität eines eingetrockneten Molekültropfens auf Silizium an Luft und unter Argon-Schutzatmosphäre. Die Spektren der Photolumineszenz (633 nm Anregungswellenlänge) wurden dazu von 635 – 780 nm integriert (siehe Innengrafik). An Luft fällt die Intensität schnell und irreversibel ab, wohingegen unter Argon der Abfall deutlich langsamer erfolgt.

Der Einfluss von Sauerstoff auf Molekül B

Um die Fluoreszenzeigenschaften von Molekül B auf einer Oberfläche und an Luft zu untersuchen, wurde auf einen Siliziumwafer ein Tropfen der Molekül-B-Lösung aufgetropft. Das Spektrum der Photolumineszenz des eingetrockneten Filmes (angeregt bei 633 nm, Leistung: 1.5 mW) ist in der Innengrafik von Abbildung 3.29 zu sehen. Es zeigt neben einem vom Notchfilter unterdrückten Bereich (um 632 nm) bei etwa 680 nm ein Maximum. An Luft fiel diese Intensität sehr schnell ab und war nach wenigen Sekunden nicht mehr messbar. In Abbildung 3.29 ist die integrierte Intensität der Fluoreszenz (Wellenlängenbereich von 635 nm bis 780 nm, wie in der Innengrafik grau markiert) über der Zeit nach dem Einschalten des Lasers aufgetragen. Das Experiment wurde an unterschiedlichen Stellen der Probe mit und ohne Argon-Schutzatmosphäre (Argon-Fluss: 4 lpm) durchgeführt. In Anwesenheit des Schutzgases fiel die Intensität deutlich langsamer ab (typische Zeitkonstante ~ 50 s) als an Luft (typische Zeitkonstante ~ 2 s). Dieses irreversible Verhalten legt die Vermutung nahe, dass das Molekül B auf der Oberfläche – aktiviert durch die

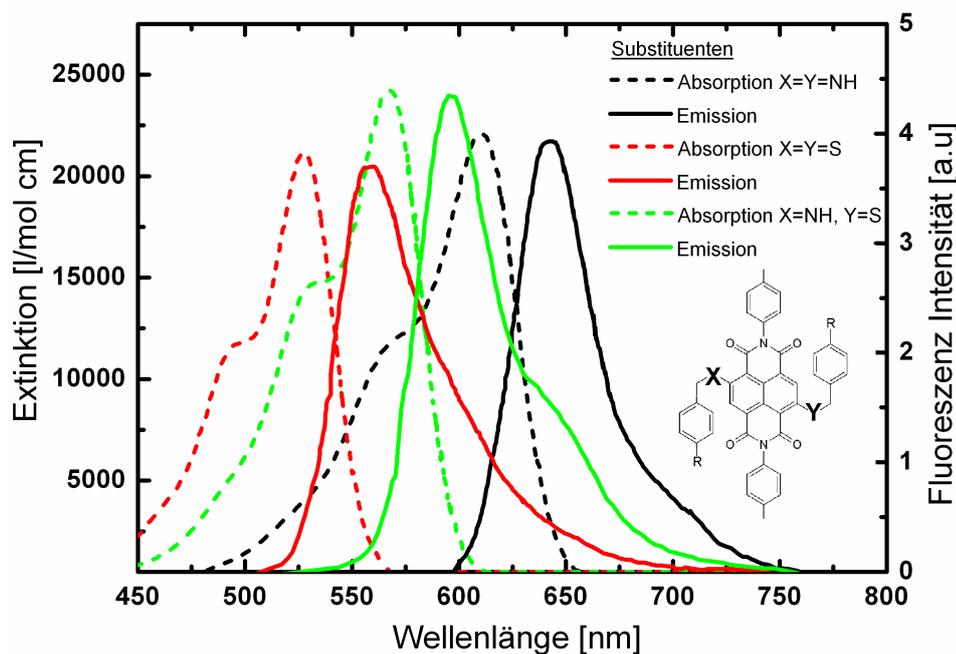


Abbildung 3.30.: UV/VIS Absorption (gestrichelte Linien) und Fluoreszenz (durchgezogene Linien) verschiedener Derivate des NBI. Sie unterscheiden sich durch verschiedene Substituenten an den Positionen X und Y. Die optischen Eigenschaften des Chromophors können damit durch entsprechende Synthese „eingestellt“ werden. Das NBI mit (X=Y=NH) (schwarz) ist in Molekül B integriert, während die Moleküle C und D die Chromophore (X=Y=S) (rot) respektive (X=NH, Y=S) (grün) enthalten. (Daten extrahiert aus [80].)

Energie des Lasers und vermutlich unter Beteiligung von Sauerstoff – modifiziert wird. Weitere Experimente an Molekül B, sowie an Hybridsystemen mit SWNTs sind daher unbedingt in einer sauerstoffarmen Umgebung, z.B. im Hochvakuum eines Kryostaten durchzuführen, um die Stabilität des Moleküls sicherzustellen.

3.3.3. Molekülderivate: Die Moleküle C und D

Im vorigen Abschnitt wurde bereits darauf hingewiesen, dass die Fluoreszenzwellenlänge des NBI durch die Wahl der Substituenten variiert werden kann. In dem Molekülschema in Abbildung 3.30 ist die Struktur des NBI dargestellt und die Positionen der Substituenten mit X und Y gekennzeichnet. UV/VIS Absorption und Fluoreszenz der NBI verschieben sich spektral deutlich bei der Besetzung mit verschiedenen Substituenten [80], wie Abbildung 3.30 zeigt. Der Chromophor mit (X=Y=NH) (schwarz) ist in Molekül B integriert (siehe Schema 3.18 auf Seite 54).

Bezeichnung	X	Y	Strukturformel	Molekülmasse
Molekül B	NH	NH	$C_{208}H_{244}N_4O_{16}$	3056.18 g/mol
Molekül C	S	S	$C_{208}H_{242}N_2O_{16}S_2$	3090.28 g/mol
Molekül D	NH	S	$C_{208}H_{243}N_3O_{16}S$	3073.23 g/mol

Tabelle 3.4.: Bezeichnung, Zusammensetzung und Masse der verwendeten Moleküle. Die Positionen X und Y der NBI Substituenten beziehen sich auf das Schema in Abbildung 3.30.

Zwei weitere Moleküle, basierend auf den anderen Chromophoren aus Abbildung 3.30, wurden ebenfalls in Basel synthetisiert und werden im Folgenden mit Molekül C (X=Y=S) und Molekül D (X=NH,Y=S) bezeichnet (siehe Tabelle 3.4).

Auch Molekül C und D liegen nach der Synthese als Pulver vor und können in Mesitylen gelöst werden. Bei der Herstellung der Suspensionen wurde die gleiche Molekülkonzentration wie bei Molekül B gewählt (siehe Abschnitt 3.3.2 auf Seite 62). Die daran gemessenen PL-Karten (in Analogie zu Abbildung 3.25) sind in Abbildung 3.31 und 3.32 aufgetragen. Sie lassen sich, ähnlich wie bei Molekül B, in vier Quadranten aufteilen, definiert durch die Wellenlängenbereiche, in denen OPE oder NBI absorbieren bzw. in denen sie emittieren. Die Position des Maximums in Quadrant III, der durch Anregung sowie auch durch Emission von OPE definiert ist, stimmt in den Karten aller drei Moleküle sowohl in der Absorptionswellenlänge als auch in der Emissionswellenlänge überein. Die Position des Maximums in Quadrant IV, der seinen Ursprung im Energietransfer von den OPE-Zuleitungen zum NBI-Kern hat, ist erwartungsgemäß je nach Chromophor in der Emissionswellenlänge verschoben (Emission Molekül C: ~ 550 nm, Emission Molekül D: ~ 595 nm). Das Verhältnis der Intensität des Maximums aus Quadrant III und aus Quadrant IV unterscheidet sich allerdings sehr stark für die drei Moleküle. Während bei Molekül B und D die Intensität des Maximums in Quadrant IV deutlich stärker ist als die in Quadrant III und der Energietransfer daher sehr effizient ist, liegt das Maximum der Intensität von Molekül C eindeutig in Quadrant III. Beide Substituenten des Moleküls C sind Schwefelatome (X=Y=S), die dafür bekannt sind, Fluoreszenz von angeregten elektronischen Zuständen aufgrund von verstärktem *Intersystem Crossing* (siehe Abschnitt 2.2.2 auf Seite 20) zu unterdrücken bzw. abzuschwächen [49]. In Molekül D, bei dem nur eines der beiden Substituenten aus Schwefel besteht, ist dieser Effekt nicht so gravierend. Dennoch ist auch dort die Fluoreszenz schwächer als bei Molekül B, wie Tabelle 3.5 zeigt.

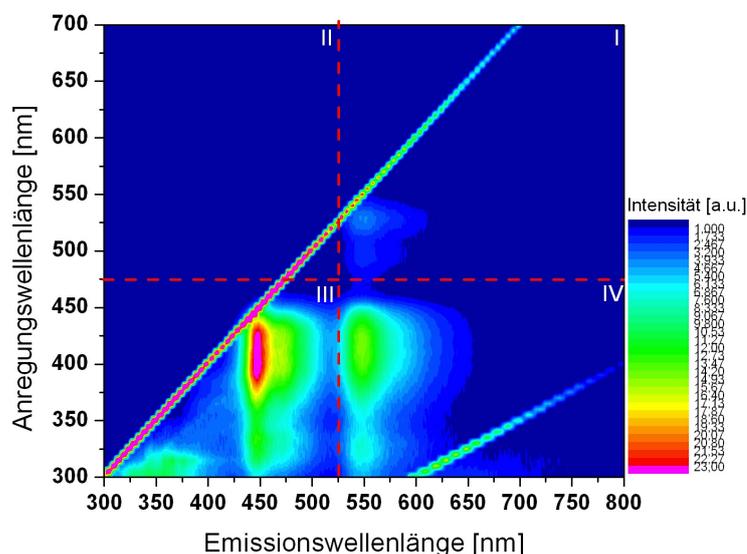


Abbildung 3.31.: Zweidimensionale Photolumineszenz-Konturkarte von Molekül C ($X=Y=S$) in Lösung (Mesitylen). Analog zur Abbildung 3.25 sind die Achsen Anregungswellenlänge und Emissionswellenlänge in Bereiche unterteilt, in denen OPE und NBI absorbieren respektive emittieren. Qualitativ unterscheiden sich diese Messwerte stark von denen der Moleküle B und D. Die Fluoreszenz in Quadrant IV ist unterdrückt und das Maximum liegt im Quadrant III. Der Energietransfer von OPE zu NBI ist demnach ineffizient. Die beiden diagonalen Linien stammen von Rayleigh-Licht erster und zweiter Ordnung.

Molekül	Intensität Quadrant IV (normiert)
B	1
C	0.1
D	0.65

Tabelle 3.5.: Intensität der maximalen NBI-Fluoreszenz aus Quadrant IV der PL-Karten 3.25, 3.31 und 3.32, normiert auf die maximalen Fluoreszenz von Molekül B. Die Messungen wurden an Lösungen mit gleicher Molekülkonzentration durchgeführt.

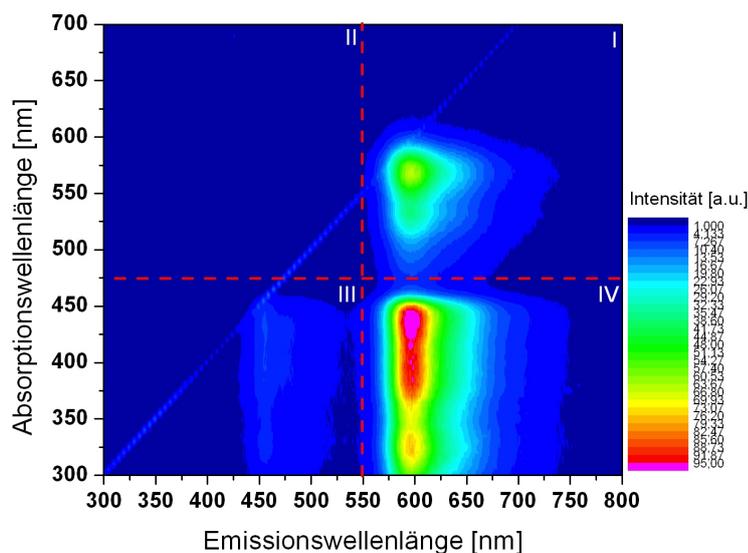


Abbildung 3.32.: Zweidimensionale Photolumineszenz-Konturkarte von Molekül D ($X=NH$, $Y=S$) in Lösung (Mesitylen). Analog zur Abbildung 3.25 sind die Achsen Anregungswellenlänge und Emissionswellenlänge in Bereiche aufgeteilt, in denen OPE und NBI absorbieren respektive emittieren. Analog zu Molekül B liegt das Maximum der Fluoreszenz durch Energietransfer von OPE auf NBI im Quadranten IV. Die diagonale Linie stammt von Rayleigh-Licht erster Ordnung.

3.4. Herstellung der Molekül-Nanoröhren-Hybride

3.4.1. Transporteigenschaften vor und nach dem Elektrischen Durchbruch

Abbildung 3.33 zeigt die Strom-Spannungscharakteristik einer Probe vor und nach der Lückenerzeugung durch das in Abschnitt 3.2.4 beschriebene Verfahren im Hochvakuum des optischen Kryostaten. Während die intakte Nanoröhre typische Ströme der Größenordnung $\sim 10 \mu\text{A}$ trägt (Leitwert $G(4 \text{ V}) \approx \frac{14 \cdot 10^{-6} \text{ A}}{4 \text{ V}} = 3.5 \mu\text{S} \approx 4.5 \cdot 10^{-2} G_0$), liegen die Ströme nach dem Durchbruchprozess im Bereich des Rauschens von der Größenordnung $\sim 10 \text{ pA}$.

3.4.2. Das Abscheiden von Molekülen

Direkt nach der Lückenerzeugung wurde der Kryostat geöffnet und ein Tropfen Moleküllösung auf die Probe aufgetropft. Anschließend wurde eine Gleichspannung von 100 mV bis 2 V zwischen der Source- und der Gateelektrode angelegt. In Abschnitt 3.3.2 auf Seite 63 konnte gezeigt werden, dass elektrische Felder die gezielte Abscheidung von Molekül B ermöglichen. Danach wurde der Kryostat wieder geschlossen und das System evakuiert.

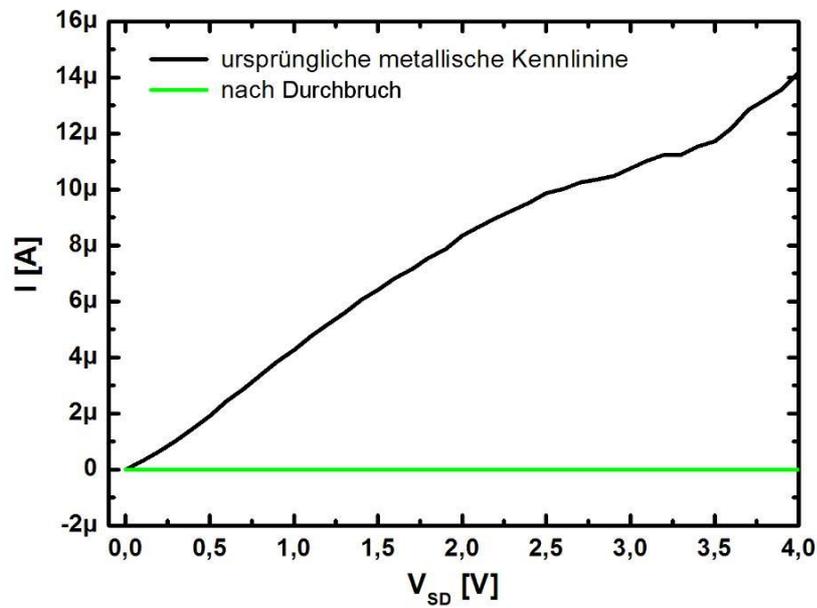
Abbildung 3.34 zeigt beispielhaft den Zeitverlauf des Stromes bei konstanter Spannung. Zunächst fluktuiert der Strom stark, bevor die Fluktuationen abnehmen und eine Tendenz zur Sättigung bei einigen 100 pA sichtbar wird. In diesem Zustand wurden Strom-Spannungskennlinien aufgenommen.

3.5. Charakterisierung der Molekül-Nanoröhren-Hybride

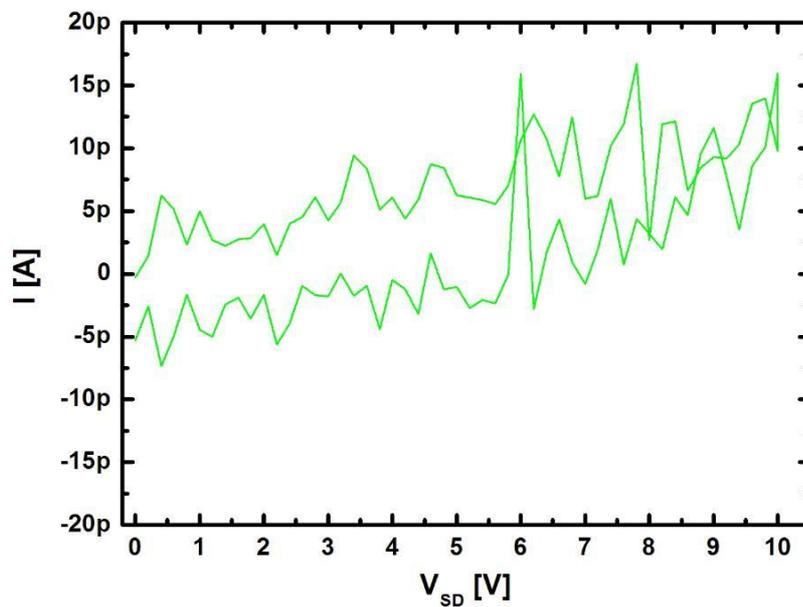
3.5.1. Transport und Spektroskopie an den Hybridstrukturen

Proben mit Molekül A

Zu Beginn dieser Arbeit stand nur Molekül A zur Verfügung, welches mit ca. 3 nm Länge zu kurz ist, um die anfänglich sehr großen SWNT-Lücken ($\gg 10 \text{ nm}$) zu überbrücken. Abbildung 3.35 zeigt eine Strom-Spannungskennlinie einer etwa 25 nm großen Lücke mit Molekülen vom Typ A. Bei angelegter Spannung war ein Strom zu messen, an dessen Transport nach einer einfachen Abschätzung mindestens $\frac{25 \text{ nm}}{3 \text{ nm}} \approx 9$ Moleküle beteiligt sein mussten. Beim Durchlaufen der Spannung brach der Strom zusammen, sobald die Spannung einen Nulldurchgang machte. Spannungsdurchläufe waren nur dann reproduzierbar, wenn sie schnell durchgeführt



(a)



(b)

Abbildung 3.33.: a) Strom-Spannungskennlinie der intakten metallischen SWNT (Probe C73-1B4) vor der Lückenerzeugung (schwarz) und danach (grün). Die Vergrößerung b) zeigt an zwei Messungen, dass der Strom in einem weiten Spannungsbereich auf das Rauschniveau abgesunken ist.

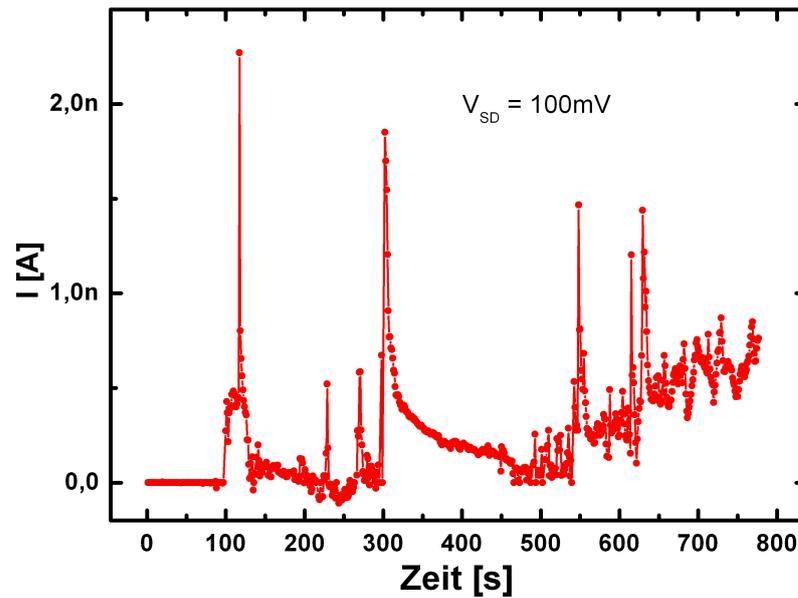


Abbildung 3.34.: Zeitverlauf des Stroms beim Aufbringen von Moleküllösung auf eine Probe unter Spannung. Er fluktuiert zunächst stark und zeigt dann eine Tendenz zur Sättigung. (Probe C16-1A7)

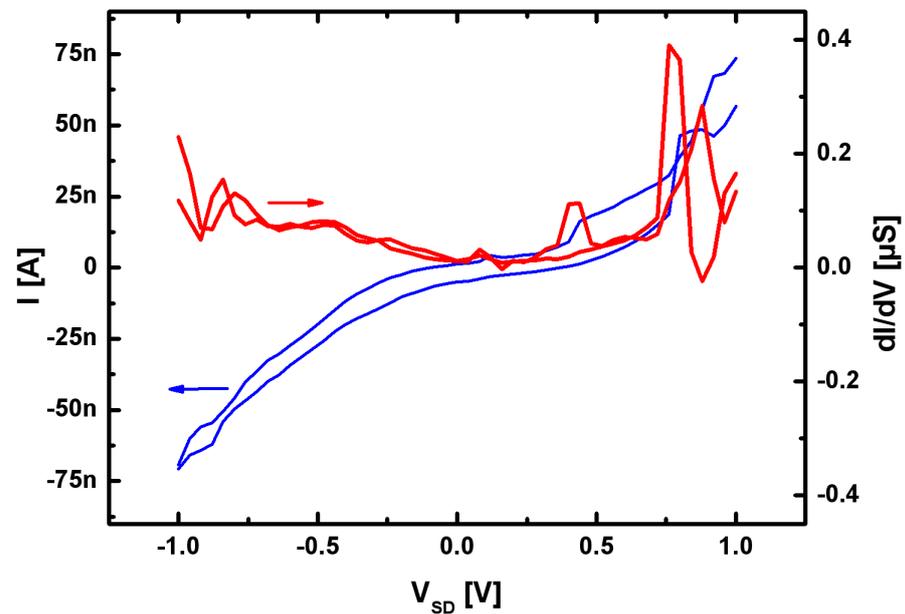


Abbildung 3.35.: Strom-Spannungskennlinie (blau) sowie differentieller Leitwert (rot) von Molekül A zwischen metallischen SWNTs. Der Spannungsdurchlauf wurde schnell durchgeführt, da die Kennlinie nur so stabil war. (Probe C16-1A7)

wurden. Aus dieser Beobachtung lässt sich schließen, dass sich Moleküle A durch elektrische Felder in der Nanoröhrenlücke positionieren, sich dort aggregieren und den Strom leiten. Ist die anliegende Spannung zu niedrig, dann löst sich die Aggregation auf und der Stromfluss wird unterbrochen.

Aufgrund der Kurzlebigkeit der Strom-Spannungskennlinien konnte keine Lichtemission an Hybridstrukturen mit Molekül A detektiert werden.

Proben mit Molekül B

Molekül B wurde fertiggestellt, nachdem die Herstellung von Nanoröhrenlücken mit ≤ 10 nm erreicht wurde. Abbildung 3.36a zeigt Strom-Spannungscharakteristiken der SWNT-Elektroden (Probe C73-1B4) nach der Abscheidung von Molekülen des Typs B (blaue Linien) in mehreren Spannungsdurchläufen. Sie verändern sich leicht bei jedem Durchlauf. Im Vergleich zu der ursprünglichen Kennlinie der intakten SWNT (schwarze Linie, Leitwert $G(4\text{ V}) \approx 3.5\ \mu\text{S} = 4.5 \cdot 10^{-2} G_0$) und der Kennlinie nach dem Elektrischen Durchbruch (grüne Linie) sind die Kennlinien mit Molekülen stark nichtlinear und etwas asymmetrisch. Der korrespondierende differentielle Leitwert dI/dV ist in rot aufgetragen. Unterhalb von 1 V ist er klein und zeigt ein Maximum bei 4 V mit $G \approx 0.45\ \mu\text{S} \approx 6 \cdot 10^{-3} G_0$, bzw. $G \approx 0.2\ \mu\text{S} \approx 2.5 \cdot 10^{-3} G_0$.¹³ Nimmt man eine Reihenschaltung des Widerstandes der Nanoröhre und des Moleküles bei idealem Kontakt zwischen beiden an, so ergibt sich für das Molekül ein Leitwert $G(4\text{ V}) \approx 2.1 - 5.2 \cdot 10^{-7}\ \mu\text{S} = 2.7 - 6.7 \cdot 10^{-3} G_0$.

Desweiteren zeigt die Hybridstruktur keine Gateabhängigkeit, wie in Diagramm 3.36b für $V_{SD} = 4\text{ V}$ zu sehen ist.

Simultan zu den Transportmessungen wurde die Lichtemission der Probe untersucht. Abbildung 3.37a zeigt eine Aufnahme der selben Probe bei externer Beleuchtung durch den optischen Aufbau im Abbildungsmodus. Deutlich sind die Metallelektroden gemäß den Schemata 3.5 zu erkennen. Ohne externe Beleuchtung und bei einer konstanten angelegten Spannung von 4 V ist eine punktförmige Lichtemission zu erkennen (Abbildung 3.37b).¹⁴ Die Intensität war derart schwach, dass eine Integration über 20 min nötig wurde. Ein überlagertes Bild (3.37a+3.37b=3.37c) zeigt, dass diese Emission am Ort der kontaktierten Probe erfolgte. Sie konnte mit der Spannung V_{SD} ein- und ausgeschaltet werden.

Um die Wellenlänge des emittierten Lichtes zu bestimmen und um sie mit der charakteristischen Emissionswellenlänge von Molekül B zu vergleichen, mussten Spektren der Hybridsysteme aufgenommen werden. Durch das Umschalten vom

¹³Im Vergleich: Die MCBJ-Messung an dem auch im Molekül enthaltenen OPE durch Huber et al. [79] zeigte Leitwerte der Größenordnung $\sim 10^{-4} G_0$, allerdings bei einer relativ kleinen Spannung von 0.2 V

¹⁴Unter einer Schwellenspannung von etwa 2 V war niemals eine Lichtemission zu beobachten.

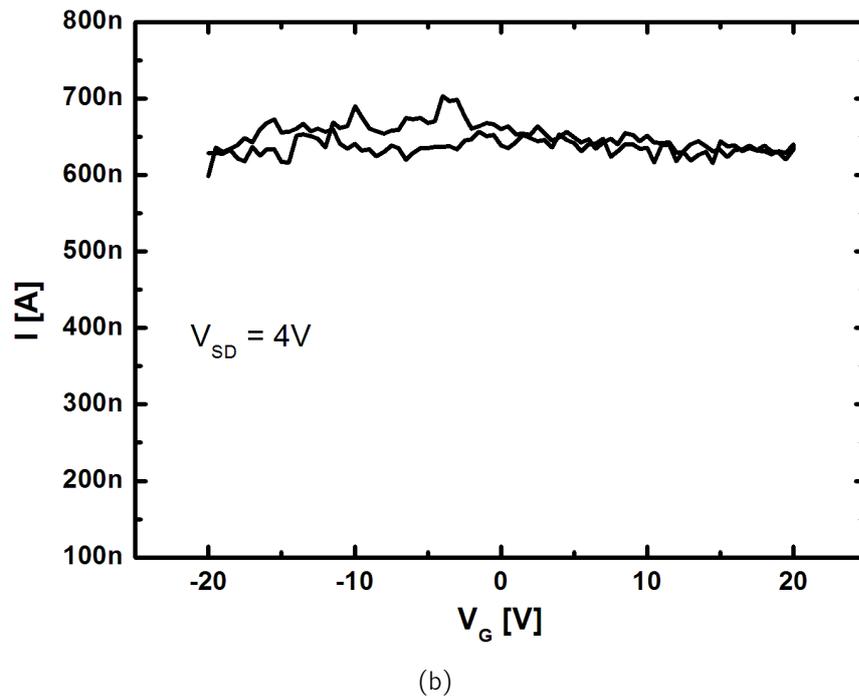
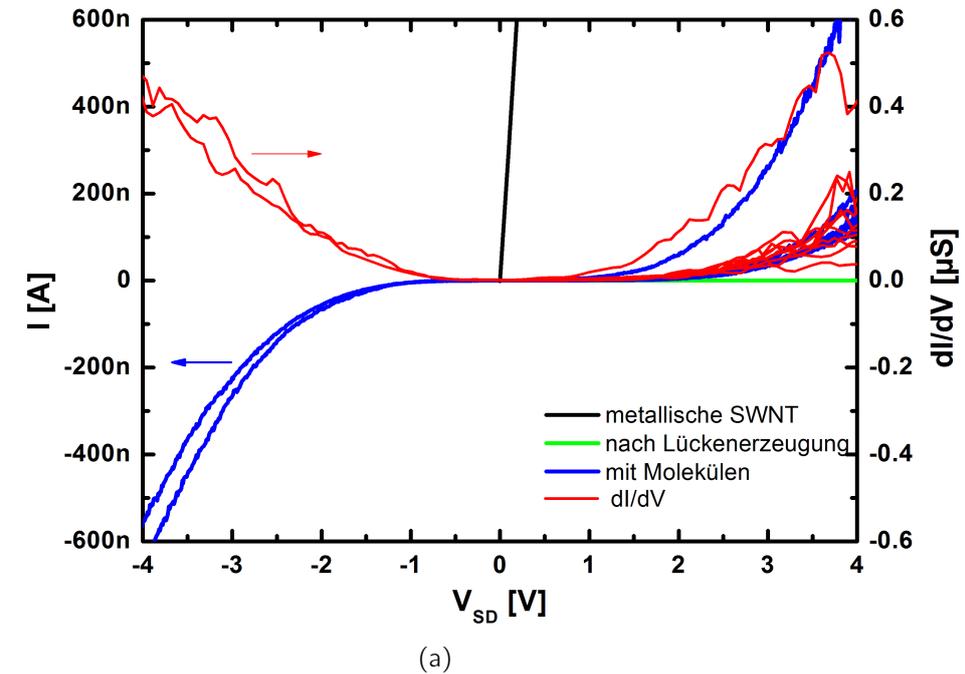


Abbildung 3.36.: Strom-Spannungskennlinie der intakten metallischen Nanoröhre (schwarz) sowie nach dem Elektrischen Durchbruch (grün) und von der Hybridstruktur mit Molekülen (blau) an Probe C73-1B4. Die rote Linie gibt den korrespondierenden differentiellen Leitwert an.

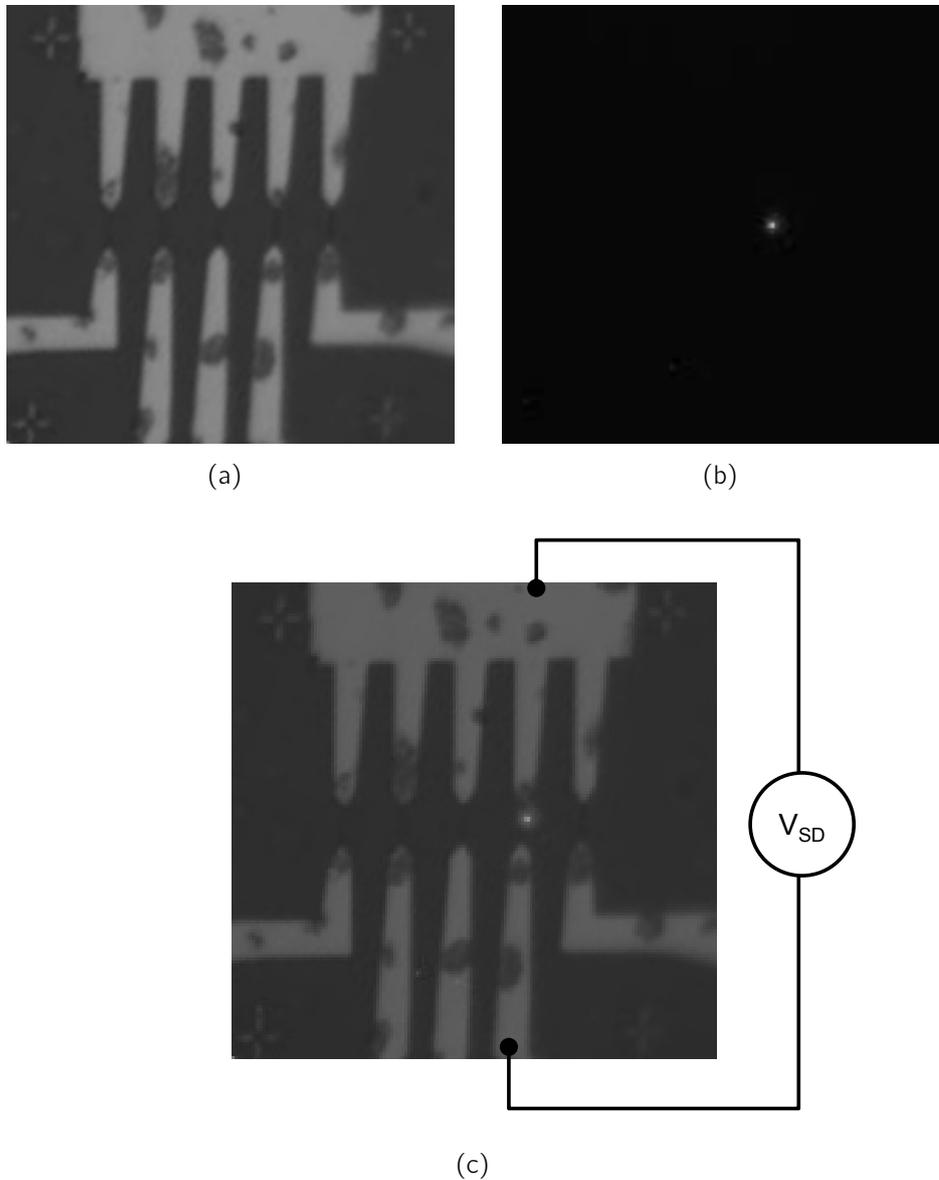


Abbildung 3.37.: Aufnahme der Probe C73-1B4 im Abbildungsmodus unter externer Beleuchtung (a), bzw. bei angelegten 4 V (b). Eine Überlagerung der beiden Bilder (c) zeigt, dass die Lichtemission der kontaktierten Hybridstruktur entstammt.

Abbildungsmodus in den Spektroskopiemodus nimmt die Empfindlichkeit des Messsystems ab, zum einen beschränkt durch die Effizienz des Beugungsgitters, zum anderen aufgrund der Abnahme von Lichtleistung pro Pixel durch die spektrale Aufspaltung des Lichtes. Die Integrationszeit ist daher im Spektroskopiemodus länger als im Abbildungsmodus. Zur Aufnahme eines Spektrums einer Hybridstruktur unter Spannung muss sich das System daher längere Zeit in einem stabilen Zustand befinden. Da sich der Strom mit der Zeit ändern kann (vgl. unterschiedliche Kennlinien in 3.36a), der Fokus des optischen Aufbaus stabil bleiben muss und die Position der Probe keinen Drift erfahren darf, ist dies sehr schwierig und war bei vielen Proben nicht möglich. Von 20 SWNT-Lücken, auf die Moleküle aufgebracht wurden, zeigten 15 während der Molekülabscheidung Fluktuationen im Strom bei angelegter Spannung, ähnlich Abbildung 3.34, bzw. eine Strom-Spannungskennlinie, die sich deutlich von der der leeren SWNT-Lücke unterscheidet. Wiederum 6 Proben davon zeigten eine Lichtemission. Lediglich an 2 dieser Proben war diese Lichtemission ausreichend intensiv und lange genug stabil zur Aufnahme eines Spektrums, das ausgewertet werden kann. Diese werden im Folgenden diskutiert.

Elektrolumineszenzspektrum 1 In Abbildung 3.38 ist ein mit der Apparatefunktion des Systems (gemäß Gleichung 3.10) korrigiertes Spektrum der Lichtemission von Probe C73-1B4 bei $V_{SD} = 5$ V und $I \approx 20$ nA nach 60 min Integrationszeit zu sehen. Der Strom war über diese Zeit bei dieser Probe stabil. Es zeigt ein einzelnes Maximum bei 680 nm mit einer Halbwertsbreite von 65 nm und ist asymmetrisch. Um dieser Asymmetrie bei der quantitativen Auswertung Rechnung zu tragen, wurde das Spektrum mit zwei Gaußkurven $A_l \cdot \exp\left(-\frac{(\lambda - \lambda_{c,l})^2}{2w_l^2}\right)$ gefittet.¹⁵ Mit Gleichung 3.16 ergibt sich mit $\tau_\gamma(\lambda_i) = \frac{\Delta N_{gemessen}(\lambda)}{\Delta t \cdot \Gamma_{exp}(\lambda)} \cdot F$ und Gleichung 3.12 die absolute Photonenemissionsrate zu

$$\begin{aligned} \tau_{\gamma, total} &= \sum_{i=1}^{1024} \tau_\gamma(\lambda_i) \cdot \Delta\lambda_{Pixel} \\ &\approx F \cdot \int_0^\infty \frac{1}{\Delta\lambda_{Pixel}} \cdot \sum_{l=1}^2 A_l \cdot \exp\left(-\frac{(\lambda - \lambda_{c,l})^2}{2w_l^2}\right) d\lambda \quad \sim 29 \frac{\text{Photonen}}{\text{s}} \end{aligned}$$

¹⁵Parameter: $A_1 \approx 3.2 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Counts}}{\text{s}}$, $\lambda_{c,1} \approx 680.2$ nm, $w_1 \approx 27.5$ nm und $A_2 \approx 1.0 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Counts}}{\text{s}}$, $\lambda_{c,2} \approx 800.0$ nm, $w_2 \approx 105.7$ nm. Aus w ergibt sich die Halbwertsbreite über $FWHM = 2\sqrt{2 \ln 2} w$ zu $w_1 \approx 65$ nm und $w_2 \approx 249$ nm.

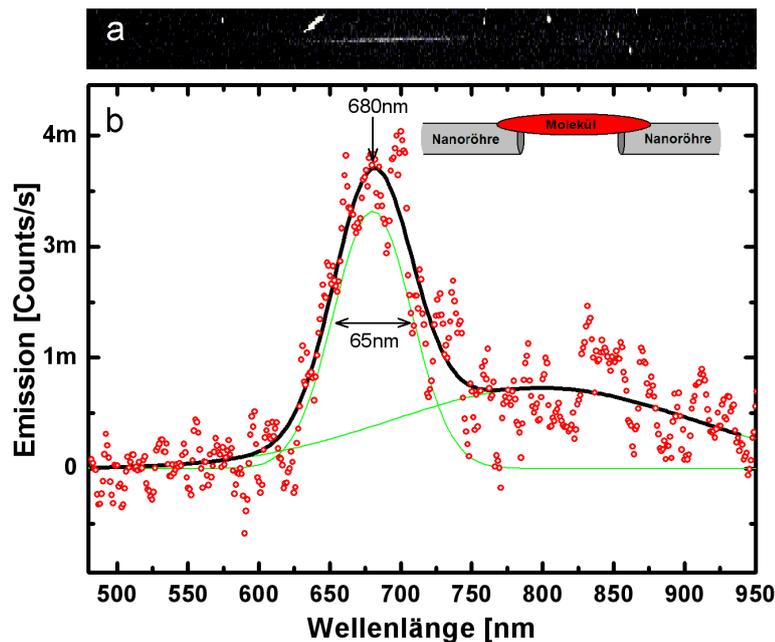


Abbildung 3.38.: Elektrolumineszenzspektrum 1: Simultan zu den Transportmessungen an Probe C73-1B4 gemessenes EL-Spektrum der Hybridstruktur bei 5 V und 20 nA und einer Integrationszeit von 60 min. a) zeigt die unkorrigierten Rohdaten und b) das Spektrum nach der Korrektur gemäß Gleichung (3.10). Es zeigt ein einziges Maximum bei 680 nm mit einer Halbwertsbreite von 65 nm und es ist leicht asymmetrisch.

Daraus kann die absolut emittierte Leistung aus Gleichung 3.17 bestimmt werden zu

$$\begin{aligned}
 P_{\gamma, total} &= \sum_{i=1}^{1024} \tau_{\gamma}(\lambda_i) \cdot \Delta\lambda_{Pixel} \cdot \frac{hc}{\lambda_i} \\
 &\approx F \cdot \int_{482 \text{ nm}}^{1002 \text{ nm}} \frac{1}{\Delta\lambda_{Pixel}} \cdot \sum_{l=1}^2 A_l \cdot \exp\left(-\frac{(\lambda - \lambda_{c,l})^2}{2w_l^2}\right) \frac{hc}{\lambda} d\lambda \\
 &\sim 8 \cdot 10^{-18} \text{ W}
 \end{aligned}$$

Bei einem Elektronenstrom von $I \approx 20 \text{ nA} \sim 10^{11} \frac{\text{Elektronen}}{\text{s}}$ ergibt sich damit eine Konversion von $\frac{29 \text{ Photonen}}{10^{11} \text{ Elektronen}}$, was etwa einem Photon pro 10^9 Elektronen entspricht. Ähnlich kann der Leistungswirkungsgrad abgeschätzt werden. Bei einer elektrischen Leistung von $P_{elektrisch} = 20 \text{ nA} \cdot 5 \text{ V} = 10^{-7} \text{ W}$ ergibt er $\eta \approx \frac{8 \cdot 10^{-18} \text{ W}}{10^{-7} \text{ W}} = 8 \cdot 10^{-11}$.

Elektrolumineszenzspektrum 2 In Abbildung 3.39a und b ist ein Spektrum der Lichtemission einer weiteren Probe (C60-2B5) nach 20 min Integrationszeit dargestellt. Zuvor aufgenommene Strom-Spannungskennlinien ist in 3.39c zu sehen. Diese Kennlinien waren nicht stabil und zu Beginn der Aufnahme des Spektrums stieg der Strom sprunghaft auf 3 μA bei 4 V an. Ein solcher sprunghafter Anstieg, wie in der Innengrafik von Abbildung 3.39c an einer vergleichbaren Probe gezeigt, konnte öfters beobachtet werden. Das Spektrum zeigt im Gegensatz zum zuvor dargestellten Spektrum eine Doppelpeakstruktur. Ein Maximum liegt bei 690 nm mit einer Halbwertsbreite von 106 nm, ein weiteres Maximum ist im langwelligen Bereich des Spektrums zu sehen, bei ~ 955 nm mit einer geschätzten Halbwertsbreite von ~ 190 nm. Letzteres Maximum konnte auch bei Elektrolumineszenzexperimenten an reinen SWNT beobachtet und einer Emission von metallischen Röhren zugeordnet werden (siehe Abschnitt 3.7).

Analog zur Auswertung vom zuvor gezeigten Spektrum wurde mit zwei Gaußkurven gefittet.¹⁶ Zur Berechnung der absoluten Photonenemissionsrate und der absoluten emittierten Leistung wurde dabei nur das Maximum bei 690 nm ausgewertet. Sie ergeben sich zu $\tau_{\gamma, total} \sim 7 \cdot 10^4 \frac{\text{Photonen}}{\text{s}}$ und $P_{\gamma, total} \sim 2 \cdot 10^{-14}$ W. Dies entspricht etwa einem Photon pro 10^8 Elektronen und einem Leistungswirkungsgrad von $\eta \approx \frac{2 \cdot 10^{-14} \text{ W}}{1.2 \cdot 10^{-5} \text{ W}} \approx 2 \cdot 10^{-9}$.

Der Ursprung des EL-Spektrums 2 ist nicht klar, da es vergleichbar mit EL-Spektren ist, die an reinen metallischen SWNT gemessen wurden (siehe Abschnitt 3.7). Charakteristisch für die Molekülkontakte, so auch für die Probe mit EL-Spektrum 1, sind Widerstände der Größenordnung $\sim 10^8 \Omega$, bei denen nur wenige nA fließen. Dies ist im deutlichen Gegensatz zum Widerstand der Probe mit EL-Spektrum 2 von $\sim 10^6 \Omega$ und einem Strom der Größenordnung μA . Der sprunghafte Anstieg des Stromes während der Aufnahme des Spektrums könnte durch ein Schließen der Nanoröhrenlücke auftreten.

EL-Spektrum 1 hingegen ist mit seinem einzelnen EL-Maximum und der leichten Asymmetrie eher der Emission von Molekül B zuzuordnen. Die Wellenlänge des Maximums liegt dort mit 680 nm nahe der Fluoreszenzwellenlänge 638 nm von Molekül B in Lösung (siehe Abschnitt 3.3.2, Abb. 3.24 auf Seite 59). Sie ist um 42 nm bathochrom verschoben. Um dieses Maximum der Emission über den NBI-Kern des Moleküls zuordnen zu können, muss dieser bathochrome Shift weiter untersucht und verstanden werden.

¹⁶Parameter: $A_1 \approx 11.0 \frac{\text{Counts}}{\text{s}}$, $\lambda_{c,1} \approx 690.5$ nm, $w_1 \approx 45.0$ nm und $A_2 \approx 29.5 \frac{\text{Counts}}{\text{s}}$, $\lambda_{c,2} \approx 955.3$ nm, $w_2 \approx 79.6$ nm.

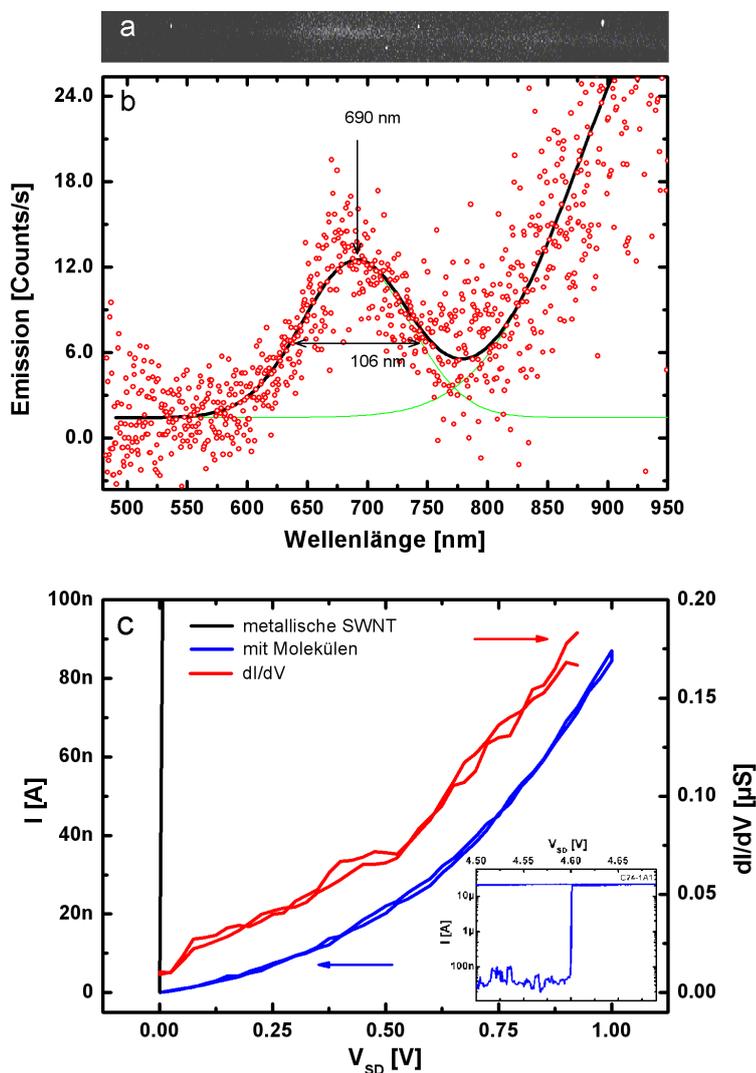


Abbildung 3.39.: Elektrolumineszenzspektrum 2: Simultan zu den Transportmessungen an Probe C60-2B5 gemessenes EL-Spektrum der Hybridstruktur bei 4 V und 3 μA und einer Integrationszeit von 20 min. a) zeigt die unkorrigierten Rohdaten und b) das Spektrum nach der Korrektur gemäß Gleichung (3.10). Es zeigt eine Doppelpeakstruktur mit zwei Maxima bei 690 nm und ~ 955 nm mit Halbwertsbreiten von 106 nm und ~ 190 nm. c) zeigt die Strom-Spannungskennlinien, die unmittelbar nach der Erzeugung des Nanoröhren-Molekül-Kontaktes aufgenommen wurden. Zu Beginn der Aufnahme des Spektrums stieg der Strom sprunghaft auf 3 μA an. Ein solcher sprunghafter Anstieg des Stromes an einer vergleichbaren Probe zeigt die Innengrafik.

3.5.2. Mögliche Ursachen der bathochromen Verschiebung

Mögliche Ursachen für die Rotverschiebung der gemessenen Emission um 42 nm könnten sein:

1. Einfluss der dielektrischen Umgebung des Moleküls.
2. Ausbildung von Molekülketten.
3. Direkte Kontaktierung des NBI-Kerns mit der SWNT.
4. Sterische Torsionen im Molekül entlang seiner Achse.

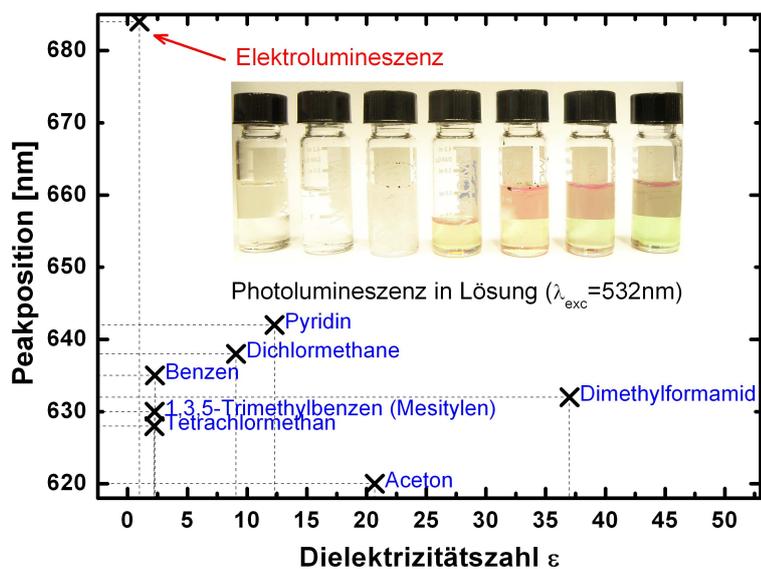
Einfluss der dielektrischen Umgebung auf die Emission von Molekül B

Eine Möglichkeit für die Veränderung der Emissionswellenlänge von Molekül B ist der Einfluss seiner dielektrischen Umgebung. Am Beispiel der Solvatochromie in Abschnitt 2.2.2 auf Seite 21 wurde erklärt, dass die dielektrische Umgebung eines Chromophors seine Fluoreszenzwellenlänge verändern kann. Um ihren Einfluss auf Molekül B zu untersuchen, wurde es in Lösungsmitteln mit verschiedener Dielektrizitätszahl gelöst und seine Fluoreszenz gemessen. Dabei wurden aprotische, polare Lösungsmittel, sowie ein aprotisches, unpolares Lösungsmittel (Dimethylformamid) verwendet. Die Wechselwirkung von Molekül B mit den Lösungsmittelmolekülen hängt allerdings auch von deren Größe und damit deren Dichte um Molekül B ab. Dies wurde in dieser Studie nicht berücksichtigt.

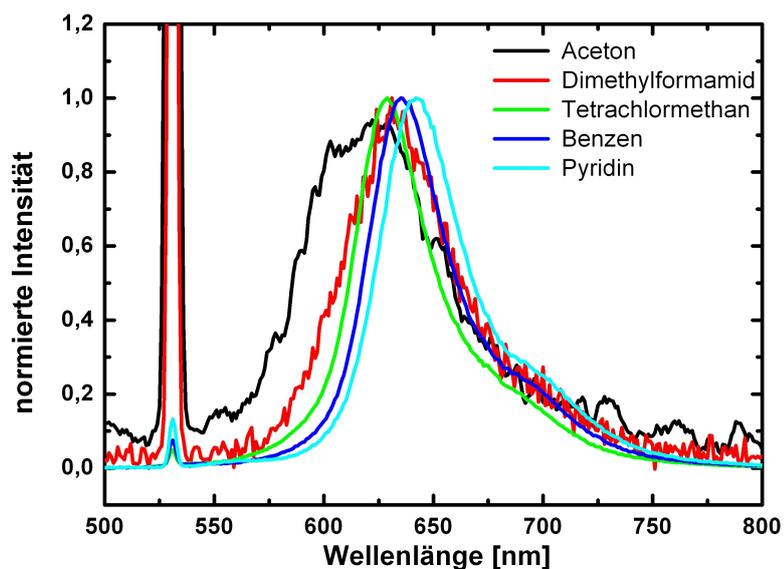
Die Spektren bei einer Anregungswellenlänge von 532 nm sind in Abbildung 3.40b zu sehen. Sie zeigen Maxima mit Halbwertsbreiten im Bereich 45-75 nm. Ihre Positionen sind in Abbildung 3.40a über der Dielektrizitätszahl des Lösungsmittels aufgetragen. Diese variieren nur schwach in dem Wellenlängenbereich von 620 nm bis 642 nm. Das bei der EL-Messung detektierte Maximum bei 680 nm kann selbst durch eine Interpolation dieser Messwerte auf $\epsilon \approx 1$ für Vakuum nicht erklärt werden.

Ausbildung von Molekülketten.

Eine Rotverschiebung der Emissionswellenlänge eines Chromophors mit einem delokalisierten π -Elektronensystem durch Kettenbildung kann über das quantenmechanische Modell „Teilchen in einem Kasten“ verstanden werden [41]. In diesem Modell sind die Energien umgekehrt proportional zum Quadrat der Ausdehnung des Kastens. Vergrößert man die Ausdehnung des π -Elektronensystems, z.B. durch Ankopplung an ein weiteres π -Elektronensystem, sinkt daher die Energie. Aus diesem Grund nimmt beispielsweise die Absorptionswellenlänge in konjugierten Polyenen der Form $R - (CH = CH)_n - R$ mit der Länge n zu [85].



(a)



(b)

Abbildung 3.40.: a) Position des Fluoreszenzmaximums von Molekül B in verschiedenen Lösungsmitteln mit unterschiedlichen Dielektrizitätszahlen ϵ (Quelle ϵ [68]). Die Position variiert mit ϵ nur schwach und die Interpolation nach $\epsilon \approx 1$ für Vakuum kann die gemessene Position des EL-Maximums von etwa 680 nm nicht erklären. Die Innengrafik zeigt die Lösungen von Links nach rechts: Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Aceton, Mesitylen, Tetrachlormethan, Benzol und Pyridin. b) Zugehörige normierte Fluoreszenzspektren (Anregungswellenlänge 532 nm).

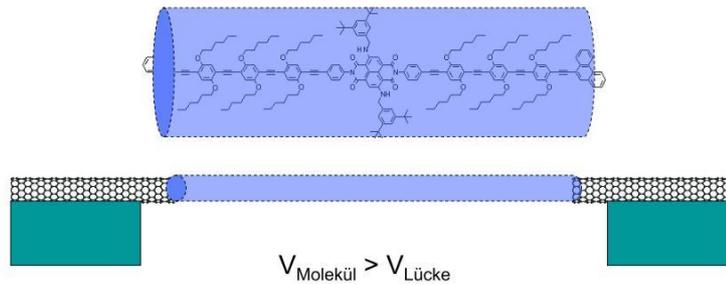


Abbildung 3.41.: Abschätzung des Volumens des Moleküls, sowie der Lücke in der Nanoröhre. Das Schema ist näherungsweise maßstabsgetreu. Da $V_{\text{Molekül}} > V_{\text{Lücke}}$ können nur wenige Moleküle über die Phenanthren-Ankergruppen mit der SWNT kontaktiert werden.

Eine Möglichkeit für das Auftreten des Rotshifts ist daher die Ausbildung von π - π -gestapelten Molekülketten in der Umgebung der Nanoröhrenlücke. STM-Untersuchungen an ähnlichen funktionalisierten NBI-Molekülen haben gezeigt, dass diese auf HOPG keine dreidimensionale (NBI-NBI-) Stapelstruktur bilden, sondern sich planar nebeneinander auf die Oberfläche abscheiden [86]. Daher ist vielmehr eine Phenanthren-NBI- oder eine Phenanthren-Phenanthren-Wechselwirkung mehrerer Moleküle denkbar.

An dieser Stelle sei allerdings angemerkt, dass das Molekül, sehr groß im Vergleich zu der Lücke in der SWNT ist. Schätzt man das Volumen des Moleküls mit den in Abschnitt 3.3.2 beschriebenen Dimensionen über ein Zylindervolumen mit dem Durchmesser $d_{\text{Molekül}} \approx 2 \text{ nm}$ ab (siehe Illustration 3.41), so ergibt sich $V_{\text{Molekül}} \approx 6.6 \text{ nm} \cdot \pi \left(\frac{2 \text{ nm}}{2}\right)^2 \approx 20 \text{ nm}^3$. Das Volumen der Lücke lässt ähnlich mit $V_{\text{Lücke}} \approx 6.6 \text{ nm} \cdot \pi \left(\frac{1 \text{ nm}}{2}\right)^2 \approx 5 \text{ nm}^3$ umschreiben, dies ist ein Viertel des Molekülvolumens. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass am Stromtransport nur wenige Moleküle beteiligt sind.

Direkte Kontaktierung des NBI-Kerns mit der SWNT

Das Konzept der Kontaktierung von Molekül B sieht seine Ankopplung an die SWNT über seine Phenanthren-Ankergruppen vor. Denkbar ist aber auch eine direkte Kontaktierung des NBI-Kerns mit der SWNT. Eine Wechselwirkung seines π -Elektronensystems mit der SWNT würde die charakteristische Emissionswellenlänge verändern. In der Tat konnten Thalacker et al. [86] in STM-Untersuchungen an sehr ähnlichen, allerdings unfunktionalisierten Chromophoren zeigen, dass das NBI gut auf HOPG adsorbiert und sich darauf anordnet.

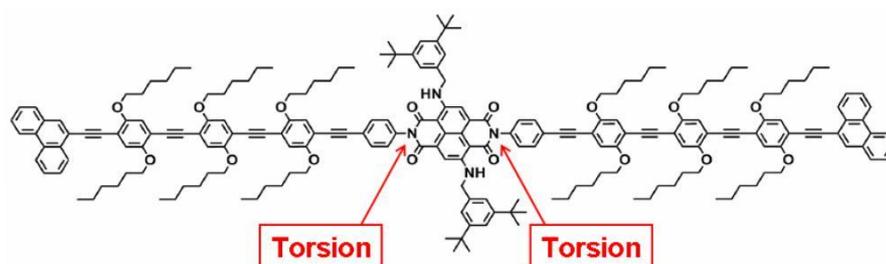


Abbildung 3.42.: Die Absorptionsmessungen an Molekül B und seinen Bausteinen zeigte, dass die Elektronensysteme der OPE und des NBI entkoppelt sind. Eine Torsion dieser Komponenten in den Stickstoffatomen verändert den gegenseitigen Überlapp ihrer Wellenfunktionen und kann daher zu einer Rotverschiebung führen.

Die Bindungsenergie von Phenanthren auf HOPG kann über das Ergebnis einer Studie von Zacharia et al. [39] mit 1 eV abgeschätzt werden (siehe Abbildung 2.8). Interessant wäre in diesem Zusammenhang der Vergleich mit der Bindungsenergie des NBI zu HOPG, um eine Aussage über eine bevorzugte Ausrichtung von Molekül B auf einer SWNT treffen zu können.

Über eine Seitenwandfunktionalisierung von MWNTs mit zum NBI strukturverwandten Perylen-Bisimidinen wurde berichtet [87], womit auch eine Funktionalisierung mit dem NBI denkbar ist. Allerdings muss an dieser Stelle betont werden, dass die in Molekül B verwendeten OPE-Zuleitungen, insbesondere ihre langen Alkylgruppen, ein Zylindervolumen von einigen nm³ ausfüllen und eine direkte Kontaktierung des NBI vermutlich nicht ermöglichen.

Sterische Torsionen im Molekül entlang seiner Achse

Das planare NBI ist in Molekül B um etwa 75° bezüglich der OPE-Ebene gedreht (siehe Abschnitt 3.3.2 auf Seite 57). In diesem Zustand sind die elektronischen Systeme dieser beiden Komponenten entkoppelt. Dies zeigen die Absorptionsmessungen an Molekül B im Vergleich zu denen während der Synthese (siehe Abbildung 3.23 auf Seite 58). Liegt das Molekül auf einer Oberfläche oder ist es an seinen beiden Enden von Elektroden aus SWNTs kontaktiert, so kann es Torsionskräfte erfahren. Während die OPE-Zuleitungen durch die Alkylgruppen an ihren Seiten etwas stabilisiert werden, kann es in den beiden Stickstoffatomen der Imidgruppen zu einer sterischen Torsion kommen. Dadurch ändert sich der Überlapp der Wellenfunktionen des OPE mit denen des NBI, wodurch eine verstärkte Kopplung beider Elektronensysteme und eine Rotverschiebung der Emissionswellenlänge des Chromophors eintritt. Auch eine Reduktion oder eine Oxidation des Kerns über die

Elektroden¹⁷ kann zu einer Veränderung des Kippwinkels zwischen OPE und NBI führen und damit die Emissionswellenlänge verschieben.

Da der genaue Mechanismus der bathochromen Verschiebung unklar ist, muss ein Kontrollexperiment durchgeführt werden, um die Emissionswellenlänge von Molekül B unter den gegebenen Bedingungen (in der Nähe einer Oberfläche und im Vakuum) zu untersuchen. Dieses wird im kommenden Abschnitt beschrieben.

3.6. Kontrollexperiment I: Photolumineszenz von Molekül B auf Oberflächen

Substrat	Druck / Temperatur		
	Luft/ 300 K	$\sim 10^{-6}$ mbar/ 300 K	$\sim 10^{-6}$ mbar/ 4 K
Si (~ 2 nm Oxid)	-	-	-
Si (800 nm Oxid)	-	-	+
HOPG	-	+	+

Tabelle 3.6.: Zusammenfassung der Photolumineszenzexperimente an Molekül B auf Oberflächen. (+) = Photolumineszenz detektiert, (-) = keine Photolumineszenz detektiert.

Für dieses Experiment wurde auf verschiedenen Substraten (p-dotiertes Silizium mit natürlichem Oxid (~ 2 nm), p-dotiertes Silizium mit thermischem Oxid (800 nm), HOPG; Abmessungen 1 cm x 1 cm) ein Tropfen (20 μ l) von Moleküllösung B eingetrocknet und daran Photolumineszenz gemessen. Dazu wurde die Option genutzt, einen Laser (532 nm) rückseitig in das Mikroskop einzukoppeln, um die Probe damit anzuregen. Gefiltert durch einen Notchfilter konnte dann mit der CCD-Kamera das Photolumineszenzlicht der Probe detektiert werden. Da eine elektrische Kontaktierung nicht notwendig war, wurde das Si-Substrat mit der Probe direkt auf den Kühlfinger des Kryostaten geklebt.

In Tabelle 3.6 sind die Ergebnisse zusammengefasst. An Luft war auf keinem der Substrate eine Photolumineszenz des eingetrockneten Moleküls B zu messen. Dies kann durch eine Modifikation des Moleküls in Anwesenheit von Sauerstoff erklärt werden, wie in Abschnitt 3.3.2 auf Seite 65 gezeigt. Auf beiden Siliziumsubstraten konnte auch im Vakuum des Kryostaten bei Raumtemperatur keine Lumineszenz detektiert werden. Auf HOPG hingegen war die Lumineszenz deutlich stärker, vermutlich aufgrund des bei 680 nm über dreimal höheren Reflektionsgrades von HOPG

¹⁷An vergleichbaren Systemen [88, 89] war das Elektrodenpotential der Reduktion sehr niedrig.

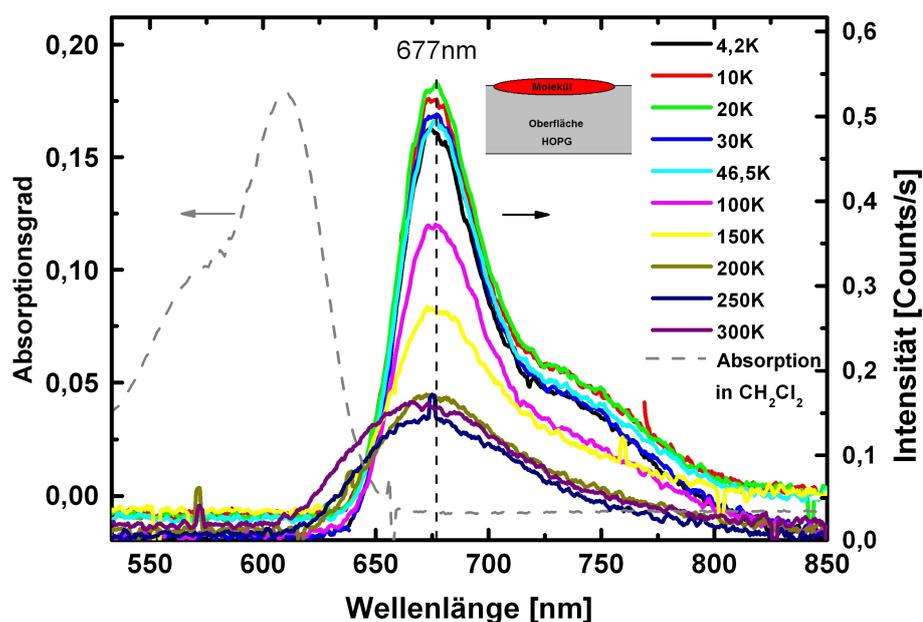


Abbildung 3.43.: Photolumineszenzspektrum (Anregungswellenlänge 532 nm) von Molekül B auf HOPG in Abhängigkeit der Temperatur. Das bei Raumtemperatur breite Maximum bei 675 nm wird bei tiefen Temperaturen schmaler und intensiver. Bei tieferen Temperaturen zeigt er eine Schulter bei etwa 730 nm. Zusätzlich ist ein Absorptionsspektrum von Molekül B in Dichlormethan eingezeichnet (grau gestrichelt), das näherungsweise ein Spiegelbild des Photolumineszenzspektrums bei tiefen Temperaturen ist.

im Vergleich zu Silizium (siehe Abbildung D.3 auf Seite 129). Die Photolumineszenzspektren auf HOPG sind in Abhängigkeit der Temperatur in Abbildung 3.43 zu sehen. Ein bei Raumtemperatur zunächst relativ breites Maximum bei 669 nm wurde bei tieferen Temperaturen deutlich höher, schärfer, zu 677 nm und zeigte eine breite Schulter bei etwa 730 nm. Eine genauere Auswertung der Daten (siehe Abbildung D.2 auf Seite 128) zeigt, dass zu tiefen Temperaturen hin, während des Anstiegs der Intensität zwischen 200 K und 50 K, die Halbwertsbreite (FWMH) deutlich sinkt. Dies ist typisch für die Emission von Molekülen. Bei tiefen Temperaturen ist die Häufigkeit aller nichtstrahlender Prozesse, die auf thermischen Bewegungen (wie z.B. Molekülrotation etc.) beruhen, geringer. Höhere Vibrationsniveaus des Moleküls sind darüberhinaus weniger besetzt. Dadurch steigt die Fluoreszenzintensität und die Maxima werden schmaler. In Abbildung 3.43 ist zusätzlich ein Absorptionsspektrum von Molekül B in Dichlormethan eingezeichnet, welches neben einem Maximum eine Schulter erkennen lässt. Theoretisch ist ein typisches Emissionsspektrum eines Chromophors ein Spiegelbild des Absorptionsspektrums – wie in Abschnitt 2.2.2 auf Seite 19 beschrieben. Daher würde man den Verlauf der

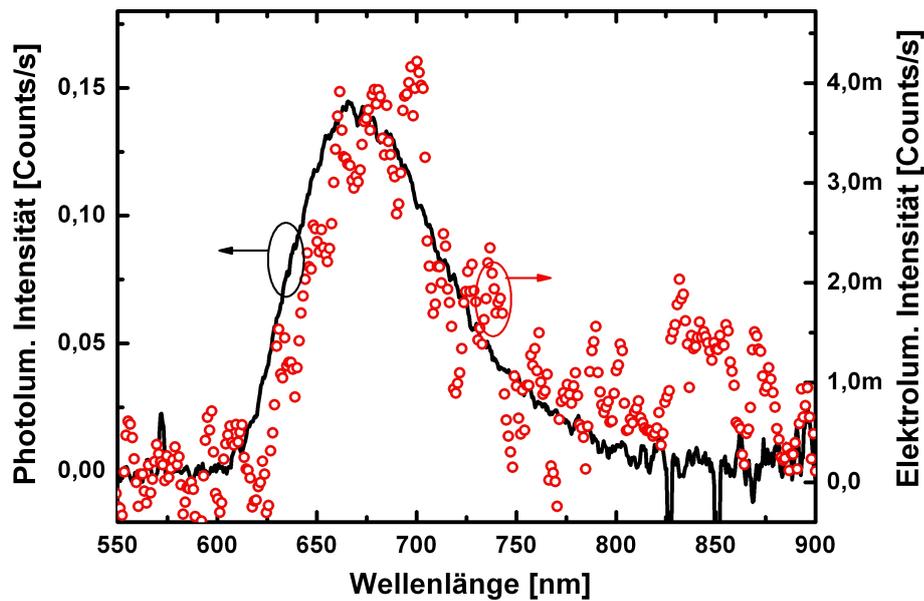


Abbildung 3.44.: Vergleich des EL-Signals der Hybridstruktur aus Abbildung 3.38 (rot) mit dem Photolumineszenzsignal von Molekül B auf HOPG bei 300 K aus Abbildung 3.43 (schwarz). Beide stimmen in der Position sowie in der Halbwertsbreite ihres Maximums gut überein und zeigen beide eine ähnliche Asymmetrie.

Photolumineszenzspektren in Abbildung 3.43 bei tiefen Temperaturen, insbesondere die Schulter erwarten. Aus diesem Grund kann davon ausgegangen werden, dass die gemessenen Spektren von Molekül B stammen.

Durch Integration der Spektren lässt sich gemäß Gleichung (3.15) mit (3.16) die Absolute Photonenemissionsrate pro Probenfläche berechnen zu $30 \cdot 10^{12} \frac{\text{Photonen}}{\text{s} \cdot \text{cm}^2}$ bei 300 K bzw. zu $65 \cdot 10^{12} \frac{\text{Photonen}}{\text{s} \cdot \text{cm}^2}$ bei 4.2 K berechnen. Damit ist die Gesamtemission bei 4.2 K mehr als doppelt so hoch als bei 300 K.

Bei 4 K war auch auf dem Silizium mit thermischem Oxid eine schwache Photolumineszenz zu sehen. Diese hatte ein Maximum bei 683 nm (siehe Abbildung D.1 auf Seite 127), was nahezu identisch mit der Emissionswellenlänge ist, die bei der EL des Hybrids gemessen wurde. Als Fazit lässt sich festhalten, dass Molekül B bei den hier gegebenen experimentellen Bedingungen (auf Oberfläche und im Vakuum) bei ~ 670 nm und nicht wie in Lösung bei ~ 638 nm emittiert.

Ein Vergleich des Spektrums der Photolumineszenz von Molekül B auf HOPG bei 300 K zu dem EL-Spektrum des Hybrids aus Abbildung 3.38 ist in Abbildung 3.44 dargestellt. Die Position der Maxima sowie die Halbwertsbreiten sind vergleichbar (siehe auch Tabelle 3.7), auch die Asymmetrie der beiden Spektren ist ähnlich.

	Position des Maximums	Halbwertsbreite (FWHM)
Photolumineszenz 300 K	669 nm	69 nm
EL Spektrum 1	680 nm	65 nm

Tabelle 3.7.: Vergleich der Position, sowie der Halbwertsbreite des Maximums der Photolumineszenz von Molekül B auf HOPG mit dem der Elektrolumineszenz an der Hybridstruktur.

3.7. Kontrollexperiment II: Seitenwandfunktionalisierung von SWNTs mit Molekül B

In einem weiteren Kontrollexperiment wurde der Effekt der Seitenwandfunktionalisierung von SWNTs mit Molekül B untersucht. Abbildung 3.45a zeigt die Strom-Spannungskennlinie einer Probe mit mehreren SWNTs (~ 5), die aus einer rein metallischen SWNT-Suspension abgeschieden und konditioniert wurden. An diese Röhren wurde eine Spannung angelegt und simultan Spektren des emittierten Lichtes aufgenommen. Anschließend wurde auf diese Probe ein Tropfen der Lösung mit Molekül B aufgetropft, eingetrocknet und die Untersuchung wiederholt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 3.45b dargestellt und überraschend, denn selbst die reinen, unfunktionalisierten metallischen SWNTs zeigen eine Lichtemission bei hohen Spannungen und Strömen (blaue Linien). Das Spektrum der Emission hat eine Doppelpeakstruktur mit den beiden Wellenlängen ~ 670 nm und ~ 900 nm.

EL an halbleitenden SWNTs wurde bereits mehrfach untersucht. Dabei konnten Emissionsmaxima in deren Spektrum einer Rekombination von Elektron-Lochpaaren über die ersten Interbandübergänge in der Nanoröhre zugeordnet werden [90]. Ähnliche Emissionsmaxima können auch in Fluoreszenzspektren an halbleitenden SWNTs in Lösung beobachtet und Interbandübergängen [91] bzw. exzitonischen Emissionen [92] zugeordnet werden. Aufgrund der Abhängigkeit der Subbandenergien vom Nanoröhrendurchmesser besitzen auch die Emissionswellenlängen eine Durchmesserabhängigkeit. Im Gegensatz zu den halbleitenden SWNTs ist EL an metallischen SWNTs aufgrund der fehlenden Bandlücke unerwartet. Allerdings wurde vor kurzem über eine Lichtemission von metallischen Nanoröhren bei angelegter Spannung von unterschiedlichen Arbeitsgruppen berichtet [93, 94, 95]. Die Autoren diskutieren auch hier eine strahlende Rekombination über den ersten Interbandübergang bzw. exzitonische Emission als Mechanismus.

Aufgrund der Aktualität dieses Arbeitsgebietes wurde es in unserer Arbeitsgruppe in der Diplomarbeit von Stephanie Essig bearbeitet. Sie untersuchte EL an metallischen SWNTs unterschiedlichen Durchmessers, an MWNTs, sowie an mehrlagigen Graphen-Flocken. Interessanterweise war an allen diesen Proben eine Lichtemission

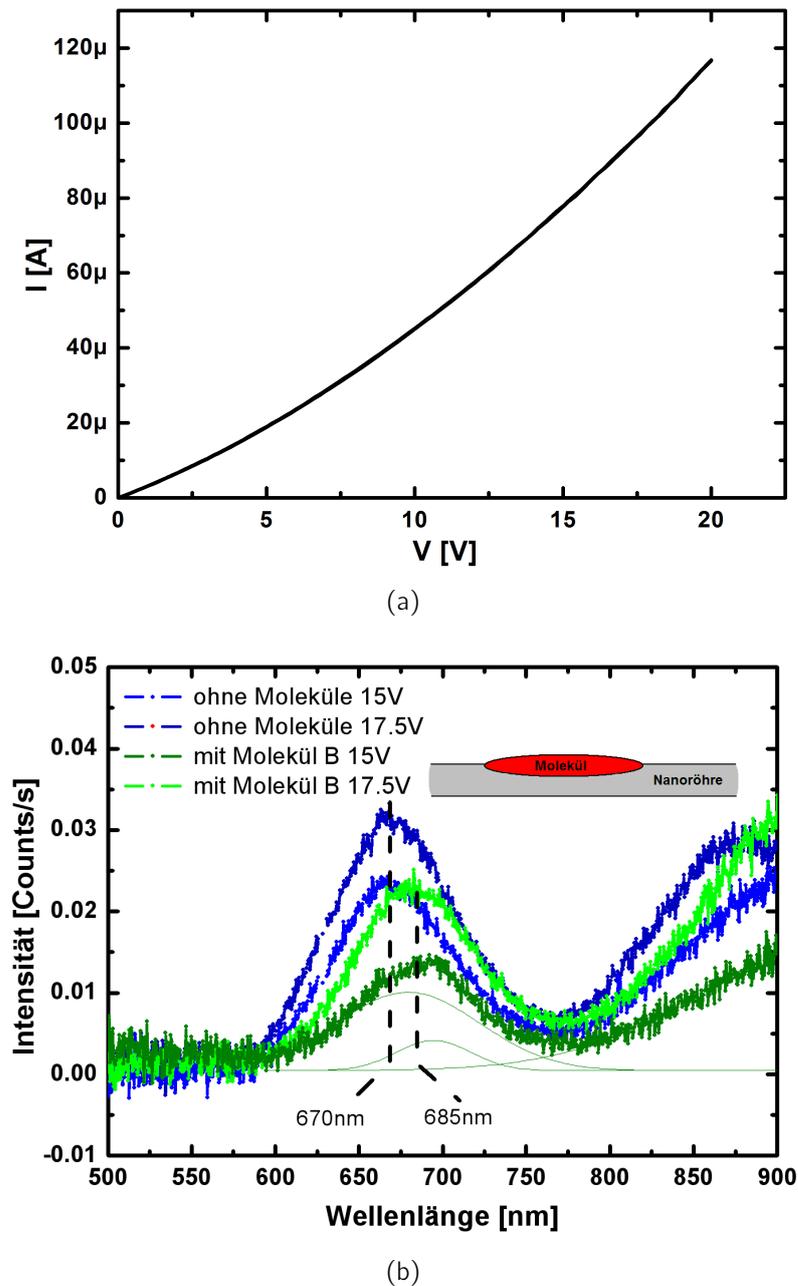


Abbildung 3.45.: a) Strom-Spannungskennlinien von metallischen SWNTs. b) Diese zeigen überraschenderweise bei hohen angelegten Spannungen und hohen Strömen eine Lichtemission mit einer Doppelpeakstruktur (blau) bei den Wellenlängen ~ 670 nm und ~ 900 nm. Nach der Funktionalisierung ihrer Seitenwände mit Molekül B ist bei kleinen Spannungen und Strömen keine Lichtemission zu detektieren. Bei hohen Spannungen und Strömen allerdings ist das Maximum bei ~ 670 nm vermutlich durch eine Molekülemission bei ~ 685 nm ins Langwellige verschoben. Diese geschieht vermutlich durch Anregung von Molekül B über das von der Nanoröhre emittierte Licht.

mit Spektren der selben Doppelpeakstruktur wie in Abbildung 3.45b zu sehen. Die Positionen der Maxima variierten dabei nicht signifikant, insbesondere erwiesen sie sich im Falle der Nanoröhren als unabhängig von deren Durchmesser, was eine Rekombination über den ersten Interbandübergang als Mechanismus ausschließt. Vielmehr scheint die Emission charakteristisch für sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff zu sein, da sie u.a. auch an Graphen auftritt. Als möglicher Mechanismus wird eine Rekombination von π^* -Zuständen am M-Punkt, die durch hohe Spannungen populiert werden, hin zum K-Punkt diskutiert [96]. Dieser Übergang ist indirekt und erfordert die Absorption oder die Emission eines Phonons, was sich in einem Doppelpeak im Spektrum bemerkbar macht. Der Leistungswirkungsgrad lag dabei bei $10^{-6} - 10^{-7}$.

Die Spektren der seitenwandfunktionalisierten SWNTs sind eine Superposition dieser Doppelpeakstruktur und dem Spektrum des Moleküls B. Neben den auch zuvor beobachteten Maxima bei ~ 670 nm und ~ 900 nm ist eine zusätzliche Emission bei ~ 685 nm zu erkennen. Damit unterscheiden sich diese Spektren qualitativ von denen der Hybridstruktur in Abbildung 3.38. Während in Kontrollexperiment II die Nanoröhre den Strom begrenzte, war bei der Hybridstruktur das Molekül stromlimitierendes Element. Die in Abbildung 3.45b dargestellten Spektren waren – im Gegensatz zu den Spektren an der Hybridstruktur – nur bei hohen Strömen zu beobachten. Ein Spektrum ähnlich dem in Abbildung 3.38, welches nur ein einzelnes Maximum aufweist, konnte in einem solchen Experiment nicht detektiert werden. Das Auftreten des Maximums bei ~ 685 nm in den Spektren der seitenwandfunktionalisierten SWNTs kann als Fluoreszenz von Molekül B aufgrund einer optischen Anregung durch die Lichtemission der Nanoröhre verstanden werden. Zur Überprüfung dieser Annahme wurden die Spektren der metallischen SWNT mit Molekülen, wie in Abbildung 3.45b gezeigt, mit drei Gaußkurven gefittet.¹⁸ Aus dem mittleren Maximum, welches der Emission von Molekül B zugeordnet werden kann, ergibt sich damit eine Lichtleistung von $\sim 10^{-18}$ W. Ordnet man die Emission der metallischen Nanoröhren den anderen beiden Maxima zu und berechnet die von ihnen emittierte Lichtleistung im Wellenlängenintervall, in dem Molekül B absorbiert (≤ 657 nm, siehe Abbildung 3.23), so ergibt sich 10^{-17} W. Die Lichtleistungskonversion von den Nanoröhren zu den Molekülen entspricht damit dem Wert 0.1, der abhängig vom Absorptionsquerschnitt des Moleküls ist. Desweiteren sei angemerkt, dass die Ausrichtung des Moleküls vor allem bei der Seitenwandfunktionalisierung nicht definiert ist, wodurch sich die Polarisation des dabei emittierten Lichtes von der der Hybridstruktur mit dem Spektrum in Abbildung 3.38 unterscheiden kann. Dies beeinflusst die detektierte Intensität aufgrund der Ausrichtung des Beugungsgitters des Spektrographen.

¹⁸Maxima bei ~ 675 nm, ~ 690 nm und ~ 950 nm.

Um eine Kontamination des optischen Kryostaten mit Molekül B auszuschließen wurde desweiteren eine UV-LED (Emissionswellenlänge 368 nm) im Kryostaten betrieben. Das spektroskopierte Licht zeigte keine Fluoreszenz. EL-Spektren von metallischen SWNT sind vergleichbar für Messungen im Kryostaten (mit Spectrosil-B-Fenster) und unter Inertgasbedingungen außerhalb des Kryostaten (ohne Spectrosil-B-Fenster). Weiterhin wurden Spektren auch an Nanoröhren auf Saphirsubstrat und mit Goldelektroden durchgeführt, auch diese waren vergleichbar, womit eine Lichtemission des Substratmaterials sowie des Elektrodenmaterials ebenfalls ausgeschlossen werden kann. Um weiterhin eine Lichtemission des Substratmaterials durch eine Injektion von Elektronen auszuschließen, wurden am Institut für Halbleiterphysik der Universität Ulm Kathodolumineszenzmessungen an Si/SiO₂-Substraten mit Elektronenenergien von 2-10 keV durchgeführt. Dabei konnte keine Lumineszenz im Wellenlängenbereich von 300-780 nm festgestellt werden.

3.8. Kontrollexperiment III: Hybridsysteme mit Molekülderivaten

Der modulare Aufbau der verwendeten Moleküle eröffnete noch eine weitere Möglichkeit für ein Kontrollexperiment. Abschnitt 3.3.3 beschreibt die Eigenschaften von Molekülderivaten – Molekül C und D – deren optische Eigenschaften sich aufgrund von unterschiedlichen Substituenten von den Eigenschaften des Moleküls B unterscheiden. Die Fluoreszenz des Chromophors in Molekül C ist stark unterdrückt (Abbildung 3.31), daher wurde es nicht für die Herstellung von Hybridsystemen verwendet. Molekül D zeigt eine Fluoreszenz in Mesitylen bei ~ 595 nm (Abbildung 3.32). Mit einem ähnlichen bathochromen Shift wie bei der Hybridstruktur mit Molekül B würde man für ein Hybridsystem mit Molekül D eine Emission bei etwa 640 nm erwarten.

Da Molekülderivat D erst gegen Ende dieser Arbeit fertiggestellt wurde, konnte nur eine kleine Reihe von Hybridsystemen hergestellt und untersucht werden. Leider war an keinen dieser Hybridstrukturen eine Lichtemission (auch nicht bei 680 nm) messbar. Bereits das EL-Signal der Hybridstruktur mit Molekül B in Abbildung 3.38 war sehr schwach. Da Molekül D in Lösung um etwa einen Faktor 2 weniger intensiv fluoresziert als Molekül B – wie Tabelle 3.5 auf Seite 68 zeigt – ist das EL-Signal der Hybridstruktur mit Molekül D vermutlich zu schwach.

Wie kann die Intensität des Signals verstärkt werden, um es detektieren zu können? Abbildung 3.46a zeigt eine Aufsicht auf eine Si₃N₄-Membran mit einem optischen Mikroskop sowie ein Schema ihres Querschnitts. Die 50 nm dicke Membran

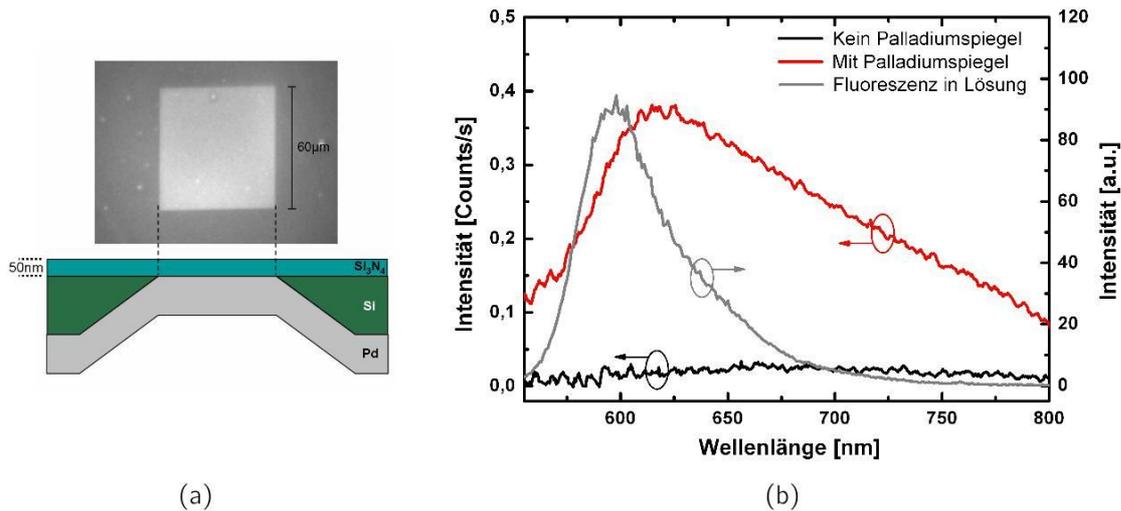


Abbildung 3.46.: Photolumineszenz von Molekül D auf einer Si_3N_4 -Membran. a) Draufsicht mit einem optischen Mikroskop auf eine Membran, sowie ein Schema ihres Querschnitts. Sie liegt auf einer Fläche von $60\ \mu\text{m} \times 60\ \mu\text{m}$ freitragend auf Silizium und ist $50\ \text{nm}$ dick. Auf eine Probe wurde auf die Rückseite ein Palladiumspiegel aufgesputtert. b) Photolumineszenz eines auf dieser Membran eingetrockneten Tropfens Molekül D Lösung mit und ohne einen Pd-Spiegel auf der Rückseite. Das Fluoreszenzspektrum in Lösung ist ebenfalls eingezeichnet.

ist auf einer Fläche von $60\ \mu\text{m} \times 60\ \mu\text{m}$ freitragend. Auf die Rückseite einer dieser Proben wurde eine etwa $100\ \text{nm}$ dicke Schicht Palladium aufgesputtert. Anschließend wurde auf beide Proben (mit und ohne Pd) ein Tropfen Lösung mit Molekül D eingetrocknet. Die Photolumineszenzspektren an beiden Proben sind in 3.46b zu sehen. Während an der Probe ohne Palladiumspiegel keine Emission detektiert werden konnte, zeigt die Probe mit Spiegel eine Emission bei etwa $620\ \text{nm}$, die von Molekül D stammt.

Warum verstärkt der Spiegel das Signal? Betrachtet man ein fluoreszierendes Molekül modellhaft als einen abstrahlenden Hertzschen Dipol, so stellt man fest, dass sich seine Abstrahlcharakteristik in der Nähe einer dielektrischen Grenzschicht von der in einem isotropen Medium unterscheidet. In den vorliegenden Fällen bildet der Übergang von Vakuum im oberen Halbraum (Brechungsindex n_1) zum Si_3N_4 oder SiO_2 im unteren Halbraum ($n_2 > n_1$) eine solche Grenzschicht. Ein Großteil der von einem Dipol abgestrahlten Leistung wird dabei stark anisotrop in das optisch dichtere Medium abgestrahlt [97]. Dieses Licht ist für den Detektor in dem optischen Messaufbau verloren. Ein Metallspiegel auf der Rückseite der Probe kann das in den unteren Halbraum abgestrahlte Licht reflektieren und damit die Menge

des detektierten Lichtes erhöhen. Eine Weiterentwicklung dieses Prinzips ist die Parabolspiegeloptik, bei der ein paraboloider Metallspiegel unterhalb der Probe das in den unteren Halbraum abgestrahlte Licht reflektiert [98, 99].

Desweiteren ist in diesem Experiment eine Oberflächenverstärkung der Lumineszenz zu erwarten, von der Abschnitt 2.2.4 auf Seite 23 berichtet. Der Molekülfilm war aufgrund der Membrandicke etwa 50 nm von der Metallschicht entfernt. In diesem Metall-Molekül-Abstand konnten Wokaun et al. [55] an anderen Farbstoffmolekülen eine Verstärkung der Fluoreszenz um den Faktor 100 im Vergleich zur Intensität auf einem inerten Substrat messen.

Hybrid-Bauelemente auf $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Pd}$ -Substraten sind somit geeignet, die Messempfindlichkeit zu erhöhen.

3.9. Zusammenfassung

Durch strominduzierte Oxidation von metallischen SWNTs in einem Hochvakuum konnten Elektroden mit einem Abstand von < 10 nm hergestellt werden. Anschließend wurden Moleküle mithilfe elektrischer Felder aus Lösung zwischen diese Elektroden abgeschieden. An den so erhaltenen Hybridsystemen wurden Transportmessungen durchgeführt. Beim dem Anlegen einer Spannung emittierte das Molekül-Nanoröhren-Hybrid Licht. Das Spektrum dieser Lichtemission besitzt ein einzelnes Maximum bei 684 nm und unterscheidet sich damit von den Photolumineszenzspektren des Moleküls in Lösung mit einem Maximum bei 638 nm. Zur Erklärung dieses Unterschieds wurde die Photolumineszenz des Moleküls auf HOPG- und SiO_2 -Oberflächen untersucht. Die Spektren zeigen dabei ein Maximum, das sowohl in der Position als auch in der Halbwertsbreite mit dem des EL-Spektrums der Hybridstruktur übereinstimmt. Daraus lässt sich schließen, dass die beobachtete Lichtemission vom Molekül in der Hybridstruktur stammt und der Ladungstransport durch das kontaktierte Molekül erfolgt.

4. Reversible Metall-Isolator-Transformation in metallischen SWNTs

In Abschnitt 3.2.4 wurde gezeigt, dass ein geätzter Graben die Position markiert, an der die SWNT durch strominduzierte Oxidation durchbrennt und eine nanoskalige Lücke entsteht. Eine weitere Idee bestand darin, ein Segment der Röhre hochohmig zu machen, damit beim Anlegen einer Spannung ein Großteil der elektrischen Leistung darin dissipiert wird und die Oxidation dort einsetzt. Vijayaraghavan et al. [100] berichteten 2005 über eine Metall-Halbleiter-Transformation in metallischen SWNTs bei Bestrahlung mit Elektronen mit einer Energie von 1 keV. In diesen Experimenten wurde die gesamte Nanoröhre inklusive ihrer Kontakte mit Elektronen bestrahlt und danach ihr Widerstand gemessen. Mit zunehmender Bestrahlungsdauer nahm der Leitwert stark ab, wie in Abbildung 4.1 zu sehen ist. Während dieser Arbeit entstand die Frage, ob dieser Effekt zum Zweck der Nanolückenherstellung genutzt werden kann, wenn die Bestrahlung lokal, an einer definierten Stelle erfolgt. Dies wurde realisiert, indem mit einem Elektronenstrahl kleinen Durchmessers und Elektronen niedriger Energie lateral über die SWNT gerastert wird. Die Illustration 4.2 sowie das REM-Bild 4.5a zeigen das Prinzip der Durchführung.

Es stellte sich heraus, dass bei lokaler Bestrahlung mit Elektronen, wie erwartet der Leitwert sank (Abschnitt 4.3.2 und 4.3.4). Beim Anlegen von hinreichend großen Spannungen (ursprünglich zum Zweck der Lückenerzeugung durch ED), stellte sich jedoch unerwartet und überraschenderweise der ursprüngliche Leitwert sprungartig wieder ein (Abschnitt 4.3.3). Dies ist ein Phänomen, das zuvor noch nicht beobachtet wurde. Obwohl diese Reversibilität die Lückenherstellung an markierter Stelle verhindert, wurde der Effekt daher etwas näher untersucht.

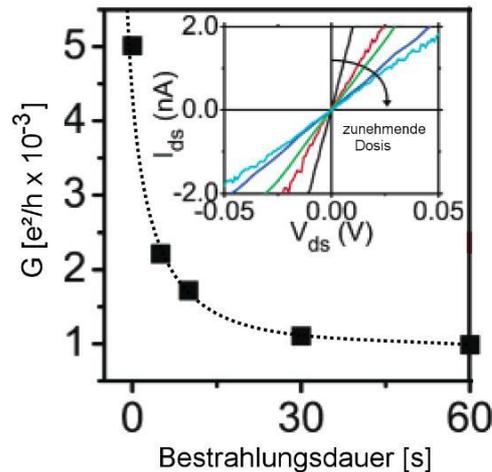


Abbildung 4.1.: „Metall-Halbleiter-Übergang“ in SWNTs induziert durch Bestrahlung mit Elektronen niedriger Energie, wie von Vijayaraghavan et al. berichtet. Die Nanoröhre wurde vollständig, inklusive ihrer Kontaktregionen bestrahlt. Strom-Spannungskennlinien bei kleinen Spannungen vor und nach den Bestrahlungen (siehe Innengrafik) zeigen, dass ihr Leitwert mit zunehmender Bestrahlungsdauer abnimmt. (Bildquelle [100], modifiziert.)

4.1. Messaufbau

Die Auswirkungen der lokalen Elektronenbestrahlung auf den Elektronentransport in metallischen SWNTs wurden in situ in einem REM *LEO 1530* untersucht (siehe Bild 4.3). Das Mikroskop wurde dazu mit einer elektrischen Vakuumdurchführung ausgerüstet, die es erlaubt, an die elektrisch kontaktierte SWNT mithilfe eines *Agilent 4155C Semiconductor Parameter Analyzer* und zweier *Keithley 6430 Sourcemeter* ein Potential zwischen Source und Drain V_{SD} und zwischen Gate und Drain V_G anzulegen (siehe Schaltbild 4.9a). Dabei befindet sich die Probe im Vakuum der Probenkammer mit etwa $3 \cdot 10^{-6}$ mbar. Das *LEO 1530* arbeitet mit Elektronenbeschleunigungsspannungen von bis zu 30 kV, in diesem Experiment wurden allerdings nur 1 kV und 10 kV mit gemessenen Strahlströmen von $I_{Strahl,1kV} = 42$ pA bzw. $I_{Strahl,10kV} = 75$ pA verwendet.

Im normalen, bildgebenden Modus rastert der Elektronenstrahl, der einen Durchmesser von etwa $d_{Strahl} \approx 2 - 3$ nm hat, über die Probe, wobei die Anzahl der Rasterpunkte über die Anzahl der Pixel im Bild gegeben ist (hier $m \times n = 1024 \times 768$). Die Fläche, die er dabei überstreicht, hängt von der verwendeten Vergrößerung V ab. Bei $V = 5000 \times$ ist sie beispielsweise $h_{5000 \times} \times b_{5000 \times} \approx 40 \mu\text{m} \times 53 \mu\text{m} \approx 2.12 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2$. Mit der Rasterzeit t_R (Zeit für ein komplettes Bild) kann die

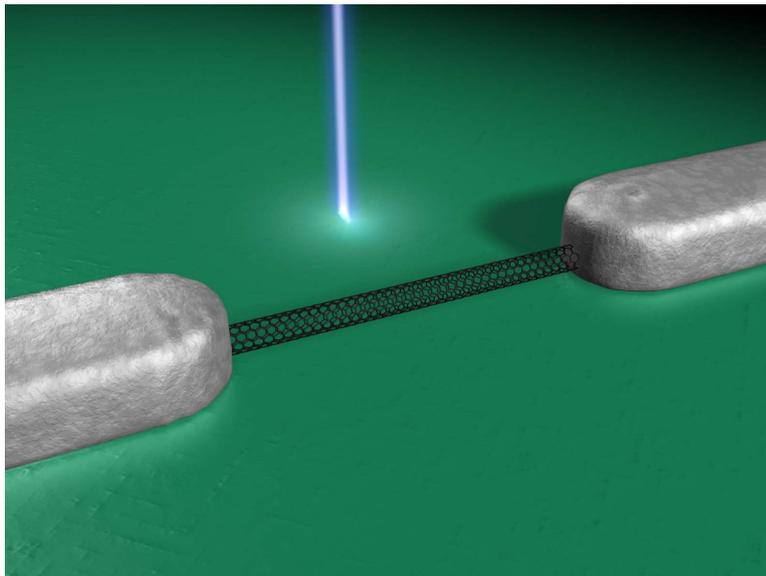


Abbildung 4.2.: Illustration eines Elektronenstrahls (blau), der einen Linienscan über eine metallische SWNT durchführt. Die SWNT (schwarz) ist über zwei Elektroden aus 50 nm dickem Palladium und einer 5 nm dicken Haftschrift Titan kontaktiert (grau), die einen Abstand von 750 nm voneinander haben. Das Experiment wurde in der Vakuumkammer ($\sim 10^{-6}$ mbar) eines REM durchgeführt, welches zu diesem Zweck mit einer elektrischen Vakuumdurchführung ausgerüstet wurde.

Flächenladungsdosis (Ladung pro Fläche) berechnet werden:

$$D = \frac{I_{\text{Strahl}} \cdot t_R}{h \cdot b} \quad (4.1)$$

Führt man Experimente mit Linienscans¹ durch, so ist die charakteristische Größe eher die Linienladungsdichte ξ (Ladung pro Rasterlänge). Mehrere Linienscans an der selben Stelle auf der Probe erhöhen die Linienladungsdichte pro Scan um

$$\Delta\xi = \frac{I_{\text{Strahl}} \cdot t_{LS}}{b} \quad (4.2)$$

Dabei ist t_{LS} die Zeit pro Linienscan, im Gegensatz zu t_R für ein komplettes Bild. Bei einer Vergrößerung von $V = 100 \text{ kx}$, einer Beschleunigungsspannung von 10 keV und $t_{LS} \approx 1.0 \pm 0.1 \text{ s}$ mit $b_{100\text{kx}} \approx 2.7 \pm 0.1 \text{ } \mu\text{m}$ und $I_{\text{Strahl},10\text{kV}} = 75 \pm 3 \text{ pA}$ ergibt sich

$$\Delta\xi_{100\text{kx},10\text{kV}} \approx 28 \pm 5 \cdot 10^{-6} \frac{\text{C}}{\text{m}} \quad (4.3)$$

¹Anzahl der Rasterpunkte entspricht der Pixelzahl $m = 1024$

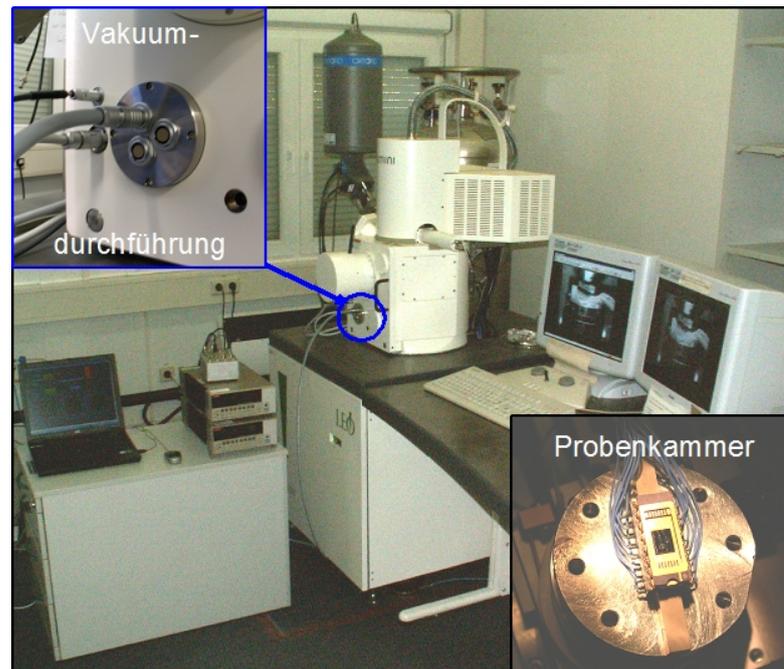


Abbildung 4.3.: Das verwendete REM wurde mit elektrischen Vakuumdurchführungen (links oben) ausgestattet, um Transportmessungen in situ durchführen zu können. Dazu wurde auch ein spezieller Probenhalter entwickelt, der die Probe in der Probenkammer elektrisch kontaktiert (rechts unten).

4.2. Probenherstellung

Die Herstellung der Proben erfolgt ohne Graben im SiO_2 , wie in Abschnitt 3.2.1 beschrieben. Elektrodenstrukturen aus Pd wurden mittels Elektronenstrahlithographie auf dotiertem Silizium ([100]-Orientierung, Bor, $\rho < 0.005 \Omega\text{cm}$) mit 800 nm dickem thermischem Oxid hergestellt. Die Substrate wurden zur besseren Handhabbarkeit in Keramikgehäuse geklebt und die Elektroden mit Aluminiumbonds elektrisch kontaktiert. Via niederfrequenter Dielektrophorese wurden anschließend, wie in [16] beschrieben, einzelne Nanoröhren aus wässriger Lösung abgeschieden. Der Aufbau der Probe ist in Abbildung 4.2 illustriert und in Bild 4.5a zu sehen.

4.3. Durchführung des Experiments

4.3.1. Konditionierung

Nach ihrer Herstellung wurden alle Proben zunächst im Vakuum des REM konditioniert. Dazu wurde eine Spannung an die SWNT angelegt und in der in Abbildung 4.4a dargestellten Art und Weise erhöht, um Leitwertänderungen in der Probe während dieses Prozesses nachzuvollziehen. Bei einer kleinen konstanten Spannung V_{low} (typischerweise 10 – 100 mV) wurde der Strom I_{low} durch die SWNT in Zeitintervallen von 2 s gemessen. Zwischen diesen Messungen wurde eine Spannung V_{high} angelegt und der Strom $I_{high}(V_{high})$ gemessen, wobei die Haltezeit vor dieser Strommessung 1 s betrug. In dieser Rechteckform wurde V_{high} schrittweise erhöht. Dieses Muster wurde gewählt, da der Leitwert einer metallischen SWNT bei hohen Spannungen u.a. von einer Stromsättigung durch Phononenstreuung beeinflusst ist, wohingegen er bei kleinen Spannungen V_{low} ein Maß für den Kontaktwiderstand der Röhre ist [10]. Wurde eine Änderung des Leitwerts bei kleinen Spannungen von mindestens einer Größenordnung gemessen, so wurde V_{high} in gleicher Weise wieder reduziert. Abbildung 4.4b zeigt ein typisches Messprotokoll von V_{high} , $I_{high}(V_{high})$ und I_{low} . Zu Beginn erwiesen sich I_{low} und $I_{high}(V_{high})$ als niedrig und blieben dies auch während des Erhöhens von V_{high} . Erreichte V_{high} Werte von typischerweise $\sim 10 - 20$ V, war ein abrupter Anstieg von I_{low} zu beobachten. Dieser niederohmige Zustand blieb stabil, auch wenn V_{high} auf Null reduziert wurde. Die zugehörige $I_{high}(V_{high})$ Strom-Spannungskennlinie ist in Abbildung 4.7b auf Seite 102 aufgetragen. Proben in diesem niederohmigen Zustand zeigen bei kleinen Spannungen lineare Kennlinien mit Leitwerten der Größenordnung $G_0/10$. Diese Werte stimmen sehr gut mit maximalen Leitwerten von metallischen SWNTs mit 1 nm Durchmesser überein, die mit Pd kontaktiert wurden [101]. Die meisten Proben zeigen auch den für metallische SWNTs typischen Ansatz von Stromsättigung bei höheren Spannungen [10].

Der Grund für das Absinken des Widerstandes beim Konditionierungsprozess ist unklar, könnte jedoch damit zusammenhängen, dass Nanoröhren in Dispersionen zum Zwecke der Vereinzelung von Seife umgeben sind, die nach der Abscheidung teilweise adsorbiert bleibt. Diese Moleküle könnten sowohl die elektronischen Eigenschaften der SWNT modifizieren, als auch deren Kontakt zu den Metallelektroden verschlechtern. Bei hohen Strömen und den dabei auftretenden Temperaturen können sie desorbiert werden². Desweiteren könnte sich die Kontaktfläche zwischen

²Aus Seifendispersionen abgeschiedene SWNT-Bündel zeigen in TEM-Aufnahmen nach einem Temperschritt einen geringeren Röhren-Röhren Abstand als zuvor [102], mutmaßlich durch die Desorption der Seife.

der Nanoröhre und den Metallelektroden durch das Konditionieren vergrößern. Die Form der Elektroden könnte in Analogie zu halbleitenden SWNTs, bei denen spitze, nadelförmige Kontakte eine ideale Geometrie darstellen [103], ebenfalls eine Rolle spielen. In der Tat konnten in dieser Arbeit an einer Probe nach dem Aufprägen eines hohen Stromes modifizierte, spitze, nadelförmige Pd-Metallelektroden beobachtet werden. Weiterhin könnte es durch strominduziertes Aufheizen zum „Ausheilen“ von Defekten im Kohlenstoffgerüst der Nanoröhre (z.B. Leerstellen, Versetzungen, Stone-Wales-Defekte etc.) führen [104, 105].

4.3.2. Linienscans auf Siliziumsubstraten

Die Fokussierung des Elektronenstrahls sowie die Korrektur seines Astigmatismus wurde vor dem Experiment auf den Pd-Elektroden, mehrere μm von der SWNT und ihren Kontakten entfernt, durchgeführt, um eine unerwünschte Bestrahlung der konditionierten Röhre zu vermeiden. Aus dem selben Grund wurden REM-Bilder der Probe, wie in Abbildung 4.5a, erst unmittelbar nach dem Experiment aufgenommen. Das präzise Ausrichten der Probe im Strahlengang des REM wurde mit einem einzelnen Flächenscan bei schneller Scanrate und geringer Vergrößerung V überprüft, bei dem die Flächenladungsdosis unter $2 \frac{\mu\text{C}}{\text{cm}^2}$ blieb. Nach diesen Vorbereitungen wurden mit dem Elektronenstrahl mehrere Linienscans über der selben Stelle der konditionierten metallischen SWNT vollführt, wie in Abbildung 4.5a durch eine gestrichelte Linie angedeutet. Die Strom-Spannungskennlinie der SWNT bei niedrigen Spannungen ($\leq 100 \text{ mV}$), vor und nach jedem dieser Scans ist in Abbildung 4.5b zu sehen, welche verdeutlicht, dass der Leitwert mit jedem Linienscan sukzessive abnimmt. Aufgetragen über der Gesamtliniendosis ξ (siehe Diagramm 4.6) zeigt der Leitwert bei kleinen Spannungen $G_{low-bias}$ einen exponentiellen Abfall

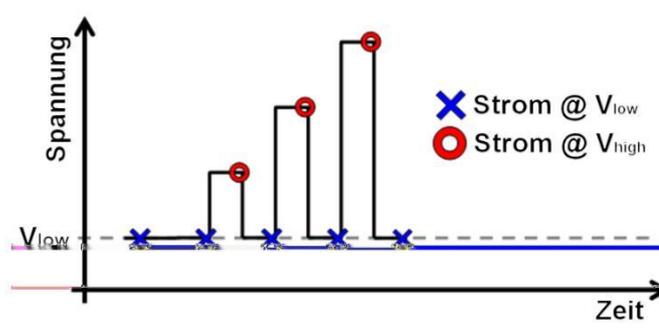
$$G_{low-bias} \propto \exp\left(-\frac{\xi}{\xi_0}\right) \quad (4.4)$$

mit der charakteristischen Liniendosis $\xi_0 \approx 75 \cdot 10^{-6} \frac{\text{C}}{\text{m}}$.³ Dieses Verhalten wird in der logarithmischen Auftragung von Abbildung 4.6b noch deutlicher, welche be-

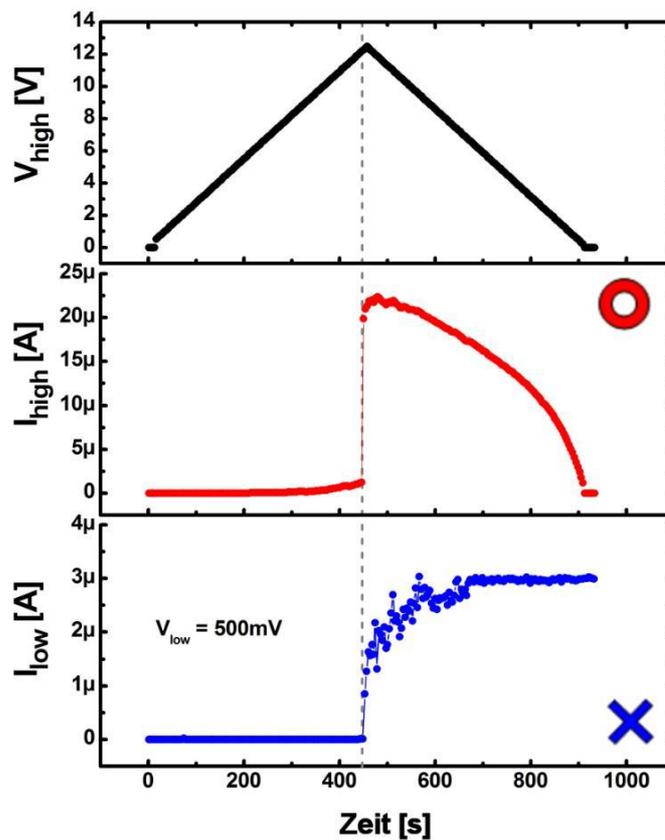
³Anmerkung: Die Flächendosis, die bei dem anfänglichen Ausrichten der Probe im Elektronenstrahl auftritt ($V = 5000 \times$, $I_{10kV} = 75 \text{ pA}$, $t_R = 330 \text{ ms}$, $h_{5000\times} = 40 \mu\text{m}$, $b_{5000\times} = 53 \mu\text{m}$), ist $D \approx \frac{75 \text{ pA} \cdot 330 \text{ ms}}{40 \mu\text{m} \cdot 53 \mu\text{m}} \approx 1.2 \cdot 10^{-6} \frac{\text{C}}{\text{cm}^2}$ (siehe Gleichung 4.1). Ihr Liniendosisäquivalent lässt sich näherungsweise über

$$\xi = D \cdot \frac{h_{5000\times}}{n}$$

berechnen, wobei $n = 768$ die Anzahl der horizontalen Rasterlinien (Anzahl Pixel) ist. Sie ergibt sich zu $6 \cdot 10^{-10} \frac{\text{C}}{\text{m}}$, ist damit um mehrere Größenordnungen kleiner als ξ_0 und daher vernachlässigbar.



(a)



(b)

Abbildung 4.4.: b) Messprotokoll des Stromes I_{high} , gemessen bei der Spannung V_{high} und des Stromes I_{low} , gemessen bei der konstanten Spannung V_{low} während des Konditionierungsprozesses. Die Spannung wurde in einer Rechteckform mit einer Periodendauer von 2 s angelegt, welche zwischen der konstanten Spannung V_{low} und der zunehmenden Spannung V_{high} hin und her schaltete, wie in a) skizziert. Die zugehörigen Strommessungen sind durch Symbol und Farbe zu unterscheiden. Bei $t = 440$ s und $V_{high} = 12$ V steigen I_{low} und I_{high} sprunghaft an, woraufhin V_{high} wieder zurück auf Null gefahren wurde. Der Strom I_{low} bleibt dann konstant.

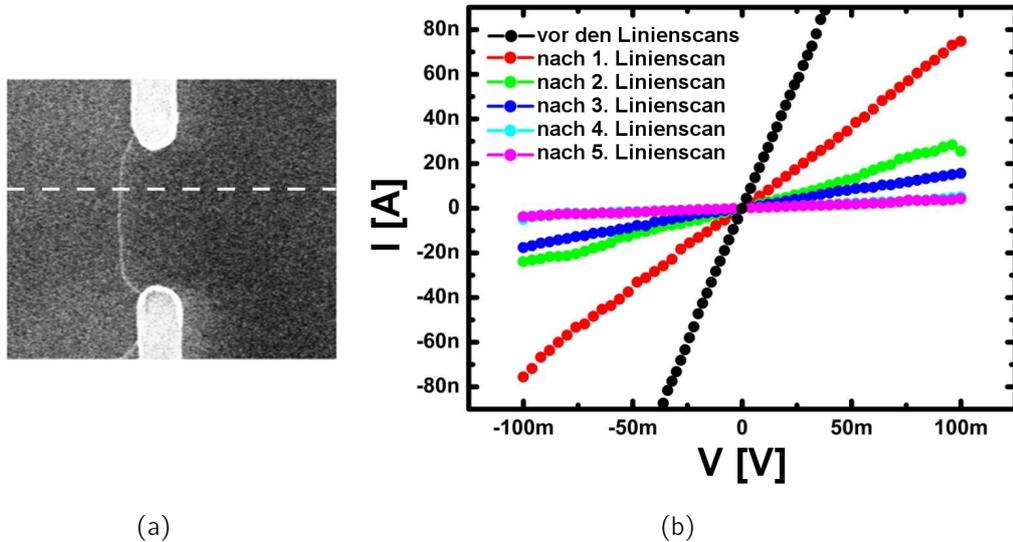
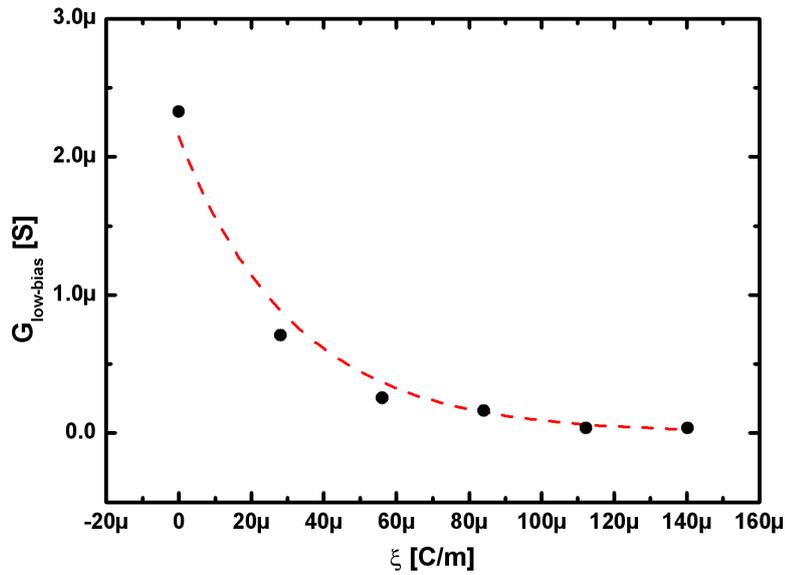


Abbildung 4.5.: a) REM Bild einer typischen Probe mit einer durch Pd-Elektroden kontaktierten, metallischen SWNT. Das Bild wurde nach dem Experiment aufgenommen, um eine ungewünschte Bestrahlung mit Elektronen zu vermeiden. Die gestrichelte Linie deutet Richtung und Position der Linienscans an. b) Die Strom-Spannungskennlinie zeigt bei kleinen Spannungen ($\leq 100\text{ mV}$) vor und nach jedem Linienscan ein sukzessives Abnehmen des Leitwerts.

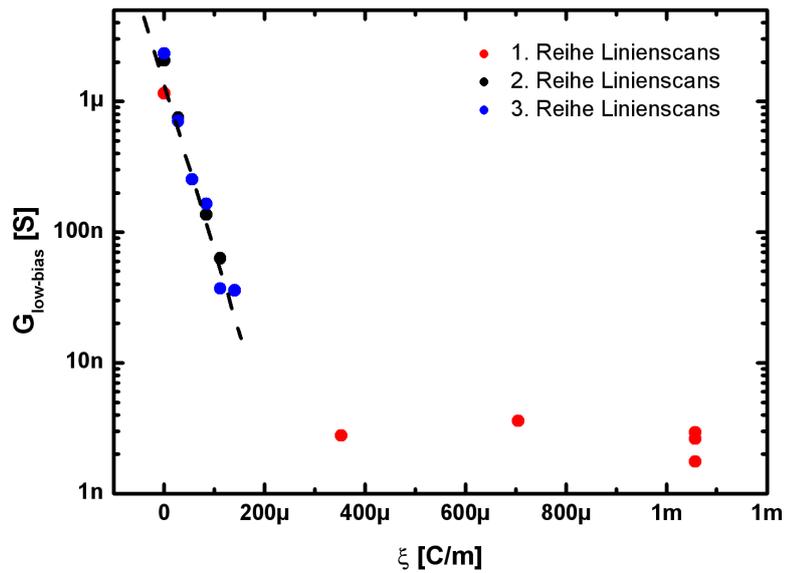
legt, dass bei einer Elektronenbestrahlung mit $\sim 300 \frac{\mu\text{C}}{\text{m}}$ die SWNT von ihrem metallischen Zustand in einen isolierenden Zustand übergeht, bei dem $G_{low-bias}$ um ungefähr drei Größenordnungen reduziert ist.

4.3.3. Reversibilität

Wie sich herausstellte, ist die Transformation vom metallischen Zustand in den isolierenden Zustand reversibel. Die Transporteigenschaften im metallischen Zustand lassen sich durch ein ähnliches Verfahren, wie das des Konditionierens (Abschnitt 3.2.2 auf Seite 41) wieder herstellen. In Bild 4.7a sind die Ströme $I_{high}(V_{high})$ sowie I_{low} bei zunehmender Spannung V_{high} aufgetragen. Bei einer hohen Spannung V_{high} (typischerweise $\sim 10\text{ V}$) steigt der Leitwert I_{low}/V_{low} sprunghaft auf einen Wert an, der nahezu identisch zu dem nach dem Konditionieren ist. Dieser Zustand bleibt stabil, auch wenn man die Spannung V_{high} zurück auf Null fährt. Die Strom-Spannungskennlinie $I_{high}(V_{high})$ ist in Abbildung 4.7b zusammen mit den entsprechenden Werten des Konditionierens aufgetragen und verdeutlicht, dass der metallische Zustand wieder hergestellt wurde. Dieses Ergebnis ist typisch und konnte mehrfach reproduziert werden (siehe Anhang E.1.1). Die Reversibilität sowie die

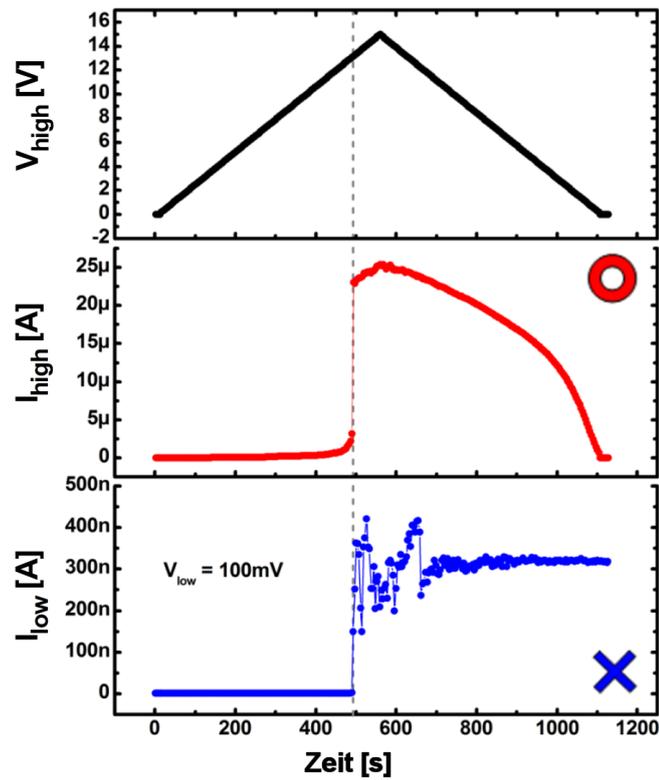


(a)

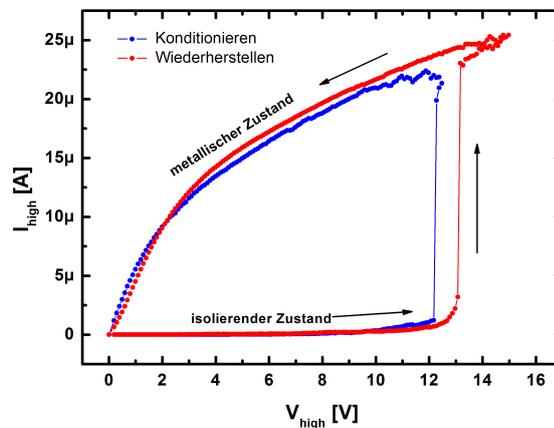


(b)

Abbildung 4.6.: a) Leitwert bei kleinen Spannungen (≤ 100 mV) über der Gesamtlindosis ξ . Mit jedem Linienscan nimmt ξ um $\Delta\xi$ zu und $G_{low-bias}$ exponentiell ab. Fit $G_{low-bias} \propto \exp(-\xi/\xi_0)$ mit $\xi_0 \approx 75 \cdot 10^{-6}$ C/m. b) Halblogarithmische Darstellung mit Werten aus zwei weiteren Linienscanexperimenten an der selben Probe. Nach jeder dieser Reihe von Linienscans wurde der metallische Zustand wieder hergestellt. In der Grafik fallen die Daten auf eine Linie, was zum einen die Reversibilität der Transformation, zum anderen auch die Reproduzierbarkeit des Effektes an der selben Probe zeigt.



(a)



(b)

Abbildung 4.7.: a) Messprotokoll einer Prozedur zur Wiederherstellung des metallischen Zustandes in Analogie zu der Prozedur während des Konditionierens in Abbildung 4.4. Nach dem Bestrahlen mit Elektronen ist die Probe hochohmig. Bei $t = 500$ s und $V_{high} = 12$ V wird der konditionierte, metallische Zustand wieder hergestellt. b) Vergleich zwischen der Kennlinie $I_{high}(V_{high})$, welche während des Konditionierens und während des Wiederherstellungsprozesses gemessen wurde. Er zeigt die Reversibilität der vom Elektronenstrahl induzierten Transformation. Die Pfeile illustrieren die Sweeprichtung während der Prozedur. Im metallischen Zustand sind die Kennlinien bei kleinen Spannungen linear und zeigen den Ansatz einer Stromsättigung bei hohen Spannungen.

Reproduzierbarkeit ist auch Abbildung 4.6b zu entnehmen. Darin sind die Daten von drei Linienscanexperimenten an der selben Probe zusammengestellt (nach jeder Reihe von Linienscans wurde anschließend der metallische Zustand wieder hergestellt), die alle auf die selbe Linie fallen.

4.3.4. Punktbestrahlung

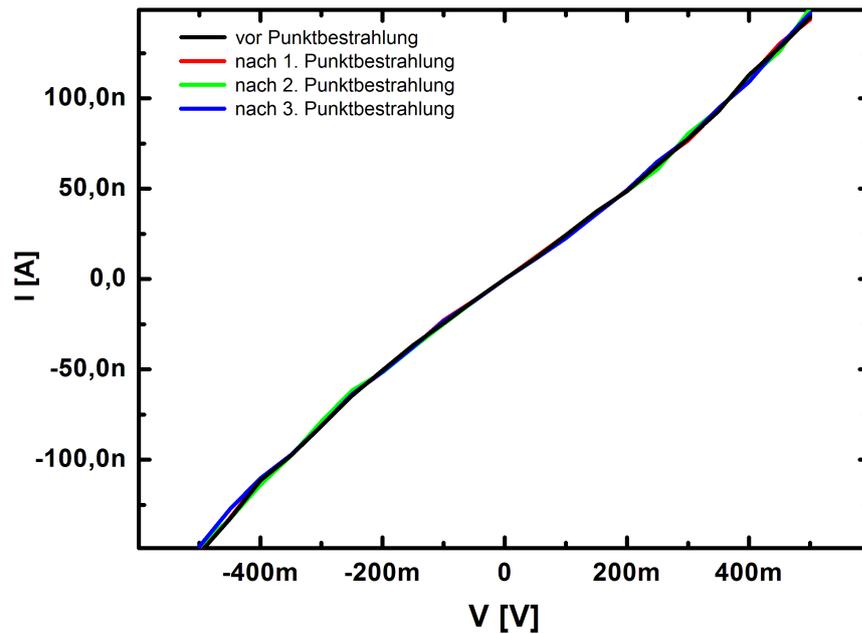
Während der Linienscanexperimente stellte sich heraus, dass eine Leitwertänderung der SWNT bei Elektronenbestrahlung auch dann zu beobachten war, wenn der Elektronenstrahl nicht direkt auf die Röhre trifft. Um dieser Beobachtung weiter nachzugehen, wurden nacheinander mehrere, einzelne Punktbestrahlungen (Spots) in verschiedenen Entfernungen von der Nanoröhre durchgeführt. Hierzu wurde eine niedrige Beschleunigungsspannung des Elektronenstrahls gewählt, um das Wechselwirkungsvolumen des Strahls in der Probe klein zu halten.

Mit der Beschleunigungsspannung variiert nicht nur die kinetische Energie der Primärelektronen (PE), sondern auch ihre Eindringtiefe sowie die Größe der Austrittsfläche der Rückstreuielektronen (RE) und Sekundärelektronen (SE) auf der Oberfläche der Probe. Monte-Carlo-Simulationen zeigen (siehe Anhang E.2), dass bei Primärelektronenenergien von 1 keV, 5 keV oder 10 keV der Großteil der RE, die es schaffen wieder an die Probenoberfläche zu gelangen, innerhalb einer Kreisfläche von respektive 30 nm, 385 nm oder 1300 nm um den Eintrittspunkt austreten. Diese Betrachtung schließt die SE (mit Energien von $E_{SE} \leq 50$ eV) nicht mit ein. Allerdings treten die direkt vom Primärstrahl erzeugten SE1 in unmittelbarer Umgebung⁴ um den Eintrittspunkt des Primärstrahles wieder aus. Die Austrittsfläche der SE2, welche durch die RE erzeugt werden, ist näherungsweise die selbe, wie die der RE [106]. Damit ist der bestrahlte Bereich bei 1 kV Beschleunigungsspannung aufgrund der geringen räumlichen Ausdehnung des Elektronenwechselwirkungsvolumens räumlich sehr begrenzt.

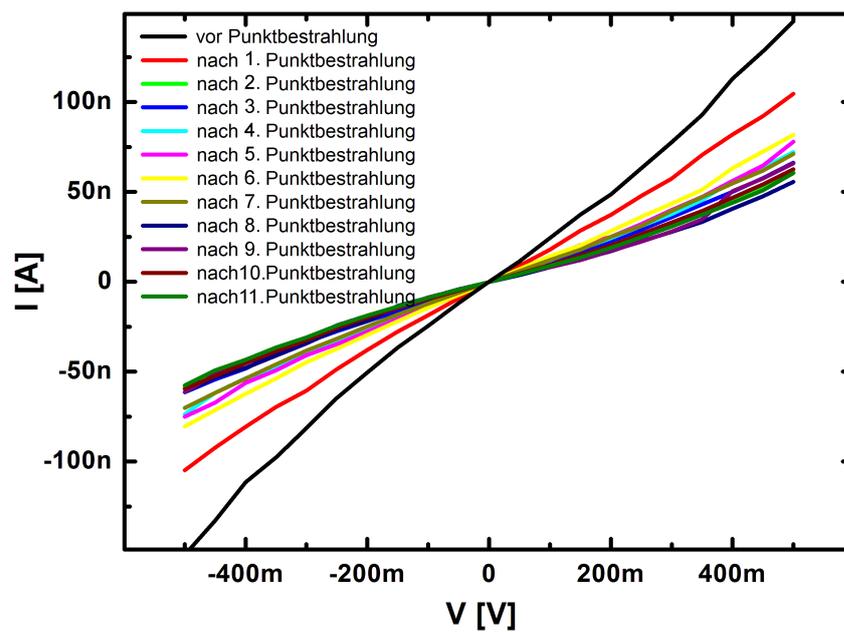
Die Abbildungen 4.8a und b zeigen Strom-Spannungskennlinien einer metallischen SWNT vor und nach einzelnen Punktbestrahlungen, ca. 400 nm bzw. 100 nm lateral von der Röhre entfernt.⁵ Die Punktbestrahlung dauerte $t_P = 126$ μ s bei einem gemessenen Strahlstrom von $I_{Strahl,1kV} \approx 42$ pA. Die pro Spot deponierte Ladung ist damit $Q_{P,1kV} = I_{Strahl,1kV} \cdot t_P \approx 5 \cdot 10^{-15}$ C. Während keine Auswirkung auf den Leitwert im ersten Fall zu sehen waren, sank er im letzteren deutlich und ähnlich dem Linienscan-Experiment sukzessive ab, obwohl die Nanoröhre nicht von PE und wahrscheinlich auch nicht von RE und SE getroffen wurde.

⁴Der Durchmesser ihrer Austrittsfläche kann mit $\sqrt{d_{Strahl}^2 + \lambda_D^2}$ abgeschätzt werden [106]. Dabei ist der Strahlstrom $d_{Strahl} \approx 2 - 3$ nm und die mittlere Austrittstiefe λ wenige nm.

⁵Bei einer Entfernung von 30 nm wurde die gleiche Beobachtung wie bei 100 nm gemacht.



(a)



(b)

Abbildung 4.8.: IVs vor und nach Punktbestrahlungen in a) 400 nm bzw. b) 100 nm lateralem Abstand zur Nanoröhre in Analogie zu den Linienscans in Abbildung 4.5b. Im Gegensatz zu den Linienscanexperimenten wird hierbei die SWNT nicht direkt von dem Primärstrahl getroffen. Während im ersten Fall keine Änderung des Leitwerts auftritt, nimmt er im letzteren sukzessive ab.

Auch diese Übergänge waren reversibel. Analog zu 4.3.3 konnte der metallische Zustand wieder vollständig hergestellt werden.

4.4. Diskussion des Transformationsmechanismus

In den folgenden Abschnitten werden Mechanismen diskutiert, die den beobachteten Effekt der Leitwertunterdrückung erklären können.

4.4.1. Erzeugung von strukturellen Defekten im Kohlenstoffnetzwerk

Durch den Beschuss von Graphen oder SWNTs mit Elektronen können Kohlenstoffatome aus dem stabilen σ -Bindungsnetzwerk herausgelöst und somit strukturelle Defekte erzeugt werden. Dieser „Knock-On Damage“ geschieht erst ab einer Schwellenenergie der Elektronen von ca. 86 keV und ist somit im Transmissionselektronenmikroskop (TEM) (typische Beschleunigungsspannungen zwischen 100 kV und 400 kV) zu beobachten [107]. Die Energie zum Auslösen von Kohlenstoffatomen an Rändern von bereits bestehenden strukturellen Defekten (z.B. Pentagon-Heptagon Defekt, Loch in der Röhrenwand etc.) liegt ebenfalls über 10 keV, wie Rechnungen belegen [108]. Die Energie der PE in diesen Experimenten ist ≤ 10 keV und liegt damit unter der Aktivierungsenergie eines strukturellen Defekts.

Weiterhin tritt die Transformation vom metallischen in den isolierenden Zustand auch bei Punktbestrahlung neben die SWNT auf (Abschnitt 4.3.4). Die Röhre wird dabei definitiv nicht von PE mit 1 keV, höchstens aber von RE oder SE noch viel niedrigerer Energie ($E_{SE} \leq 50$ eV [106]) direkt getroffen.

Auch aktuelle Beobachtungen an dünnen Membranen durch Felix Haas in unserer Arbeitsgruppe schließen PE als eine Ursache aus und zeigen, dass die Linienladungsdichte, um eine Transformation hervorzurufen, substratabhängig ist.

Desweiteren erklärt dieser Mechanismus nicht die Reversibilität und hohe Reproduzierbarkeit der Leitwertsänderungen [109, 110] und kann in diesem Fall ausgeschlossen werden.

4.4.2. Moleküladsorption und Modifikation der Kontaktregion

Adsorption und Desorption von Molekülen an der SWNT-Wand kann deren Leitwert ändern [111]. Auch im Hochvakuum des REMs und nach dem durchgeführten Konditionierungsprozess können sich auf der Probenoberfläche Adsorbate befinden. Falls ausreichend Aktivierungsenergie zur Verfügung steht, können diese mit der

Nanoröhre reagieren. Da Übergänge aber auch bei Punktbestrahlungen mit 1 kV Beschleunigungsspannung im Abstand von 100 nm zur Röhre auftreten, bei denen die SWNTs nicht direkt von Elektronen getroffen wird, ist dies unwahrscheinlich. Weiterhin kann dieser Mechanismus die Höhe der Leitwertänderung nicht erklären [112].

Auch eine Veränderung der Schottky-Barriere an den Kontakten der SWNT zu den Metallelektroden oder eine Veränderung der Kontaktfläche als Ursache kann ausgeschlossen werden, da in diesem Experiment die Bestrahlung fern von den Kontakten stattfindet.

4.4.3. Graphitisierung und Amorphisierung des Kohlenstoffgerüsts

Kohlenstoffallotrope wie Graphen oder Nanoröhren zeigen aufgrund der π -Bindungen durch die sp^2 -Hybridisierung eine hohe Leitfähigkeit [11]. Diamantartiger oder amorpher Kohlenstoff hingegen [113] bestehen zum Großteil aus sp^3 -Kohlenstoff und haben einen hohen spezifischen Widerstand. Kreupl et al. [114] berichteten Ende 2008 über Leitwertänderungen in graphen- und diamantartigem Kohlenstoff, welche durch Spannungspulse hervorgerufen werden. Nach Spannungspulsen mit Pulsdauern von einigen 10 ns wurden die untersuchten Proben niederohmig, nach kürzeren Pulsen (Größenordnung 1 ns) zeigten sie erneut einen hohen Widerstand. Kreupl et al. erklären diesen Effekt durch strukturelle Übergänge von sp^3 - zu sp^2 -Kohlenstoff und umgekehrt. In sp^3 -reichen Materialien könnte ein hoher Strom ausreichend hohe Temperaturen erzeugen, um strukturelle Modifikationen, wie einen Übergang zur sp^2 -Konfiguration zu induzieren und so in einen niederohmigen Zustand zu schalten. Das Anlegen eines sehr kurzen Pulses (kurz genug, um ein Aufheizen und damit ein Graphitisieren zu vermeiden) erzeugt amorphe sp^3 -Kohlenstoffanteile. Ob Rehybridisierung hier eine Rolle spielt, könnte mittels Nahfeld-Raman-spektroskopie am bestrahlten SWNT-Segment beantwortet werden.

4.4.4. Ladungsträgerimplantation in das Siliziumoxid

Sehr wahrscheinlich spielt Ladungsimplantation eine entscheidende Rolle bei der beobachteten Metall-Isolator-Transformation, wie durch Vijayaraghavan et al. [100] angeführt. Während eines Linienscans oder einer Punktbestrahlung (Spot) dringen die PE des Strahls nach ihrem Auftreffen auf das SiO_2 , abhängig von der Beschleunigungsspannung, mehrere 10 nm bis mehrere 100 nm ein (siehe Abschnitt E.2). Ein Teil dieser PE sowie der entstehenden RE und SE, bleibt während der Diffusion durch das isolierende Oxid in Defektzuständen stecken (siehe Abbildung 4.9a). Außerdem kann sich das Substrat durch das Wiederaustrreten von SE aus

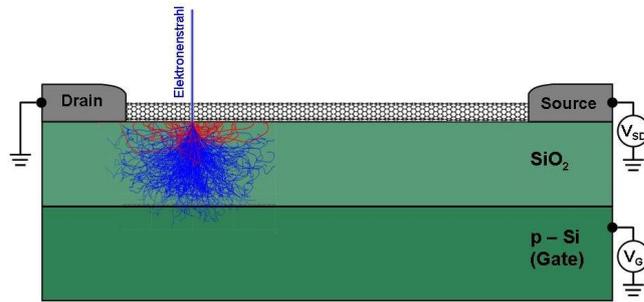
der Oberfläche auch lokal positiv aufladen⁶. Die elektrischen Felder der lokalisierten Elektronen können eine Bandlücke in der Zustandsdichte der Nanoröhre erzeugen, die Ladungsdichteschwankungen können Unordnung erzeugen und im Extremfall Anderson-Lokalisierung hervorrufen, in Analogie zu Bestrahlungsexperimenten mit Argonionen [115, 109]. In beiden Fällen kann die Reversibilität der Transformation durch eine Umordnung der Ladungsverteilung bei hohen V_{SD} erklärt werden. Bild 4.9b ist das Ergebnis einer 3D Finite-Elemente-Simulation mit der Software *FlexPDE* [65], die den Absolutwert des elektrischen Feldes um eine metallische SWNT angibt, welche auf Silizium mit 800 nm dickem Oxid platziert ist und an der +10 V in Bezug auf die Gateelektrode anliegt. Die Graphik zeigt einen Querschnitt durch die Nanoröhre (orthogonal zu ihrer Achse) sowie durch das Oxid ($\epsilon = 5\epsilon_0$). Die Gateelektrode auf der Unterseite des Oxids ist geerdet. Wie man erkennt, kann das elektrische Feld um die Röhre Werte von über $10^8 \frac{V}{m}$ erreichen, der Durchbruchfeldstärke von SiO_2 [116]. Dabei können die in den Defektzuständen festsitzenden Ladungsträger in der Umgebung der SWNT lawinenartig gelöst und der ursprüngliche niederohmige Zustand der Nanoröhre wieder hergestellt werden.

Die Beschleunigungsspannung der Elektronen im REM beeinflusst ihre Eindringtiefe und damit den Abstand zur SWNT, bei dem sie steckenbleiben. Desweiteren hängt die Menge der RE und SE, die die Oberfläche wieder verlassen, von ihr ab. Die lokale Aufladung des Substrates in Oberflächennähe ist daher bei geringeren Elektronenenergien stärker, und ein größerer Effekt auf die metallische SWNT ist im Rahmen dieses Modells (im Gegensatz zu den vorigen Modellen) zu erwarten. Dies ist konsistent mit Beobachtungen von Suzuki et al. [109]. Sie berichten von „Schäden“ an SWNTs bei Elektronenbestrahlung mit Energien von bis zu 25 keV. Bei Beschleunigungsspannungen von 1 kV sind die Auswirkungen am intensivsten.

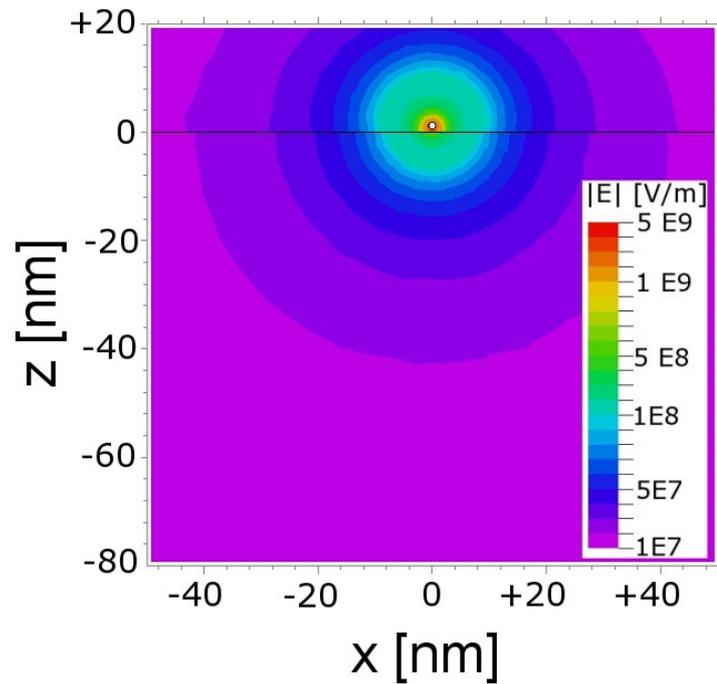
Der Elektronentransport durch MWNT scheint von der Bestrahlung ihrer Seitenwände mit Elektronen der Energie 20 keV unbeeinflusst zu sein [117]. Dies kann durch Abschirmung des elektrischen Feldes durch die äußeren Schalen erklärt werden.

Auch die Messergebnisse an den Si_3N_4 -Membranen sind mit diesem Modell nachvollziehbar, skaliert doch die implantierte Ladung mit der Substratdicke und erfordert bei dünneren Substraten höhere Dosen.

⁶Möglich bei hoher Sekundärelektronenausbeute, siehe[106]



(a)



(b)

Abbildung 4.9.: a) Schematische Darstellung einer SWNT-Probe im Querschnitt. Neben den elektrischen Anschlüssen sind die Ladungsträger angedeutet, die lokal im SiO_2 steckenbleiben und eine Störung des elektronischen Systems in dem darüberliegenden Nanoröhrensegment hervorrufen. b) 3D Finite Elemente Simulation des elektrischen Feldes in der Umgebung einer metallischen Nanoröhre. Das Bild zeigt einen Querschnitt durch die Röhre (Röhrenachse in y-Richtung, $0 < z < 10$ nm) und das isolierende SiO_2 (-800 nm $< z < 0$ nm) auf dem sie liegt. Bei den Rechnungen wurde ein SWNT-Potential von +10 V bezüglich der geerdeten Gateelektrode bei $z = -800$ nm angenommen. Unmittelbar unterhalb der Röhre erreicht der Absolutwert des Feldes Werte von über $10^8 \frac{\text{V}}{\text{m}}$, dem Durchbruchfeld von SiO_2 , welches ausreicht, um feststeckende Ladungsträger loszulösen.

4.5. Diskussion des Transportmechanismus im isolierenden Zustand

4.5.1. Gateabhängigkeit

Bild 4.10a zeigt den Leitwert G einer typischen metallischen SWNT-Probe in Abhängigkeit der Gatespannung V_G nach verschiedenen Prozessschritten des Linien-scanexperiments. Nach dem Konditionieren der Nanoröhre (Abschnitt 3.2.2), bzw. nach dem Wiederherstellen des metallischen Zustands im Anschluss an die Bestrahlung der Probe, befindet sich die SWNT in ihrem metallischen Zustand. Dort zeigt ihr Leitwert eine geringe Abhängigkeit von V_G ($\Delta G \approx 500$ nS) mit einem kleinem Dip bei $V_G = 0$, der charakteristisch für metallische SWNTs mit einer kleinen Bandlücke zweiter Ordnung ist (quasimetallische Röhren, siehe Abschnitt 2.1.2 auf Seite 10). Nach der Bestrahlung mit Elektronen befindet sich die SWNT in ihrem isolierenden Zustand und G ist um 1-3 Größenordnungen (je nach V_{SD} , siehe Abbildung 4.10b) kleiner. Auch hier zeigt G eine geringe Abhängigkeit von V_G . Er variiert in gemessenen Gatespannungsbereich um $\Delta G \approx 50$ nS. Die relative Änderung, also $\Delta G^{rel} = \frac{\Delta G}{G}$ ist in beiden Zuständen vergleichbar.

4.5.2. Strom-Spannungskennlinien

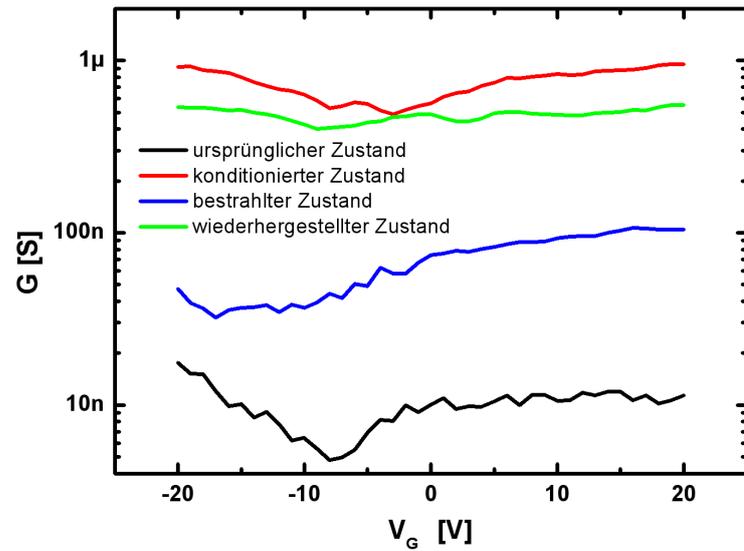
In Abbildung 4.10b ist der natürliche Logarithmus von I_{high}/V_{high} über V_{high} der Strom-Spannungskennlinie $I_{high}(V_{high})$ aus Abbildung 4.7b dargestellt. Dies erlaubt eine genauere Betrachtung des isolierenden Zustands. Vor der Transformation in den metallischen Zustand bei ~ 12 V ist dieser Zustand stabil und die Kennlinie reproduzierbar (I_{low} bleibt in diesem Regime konstant). Sie folgt dort der Abhängigkeit

$$I_{high} \propto V_{high} \cdot \exp\left(\frac{V_{high}}{\Phi}\right) \quad (4.5)$$

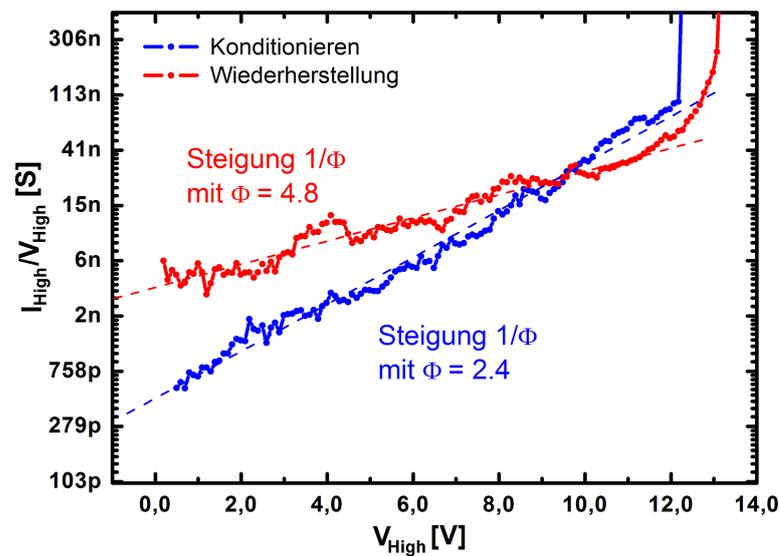
mit $\Phi \approx 4.8$ V. Diese Strom-Spannungskennlinien spiegeln Kennlinien von aktiviertem Hopping bei großen Spannungen und bei höheren Temperaturen wider, wie sie auch in amorphen Halbleitern auftreten [118, 119, 120]:

$$I \propto V \cdot \exp\left(\frac{e \cdot V \cdot l_H/l_l}{k_B T}\right) \quad (4.6)$$

Hierin sind e , k_B , l_H respektive die Elektronenladung, die Boltzmann-Konstante und die temperaturabhängige Hoppinglänge. l_l stellt in diesem Fall die Länge des hochohmigen Nanoröhrensegmentes dar. Vergleicht man diese Gleichung mit Gleichung



(a)



(b)

Abbildung 4.10.: a) Leitwert G über der angelegten Gatespannung V_G , gemessen an einer metallischen SWNT nach verschiedenen Prozessschritten des Linienscanexperiments. Die Abhängigkeit von V_G ist im metallischen Zustand, in dem sich die SWNT nach dem Konditionieren und nach dem Wiederherstellungsverfahren befindet, gering. Im isolierenden Zustand, nach lokaler Bestrahlung mit Elektronen, ist G um 2 Größenordnungen reduziert. Seine relative Änderung ist dennoch ähnlich. b) Natürlicher Logarithmus von $I_{\text{High}}/V_{\text{High}}$ über V_{High} der Daten aus Abbildung 4.7b im isolierenden Bereich. Durch lineare Regression wird der Faktor Φ in Gleichung (4.5) zu $\Phi \approx 4.8$ vor dem Wiederherstellen bzw. zu $\Phi \approx 2.4$ vor dem Konditionieren bestimmt.

(4.5), bei $k_B T = 300$ K, so ergibt sich

$$l_H \approx \frac{1}{100} \cdot l_l \quad (4.7)$$

Schätzt man die Länge des hochohmigen Nanoröhrensegments mit $l_l \approx 10\text{--}100$ nm ab, so liegt l_H im Bereich $\sim 0.1\text{--}1$ nm.

Interessanterweise zeigt die unbestrahlte, metallische Nanoröhre vor ihrer Konditionierung ein ähnliches isolierendes Verhalten mit einem Parameter $\Phi \approx 2.4$, obwohl die beiden isolierenden Zustände mikroskopisch verschieden sind. Schätzt man l_l in diesem Fall über die Länge der Nanoröhre mit 800 nm ab, so erhält man eine Hoppinglänge von $l_H \sim 10$ nm.

4.6. Zusammenfassung

Die lokale Bestrahlung mit Elektronen induziert eine Metall-Isolator-Transformation, die durch das Anlegen einer hohen Spannung an die Nanoröhre vollständig rückgängig gemacht werden kann. Das isolierende Nanoröhrensegment zeigt das Leitverhalten von aktiviertem Hopping, wie es in amorphen Halbleitern beobachtet wurde. Es ist bei Raumtemperatur unabhängig von dem an die rückseitige Elektrode angelegten Gatepotential.

Es wird angenommen, dass die Störung des elektronischen Systems durch Ladungsträger hervorgerufen wird, die bei der Bestrahlung im darunter liegenden Oxid stecken bleiben und durch das elektrische Feld bei hohen Spannungen losgelöst werden. In diesem Zusammenhang kann auch die Beobachtung, dass Proben mit kontaktierten Nanoröhren nach der Herstellung, aber vor dem Konditionieren hohe Widerstände zeigen, verstanden werden. Eine Störquelle ihres elektronischen Systems könnte durch Elektronen entstanden sein, die während des Strukturierens der Metallelektroden mittels Elektronenstrahlolithographie ins Oxid injiziert wurden. Der beobachtete Effekt ist daher von Relevanz für Herstellungsprozesse und Charakterisierungsschritte von SWNT-Proben, die auf Rasterelektronenmikroskopie basieren.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Hybride aus Molekülen und SWNTs

Eine entscheidende Voraussetzung für diese Arbeit stellte die elektrische Kontaktierung von organischen, fluoreszierenden Molekülen mit Elektroden aus metallischen Nanoröhren dar. Ziel der Doktorarbeit waren Transportmessungen an diesen Molekül-Nanoröhren Hybriden, sowie die Untersuchung des dabei emittierten Elektrolumineszenzlichtes durch simultane optische Spektroskopie hinsichtlich eines charakteristischen Fingerabdrucks des Moleküls. Dieser Fingerabdruck dient als Indiz für den Stromtransport durch das Molekül.

Zunächst wurde ein Verfahren zur Herstellung von Elektroden aus metallischen SWNTs entwickelt. Aufgrund der naturgemäß geringen Länge der in der Arbeitsgruppe von Prof. Mayor synthetisierten Moleküle war ein Elektrodenabstand von < 10 nm notwendig. Es konnte gezeigt werden, dass durch strominduzierte Oxidation eine Lücke in metallischen SWNTs erzeugt werden kann. Diese Lücke entsteht an freitragenden Stellen der Nanoröhre, da ihre Temperatur dort, aufgrund der fehlenden thermischen Kopplung an das Substrat, den höchsten Wert erreicht. Die Position dieser Lücke konnte durch die Strukturierung eines Grabens im Substratmaterial, über dem die SWNT frei steht, kontrolliert werden. Weiterhin stellte sich heraus, dass der Sauerstoffpartialdruck während der strominduzierten Oxidation einen wesentlichen Einfluss auf die Größe der entstehenden Lücke hat. Im Hochvakuum wurden die besten Ergebnisse erzielt, wobei die Lückengröße bei 50 % der untersuchten Proben unter 10 nm lag und damit von der gleichen Dimension wie die organischen Moleküle. Die Verwendung einer reduzierenden Atmosphäre könnte die Herstellung von noch kleineren Lücken ermöglichen.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurden die optischen Eigenschaften der verwendeten Moleküle charakterisiert und ihre Bewegung in elektrischen Feldern untersucht. Die Moleküle verfügen über einen modularen Aufbau. Ihr zentrales Element ist ein Naphthalin-Bisimid, ein Chromophor, der eine charakteristische Emissionswellenlänge besitzt. Dieser Chromophor ist mit molekularen Zuleitungen verbunden, die ein delokalisiertes Elektronensystem besitzen und dem Molekül eine Gesamtlänge von etwa 8 nm verleihen. Absorptionsmessungen an den Molekülen verdeutlichen,

dass das Elektronensystem der Zuleitungen und des Chromophors entkoppelt sind und damit die optischen Eigenschaften des Chromophors im Gesamtmolekül erhalten bleiben. Die Ergebnisse der Fluoreszenzspektroskopie an einer Moleküllösung deuten auf einen starken Energietransfer von den Zuleitungen auf den Chromophor hin, wie er für das vorliegende Experiment gewünscht ist. An den Enden der Moleküle befinden sich Phenanthren-Ankergruppen, die eine aromatische Kopplung an die SWNT erlauben. Photolumineszenzexperimente an Molekülfilmen auf interdigitalen Elektroden sowie Transportmessungen an ersten Hybridstrukturen zeigten, dass sich die Moleküle ähnlich wie Nanoröhren in elektrischen Feldern bewegen. Dieser Effekt wurde verwendet, um Moleküle in die nanoskaligen SWNT-Lücken abzuscheiden.

Die Transportmessungen an den Hybridsystemen wurden im Hochvakuum durchgeführt, da Sauerstoff das Molekül nachweislich modifiziert. Die Strom-Spannungskennlinien der Hybridstrukturen unterscheiden sich sowohl von den Kennlinien der intakten metallischen SWNT als auch von den Kennlinien, die an den Lücken ohne Moleküle gemessen wurden. Simultan zu diesen Transportmessungen wurde die Lichtemission am Ort des Hybrids analysiert. Von allen Molekülkontakten zeigten sechs eine Lichtemission, die lediglich bei zwei dieser Proben ausreichend intensiv und lange genug stabil zur Aufnahme eines Spektrums war. Diese beiden Spektren unterscheiden sich.

Das Spektrum der einen Probe zeigt eine Doppelpeakstruktur mit Maxima bei 690 nm und ~ 955 nm und hat damit starke Ähnlichkeit mit EL-Spektren, die an reinen metallischen SWNT ohne Moleküle detektiert werden konnten. Die Strom-Spannungskennlinie dieser Probe war nicht stabil, zu Beginn der Aufnahme des Spektrums stieg der Strom dort sprunghaft auf $3 \mu\text{A}$ bei 4 V an, möglicherweise durch ein Schließen der SWNT-Lücke. Das EL-Spektrum stammt daher möglicherweise von der Emission der metallischen SWNT.

Das Spektrum des Elektrolumineszenzlichtes der zweiten Probe hingegen zeigt bei 5 V und 20 nA ein einzelnes Maximum bei 680 nm mit einer Halbwertsbreite von 65 nm mit einer leichten Asymmetrie. Die Strom-Spannungskennlinie dieser Probe veränderte sich nur leicht bei mehreren Spannungsdurchläufen. Sie ist stark nichtlinear, geringfügig asymmetrisch, mit einem differentiellen Leitwert von etwa $5 \cdot 10^{-3} G_0$. Eine Abhängigkeit des Stromes von der Gatespannung konnte nicht beobachtet werden.

Das einzelne Maximum im Spektrum unterscheidet sich von der charakteristischen Emissionswellenlänge des Moleküls in Lösung von 638 nm. Die Ursache dieser bathochromen Verschiebung ist unklar. Ein Kontrollexperiment ergab allerdings, dass das Molekül unter den in diesem Experiment bestehenden Bedingungen – im

Vakuum und auf Oberflächen – anders als in Lösung die Photolumineszenz bei 669 nm mit ähnlicher Halbwertsbreite zeigt. Damit kann das hier detektierte Elektrolumineszenzsignal als Lichtemission des Moleküls verstanden werden und ist ein Indiz für die Beteiligung des Moleküls am Stromtransport.

Somit konnte gezeigt werden, dass organische, fluoreszierende Moleküle in den hier beschriebenen Prozessschritten mit Elektroden aus metallischen Nanoröhren elektrisch kontaktiert werden können. Als Indiz für die elektrische Kontaktierung des Moleküls bei einer Probe dient der im Elektrolumineszenzsignal detektierte optische Fingerabdruck des im Molekül implementierten Chromophors. Alle Verfahren sind parallel und können daher auch simultan an einer Vielzahl von Elektroden durchgeführt werden. Eine Hochskalierung durch Kombination mit hochintegrierten SWNT-Arrays [16] ist im Prinzip möglich.

Bei der optischen Spektroskopie stellte die Detektion des Elektrolumineszenzlichtes aufgrund seiner geringen Intensität ein wesentliches Problem dar. Eine Verstärkung des detektierten Signals konnte durch einen Metallspiegel auf der Probenrückseite erreicht werden. Dieser reflektiert das in das Substrat emittierte Licht und erhöht die Emissionsrate durch Nahfeldeffekte. Ein möglicher Aufbau ist in Abbildung 5.1a zu sehen, der eine geringfügige Weiterentwicklung der schon in unserer Arbeitsgruppe verwendeten Probenstruktur darstellt (Abbildung 5.1b).

Die Charakterisierung von Hybridsystemen mit Molekülderivaten, die auf anderen Chromophoren mit verschiedenen charakteristischen Emissionswellenlängen basieren, ist ein weiteres, wichtiges Experiment. Die von der Arbeitsgruppe Prof. Mayor hergestellten Derivate fluoreszierten in Lösung allerdings schwächer als das zuvor eingesetzte Molekül. So konnte an Hybridsystemen mit diesen Derivaten zunächst auch keine Lichtemission detektiert werden. Allerdings verspricht der in Abbildung 5.1 dargestellte Probenaufbau eine Verstärkung des Signals.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass durch die Verwendung von Elektroden aus metallischen SWNTs in dieser Arbeit eine neue Methode zur Kontaktierung von organischen Molekülen angewandt wurde. In diesem Experiment kamen dabei speziell entworfene Moleküle mit Ankergruppen zum Einsatz, die eine aromatische Ankopplung an die Nanoröhre erlauben. Dies ermöglicht eine feldgetriebene Abscheidung der Moleküle zwischen die Nanoröhrenelektroden und schlägt damit eine Brücke zu der Nanoröhrenabscheidung zwischen Metallelektroden mittels Dielektrophorese. Die Arbeit verfolgte dabei den neuen Ansatz mittels Elektrolumineszenz zu untersuchen, ob Ladungstransport durch das kontaktierte Molekül stattfindet.

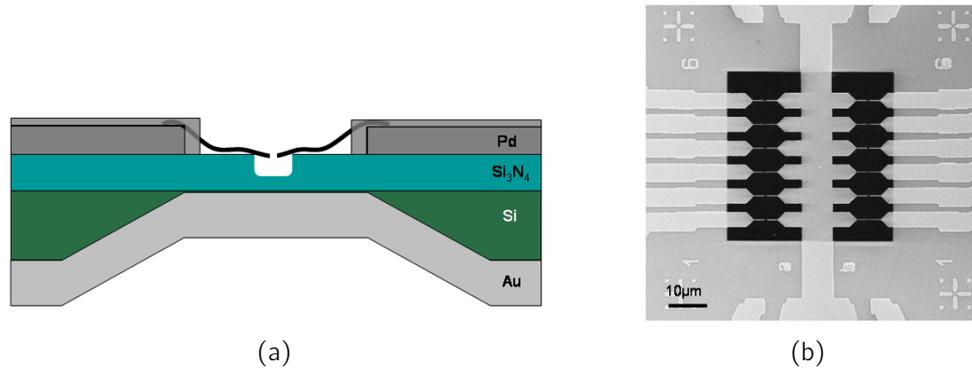


Abbildung 5.1.: Erhöhung der Intensität des detektierten Lichtes durch einen Metallspiegel auf der Probenrückseite. a) Dies kann durch Fertigung der bisherigen Probenstruktur auf einer dünnen Si_3N_4 -Membran realisiert werden, auf deren Rückseite ein Metallspiegel (vorzugsweise Silber) aufgedampft wird. b) REM-Bild einer bereits hergestellten, vergleichbaren Probe noch ohne Metallreflektor. (Bildquelle Dipl.-Ing. Michael Engel.)

Reversible Metal-Isolator Übergänge in metallischen SWNTs

Im Rahmen der Entwicklung eines Herstellungsverfahrens für die Nanoröhren-elektroden wurde der Ansatz verfolgt, metallische SWNTs lokal mit Elektronen niedriger Energie (≤ 10 keV) zu bestrahlen, um ein hochohmiges Nanoröhrensegment zu erzeugen. In diesem hochohmigen Segment – einer Sollbruchstelle – sollte bei angelegter Spannung der Großteil elektrischer Leistung dissipiert werden und eine strominduzierte Oxidation einsetzen. Es stellte sich überraschenderweise heraus, dass der bekannte Effekt der Leitwerterniedrigung durch Elektronenbestrahlung [100] vollständig reversibel ist und durch das Anlegen einer hohen Spannung rückgängig gemacht werden kann.

Die lokale Bestrahlung der metallischen SWNTs sowie die Transportmessungen erfolgten *in situ* in einem REM durch wiederholte Linienscans senkrecht zur Nanoröhrenachse. Dabei sank der Leitwert schrittweise auf einen bis zu drei Größenordnungen kleineren Wert ab. Die Strom-Spannungskennlinie in diesem hochohmigen Zustand war unterhalb einer Schwellenspannung stabil und reproduzierbar. Der Strom zeigte eine Spannungsabhängigkeit, charakteristisch für aktiviertes Hopping bei großen Spannungen und höheren Temperaturen in amorphen Halbleitern. Oberhalb einer Schwellenspannung von etwa ~ 10 V erfolgte ein abrupter Anstieg des Stromes auf die ursprüngliche Kennlinie der metallischen SWNT.

Die Erzeugung von strukturellen Defekten im Kohlenstoffnetzwerk als Mechanismus der Transformation konnte ausgeschlossen werden, da zum einen diese Beobachtung auch unter Punktbestrahlungen gemacht werden konnte, die etwa 100 nm neben der SWNT durchgeführt wurden. Zum anderen liegt die kinetische Energie der Elektronen in diesem Experiment unter dem bekannten Schwellenwert für „Knock-On Damage“.

Vielmehr wird hier ein Mechanismus vorgeschlagen, der auf der Ladungsträgerimplantation in das unter der Nanoröhre liegende Substrat beruht. Die durch die lokale Aufladung des Substrates entstehenden elektrischen Felder stören das Elektronensystem der Nanoröhre und ihr Widerstand steigt. Finite-Elemente-Simulationen haben gezeigt, dass das elektrische Feld um eine metallische Nanoröhre, an der eine Spannung von ~ 10 V anliegt, sehr groß ist, lokal sogar die Durchbruchfeldstärke von SiO_2 übersteigt. Daher können bei hohen Spannungen im Substrat implantierte Ladungen umverteilt werden, thermisch aktiviert abfließen oder rekombinieren, wodurch die ursprüngliche metallische Kennlinie wieder hergestellt wird.

Diese Ergebnisse haben Auswirkungen auf alle Prozessschritte der SWNT-Probenherstellung bzw. ihrer Charakterisierung, bei denen Rasterelektronenmikroskopie eingesetzt wird. Sie können aber auch verwendet werden, um die elektronischen Eigenschaften einer metallischen SWNT kontrolliert zu modifizieren.

In der Vergangenheit wurden mehrere Verfahren untersucht, um Quantenpunkte in SWNTs zu herzustellen [121, 122, 123, 124, 125]. Die in dieser Arbeit beschriebene Methode der lokalen Bestrahlung von metallischen Nanoröhren mit Elektronen niedriger Energie stellt eine weitere potentielle Technik zur Fertigung von Quantenpunkten in metallischen SWNTs dar, denn die Strukturierung zweier dicht aneinanderliegender elektronischer Barrieren in einer Nanoröhre ist damit schnell und einfach möglich. Die räumliche Auflösung dieser Strukturierungstechnik ist von der Energie der Strahlelektronen abhängig. Aufgrund von Ergebnissen von Monte-Carlo-Simulationen kann sie bei 1 keV mit 30 nm abgeschätzt werden. Im Gegensatz zu anderen Verfahren zur Herstellung von Quantenpunkten in SWNTs wird die Röhre hier nicht irreversibel beschädigt. Durch das Anlegen von hohen Spannungen könnten die erzeugten Barrieren wieder gelöscht werden, wodurch neue Anwendungsmöglichkeiten offen stehen.

A. Kollektorwirkungsgrad des Objektivs

Die gesamte abgestrahlte spektrale Leistung eines Emitters kann durch ein Flächenintegral über die spektrale, radiale Leistungsdichte $S_r(\lambda, \theta)$ geschrieben werden [126]. In Kugelkoordinaten gilt hier:

$$P_{ges}(\lambda) = r^2 \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} S_r(\lambda, \theta) \sin \theta \, d\varphi \, d\theta$$

Das Objektiv im Mikroskopaufbau detektiert nur das in den Raumwinkel Ω_{NA} abgestrahlte Licht. Dieser ist durch den Öffnungswinkel θ_{NA} und damit über die numerische Apertur NA des Objektivs definiert. Mit der Gleichung $NA = 0.6 = n \cdot \sin(\theta_{NA})$ und $n \approx 1$ ergibt sich $\theta_{NA} \approx 36.87^\circ$. Der vom Objektiv erfasste Anteil der spektralen Gesamtleistung kann damit geschrieben werden als [52]:

$$T_{NA}(\lambda) = \frac{1}{P_{ges}(\lambda)} \cdot r^2 \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\theta_{NA}} S_r(\lambda, \theta) \sin \theta \, d\varphi \, d\theta \quad (\text{A.1})$$

1. Für einen isotropen Kugelstrahler gilt $S_r(\lambda, \theta) = S_r(\lambda) = \frac{P_{ges}(\lambda)}{4\pi r^2}$ und damit

$$T_{NA}(\lambda) = T_{NA} = \frac{1}{2} \int_{\theta=0}^{\theta_{NA}} \sin \theta \, d\theta \approx 0.1$$

wodurch nur etwa 10 % der abgestrahlten Gesamtleistung vom Objektiv erfasst wird.

2. Für die zeitgemittelte, abgestrahlte Leistung eines harmonisch oszillierenden Hertzschen Dipols gilt [127]:

$$P_{ges}(\omega) = \frac{|\vec{\mu}|^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{n^3\omega^4}{3c^3}$$

mit dem Dipolmoment $\vec{\mu}$. Die spektrale Leistungsdichte kann damit ausgedrückt werden [128]

$$S_r(\lambda, \theta) = \frac{3P_{ges}(\lambda) \cdot \sin^2 \alpha}{8\pi r^2}$$

wobei der Winkel α den Winkel zur Dipolachse beschreibt. In einem Kugelkoordinatensystem (r, θ, φ) , mit \hat{z} in Richtung der optischen Achse, ist er definiert über die Gleichung $\cos \alpha = \hat{\mu} \cdot \hat{r}$.

- Ist $\vec{\mu} \parallel \hat{z}$, so ist $\alpha = \theta$ und (A.1) ergibt

$$T_{NA}(\lambda) = \frac{3}{8\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\theta_{NA}} \sin^3 \theta \, d\varphi \, d\theta \approx 0.028 \quad (\text{A.2})$$

Das Objektiv erfasst bei dieser Ausrichtung des Dipols nur etwa 2.8 % der abgestrahlten Gesamtleistung.

- Ist $\vec{\mu} \perp \hat{z}$, also o.B.d.A $\vec{\mu} \parallel \hat{x}$, so ist wegen $\hat{r} = (\sin \theta \cos \varphi, \sin \theta \sin \varphi, \cos \theta)$

$$\alpha = \arccos(\sin \theta \cos \varphi)$$

und es gilt:

$$\sin^2 \alpha = \sin^2(\arccos(\sin \theta \cos \varphi)) = 1 - \sin^2 \theta \cos^2 \varphi$$

Damit ergibt (A.1):

$$\begin{aligned} T_{NA}(\lambda) &= \frac{3}{8\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \int_{\theta=0}^{\theta_{NA}} (1 - \sin^2 \theta \cos^2 \varphi) \sin \theta \, d\varphi \, d\theta \\ &= \frac{3}{16} \int_{\theta=0}^{\theta_{NA}} (\sin \theta (\cos(2\theta) + 3)) \, d\theta \\ &\approx 0.136 \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

Nur 13.6 % der Gesamtleistung wird erfasst.

Im Allgemeinen kann die Ausrichtung der Dipolachse beliebig sein. Daher gilt für den Faktor $T_{NA} \in [0.028, 0.136] \sim 0.1$

-
3. Ein Hertzscher Dipol an einer dielektrischen Grenzschicht strahlt vorzugsweise in das optisch dichtere Medium ab. Dr. Stefan Linden berechnete durch eine Simulation mit der Finite-Difference Time-Domain Methode die abgestrahlte Leistung eines Dipols über dem Dielektrikum SiO_2 ($n = 1.5$, Grenzschicht in der \hat{x} - \hat{y} -Ebene). Der Dipol wurde im Vakuum 20 nm über der Grenzschicht angenommen und parallel zu ihr ausgerichtet ($\vec{\mu} \parallel \hat{x}$). Der Anteil der von dem Objektiv detektierten Leistung war weitgehend wellenlängenunabhängig und beträgt 8.5 %. Dies ist von der selben Größenordnung, wie für den oben aufgeführten isotropen Hertzchen Dipol und daher wird $T_{NA} \sim 0.1$ zur weiteren Berechnung verwendet.

B. Herstellung von Elektroden aus metallischen SWNT

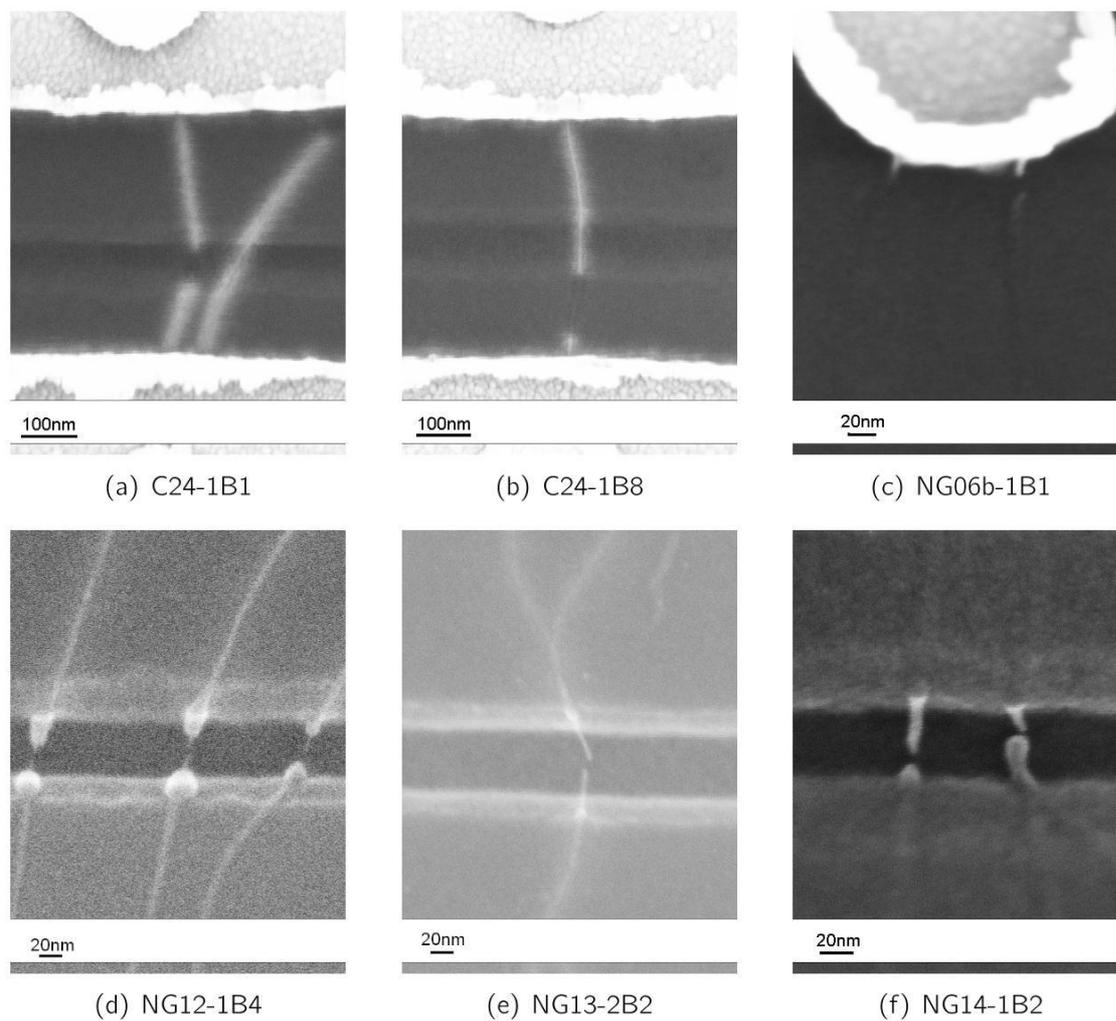


Abbildung B.1.: Zusammenstellung weiterer SWNT-Lücken. a) und b) wurden in Argon, c)-f) wurden im HV erzeugt.

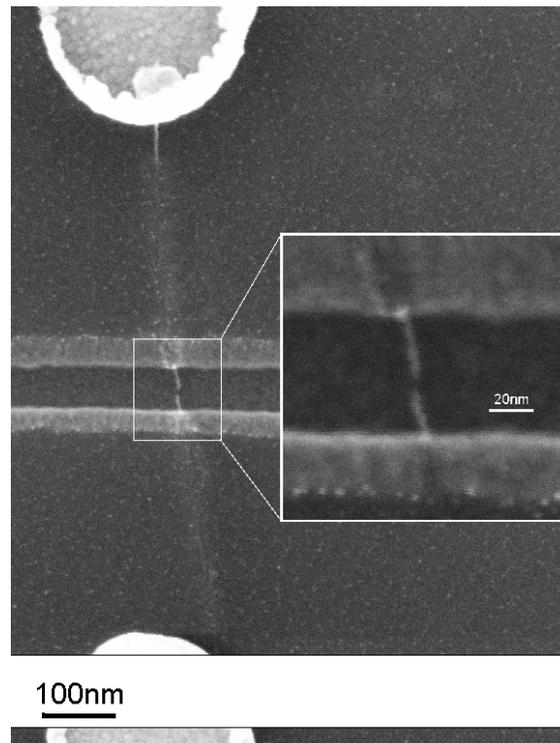


Abbildung B.2.: Zusammenstellung weiterer SWNT-Lücken. Probe C21-6B4, Lücken im HV erzeugt.

C. Röntgenstrukturanalyse

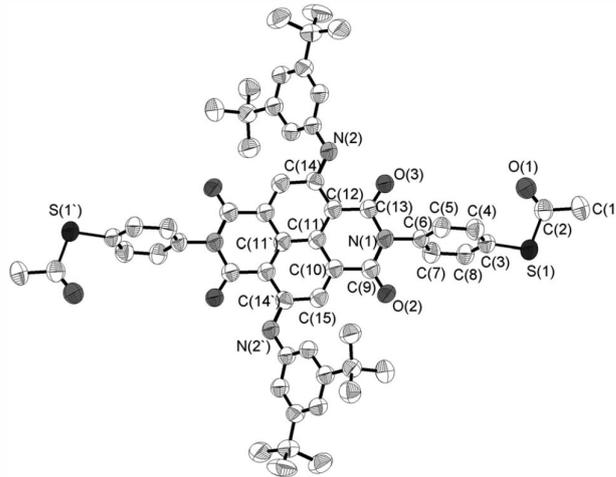


Abbildung C.1.: Röntgenstrukturanalyse eines Moleküls, das sich aus dem selben Chromophor wie dem der hier verwendeten Moleküle A, B, C und D zusammensetzt, aber weiterhin zwei mit Schwefelgruppen funktionalisierte Benzol-Ringe enthält. Die Drehwinkel C(5)-C(6)-N(1)-C(9) und C(5)-C(6)-N(1)-C(13) sind 109.24 ° respektive 72.03 °. Die Stickstoffatome N(1) sind sp^2 hybridisiert, wobei eine kleine Abweichung von $109.24+72.03$ ° von 180 ° existiert. (Bildquelle [80])

D. Kontrolleexperimente

D.1. Photolumineszenz von Molekül B auf Si (800 nm Oxid)

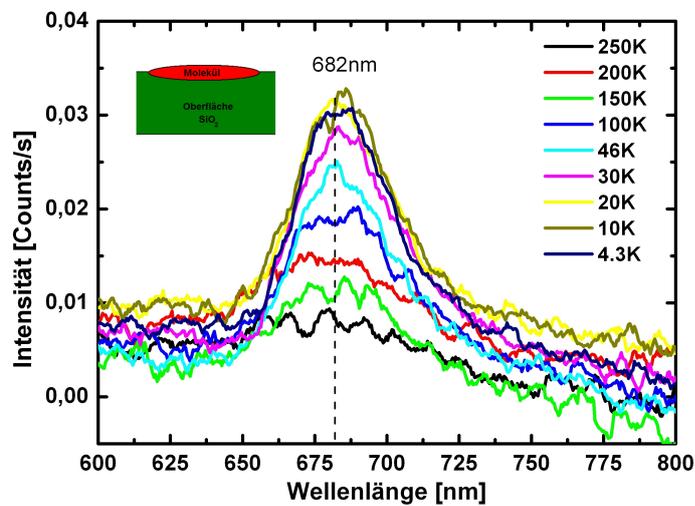


Abbildung D.1.: Photolumineszenz (Anregungswellenlänge 532 nm) von Molekül B auf Silizium mit thermischem Oxid (800 nm). Bei Raumtemperatur ist keine Photolumineszenz detektierbar. Erst bei tiefen Temperaturen ist ein Maximum bei 682 nm zu sehen, dessen Intensität sehr schwach ist.

D.2. Photolumineszenz von Molekül B auf HOPG

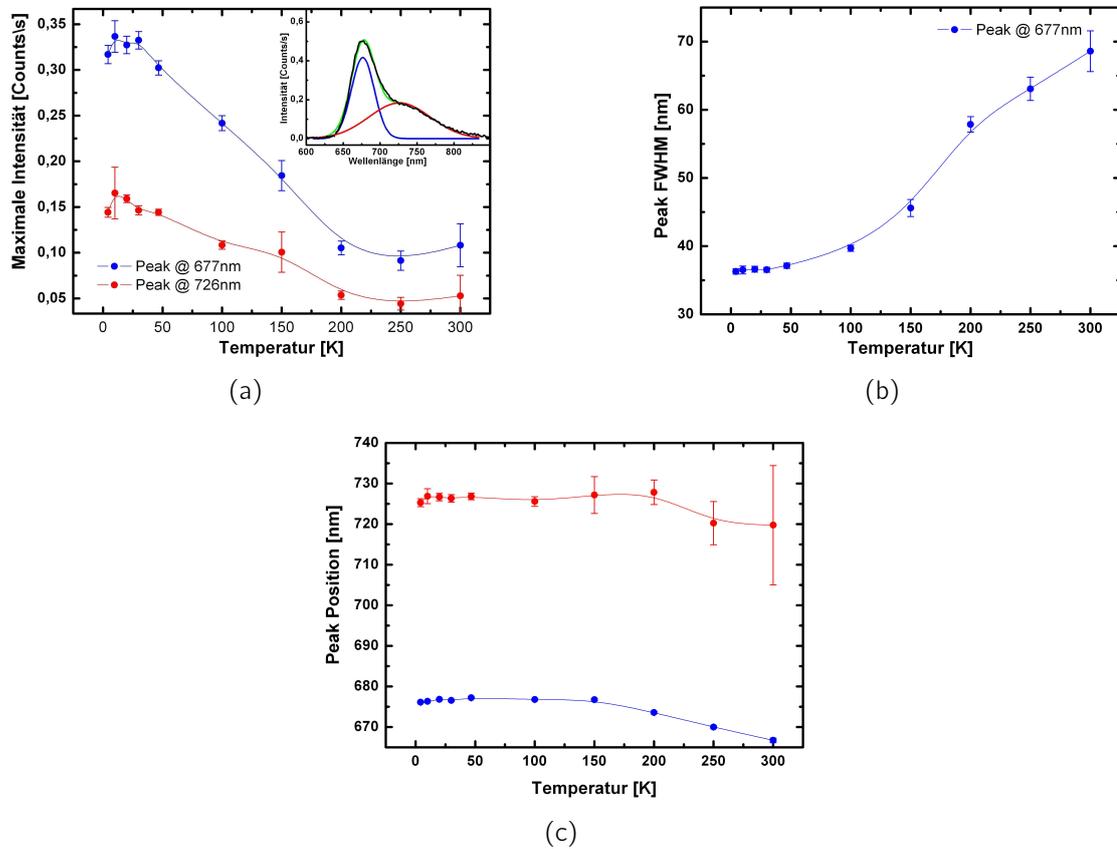


Abbildung D.2.: Auswertung der Photolumineszenz von Molekül B auf HOPG. a) Temperaturverhalten der maximalen Peakintensität der beiden Gausskurven aus dem Fit der Spektren (Maximum: 677 nm, Schulter: etwa 726 nm). Unterhalb von 200 K steigen die Intensitäten auf etwa das Dreifache an. b) FWHM der Kurven über der Temperatur für das Maximum bei 677 nm. Die Breite halbiert sich mit abnehmender Temperatur. c) Die Positionen der Maxima variieren nur sehr schwach mit der Temperatur.

D.3. Reflexionsgrad von HOPG und Silizium (800 nm Oxid)

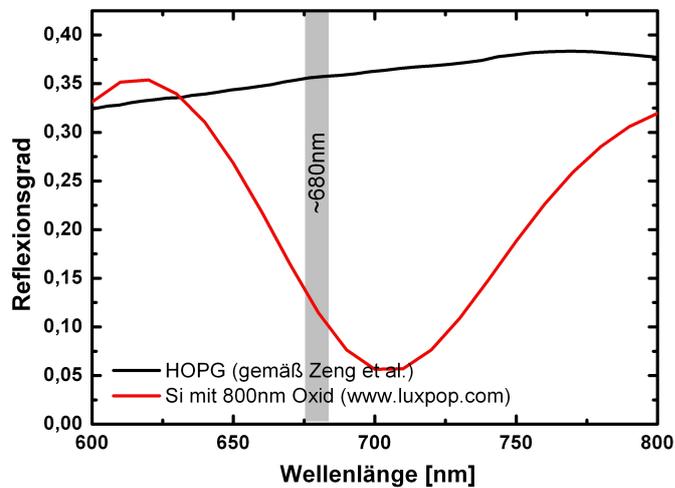


Abbildung D.3.: Reflexionsgrad von HOPG und Si (800 nm Oxid). Die Werte für HOPG entstammen [129], wohingegen die für das Siliziumsubstrat simuliert wurden mit Luxpop [130].

D.4. Reflexionsgrad von Palladium und Silber

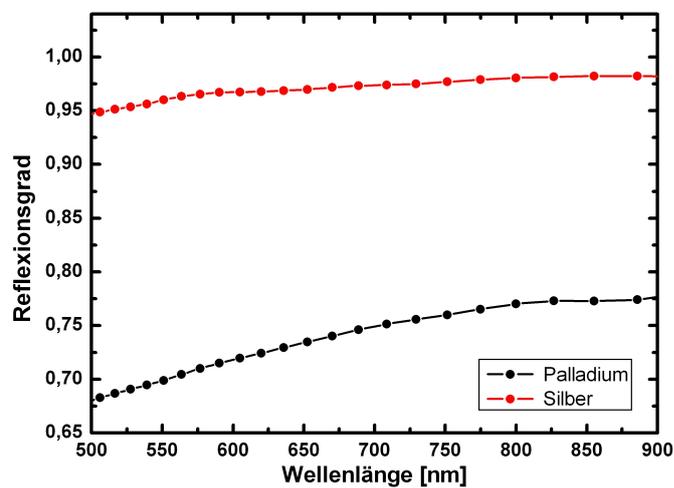


Abbildung D.4.: Reflexionsgrad von Palladium und Silber gemäß [131].

E. Zusatzmaterial zu "Reversible Metall-Isolator-Transformation"

E.1. $I_{high}(V_{high})$ Kennlinien

E.1.1. Konditionieren und Wiederherstellung

In Abbildung E.1 sind I_{high} - V_{high} -Kennlinien von drei verschiedenen Proben dargestellt. Nach der Konditionierung befinden sich alle im metallischen Zustand. Die Transformation von diesem metallischen in den isolierenden Zustand wurde durch lokale Bestrahlung mit Elektronen induziert. Umgekehrt führte ein Wiederherstellungsprozess zurück zu dem metallischen Zustand. Alle Diagramme sind analog zu Abbildung 4.7b und verdeutlichen die Reversibilität der durch Elektronenbestrahlung induzierten Transformation.

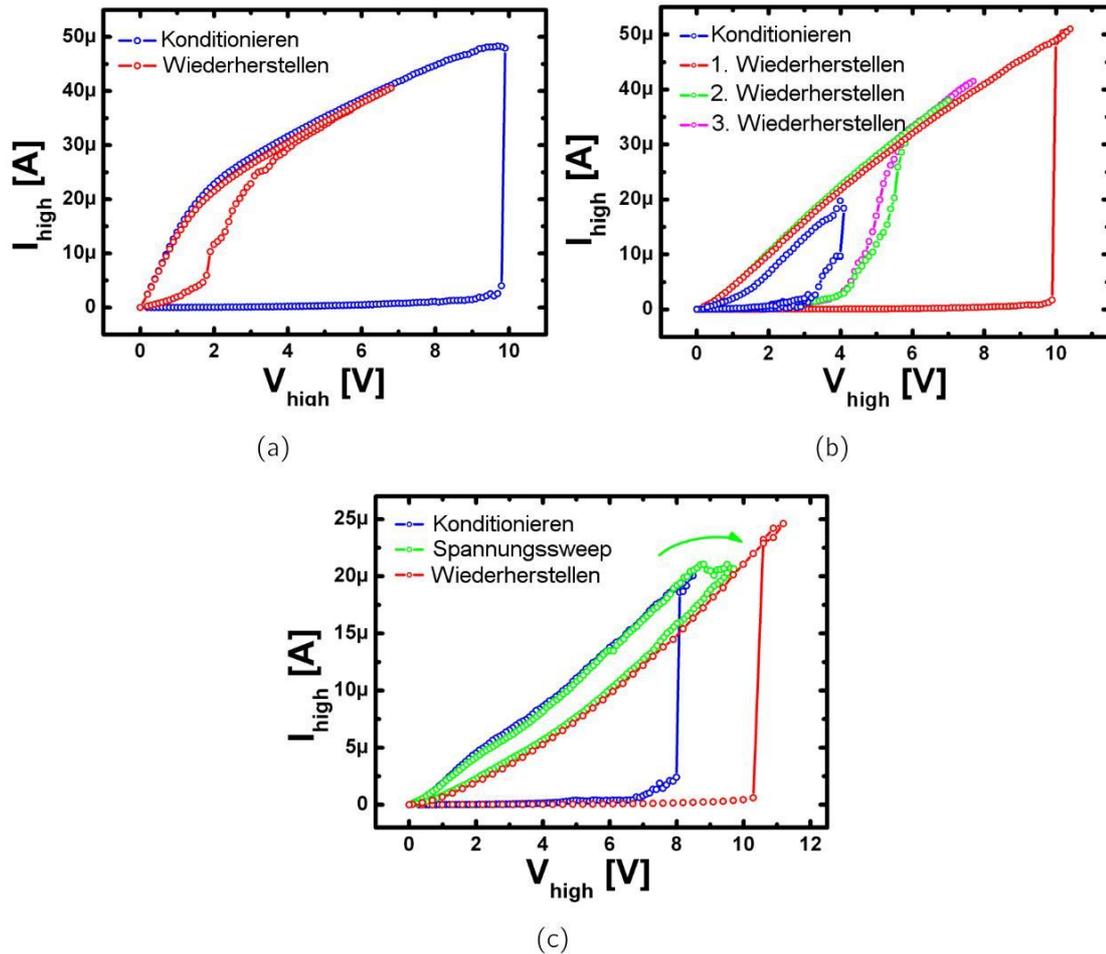


Abbildung E.1.: a) An dieser Probe wurde ein Zyklus (Bestrahlen - Wiederherstellen) durchgeführt. b) An dieser Probe wurden drei Zyklen durchgeführt. c) An dieser Probe wurde ein Zyklus durchgeführt. Ein Spannungssweep, direkt nach dem Konditionieren, veränderte den Widerstand des metallischen Zustands. Der folgende Zyklus stellte diesen modifizierten Zustand wieder her. Die Pfeile zeigen die Sweeprichtung an.

E.2. Monte-Carlo-Simulationen

Die Software *Casino V2.42* ermöglicht das Eindringen von Elektronen definierter kinetischer Energie in ein mehrschichtiges Substrat mit der Monte-Carlo-Methode zu simulieren. Dabei beschränkt sie sich auf die PE und RE, eine Simulation der SE ist nicht möglich.¹ Für die durchgeführten Simulationen wurden, wie in [132], die standardmäßigen physikalischen Modelle verwendet und die Trajektorien für $2 \cdot 10^6$ Elektronen berechnet. Die den Rechnungen zugrunde liegende Substratstruktur ist in Abbildung E.2a zu sehen (800 nm SiO₂ auf Silizium). Dort sind auch die Trajektorien für 1 kV, 5 kV und 10 kV Beschleunigungsspannung eingezeichnet. Der Radius der Austrittsfläche ist E.2b und c zu entnehmen. Man kann als charakteristische Größe den Radius einführen, bei dem 100 Hits (entspricht 5 Promille der injizierten Primärelektronen) austreten. Dieser Radius ist für verschiedene Beschleunigungsspannungen in Tabelle E.1 notiert, die zeigt, dass vor allem bei kleinen Spannungen der Ort, an dem RE austreten, sehr gut definiert ist.

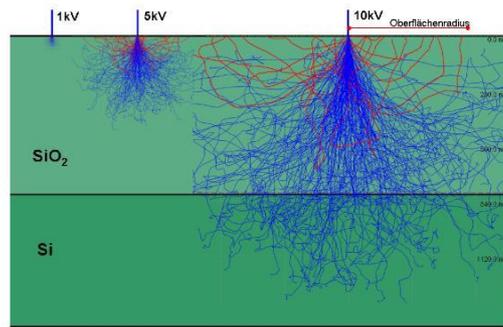
Beschleunigungsspannung [kV]	Radius (100 Hits) [nm]
1	30
2	85
5	385
7	700
10	1300

Tabelle E.1.: Auswertung der Ergebnisse der Simulationen in Abbildung E.2b+c.

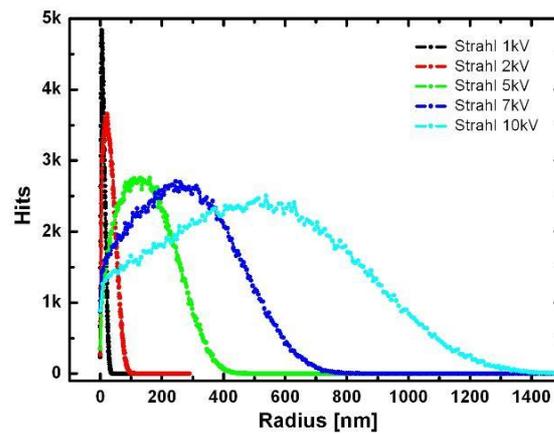
Weitere Ergebnisse der Simulation sind ebenfalls aufgetragen: Die maximale Eindringtiefe aller Elektronen (Bild E.3a), die maximale Eindringtiefe der Elektronen, die wieder aus der Oberfläche austreten (Bild E.3b), sowie die gesamte aufsummierte Energie der Elektronen, die in einem bestimmten Abstand zum Eintrittspunkt des Primärstrahls wieder austreten (Bild E.3c).

Bei Punktbestrahlungen mit Bedingungen wie in Abschnitt 4.3.4, ist die pro Bestrahlung deponierte Ladung $Q_{P,1kV} \approx 5 \cdot 10^{-15}$ C. Dies entspricht etwa $30 \cdot 10^3$ Elektronen, das sind 1.5 % der simulierten Elektronen. Die bei einem bestimmten Radius emittierte Gesamtenergie kann in diesem Fall Bild E.3c entnommen werden, wenn man die Energieachse mit dem Faktor 0.015 skaliert. An dieser Stelle muss daran erinnert werden, dass SE, die den Hauptbeitrag in dieser Summe leisten, in dieser Simulation nicht erfasst sind.

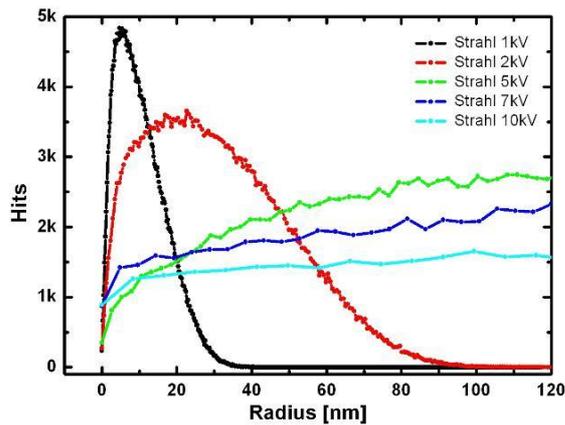
¹Kommerzielle Monte-Carlo Simulationssoftware, wie z.B. *CHARIOT* der Firma Abeam Technologies (www.abeamtech.com) umfasst auch SE.



(a)

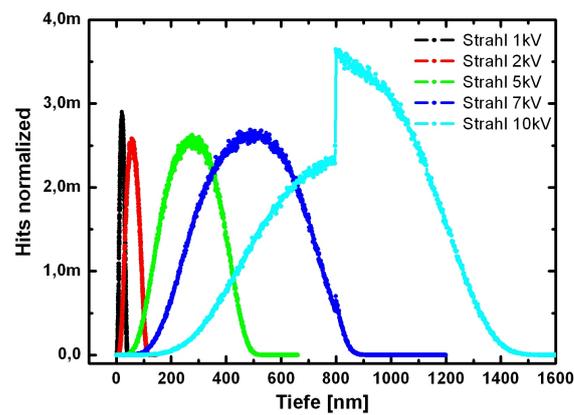


(b)

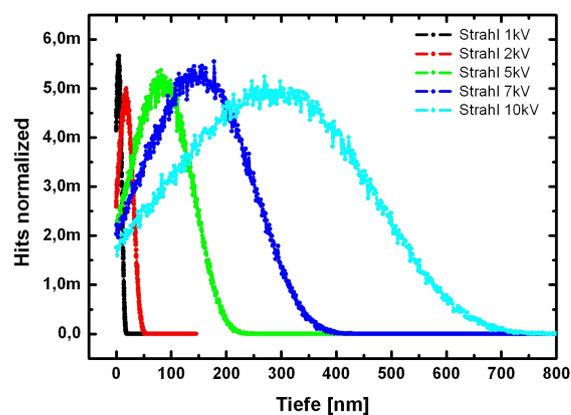


(c)

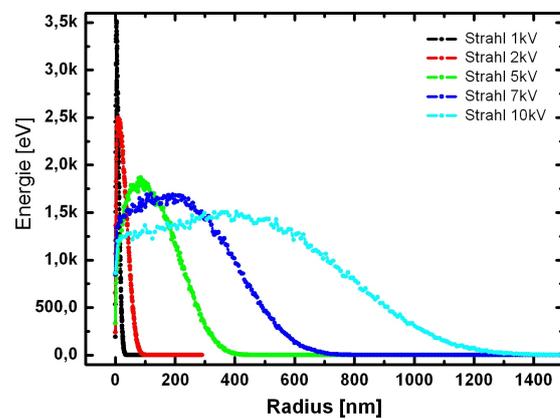
Abbildung E.2.: Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulationen. a) Querschnitt des Substrates (800 nm SiO₂ auf Si), sowie Strahltrajektorien der PE und RE (keine SE!) für 1 kV, 5 kV und 10 kV Beschleunigungsspannungen. Sowohl Eindringtiefen, als auch die Wiederaustrittsfläche auf der Oberseite hängen von ihr ab. b) Austrittsradius der RE bzgl. des Eintrittspunkts der PE. c) Vergrößerung von b).



(a)



(b)



(c)

Abbildung E.3.: Weitere Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulationen. a) Maximale Eindringtiefe der Elektronentrajektorien. b) Maximale Eindringtiefe der Elektronen, die wieder aus der Oberfläche austreten. c) Gesamtsumme der kinetischen Energien der Elektronen, die in einem Abstand zum Eintrittspunkt der $2 \cdot 10^6$ Primärelektronen wieder austreten.

Abkürzungsverzeichnis

AFM	Rasterkraftmikroskop
CVD	Chemical Vapour Deposition
DGZ	Dichtegradientenzentrifugation
ED	Elektrischer Durchbruch
EL	Elektrolumineszenz
HOPG	Highly Oriented Pyrolytic Graphite
IV	Strom-Spannungskennlinie
MCBJ	Mechanically Controlable Break Junction
MWNT	Multi-Walled Carbon Nanotube
NBI	Naphthalin Bisimid
OPE	Oligo(phenylenethynylen)
PE	Primärelektronen
PHE	Phenylenethynylen
PLV	Pulsed Laser Vaporization
PMMA	Polymethylmethacrylat
RE	Rückstreuelektronen
REM	Rasterelektronenmikroskop
RET	Resonance Energy Transfer
SE	Sekundärelektronen
SEC	Size Exclusion Chromatography
STM	Rastertunnelmikroskop
SWNT	Single-Walled Carbon Nanotube
TEM	Transmissionselektronenmikroskop

Abbildungsverzeichnis

1.1.	Schematische Darstellung einer MCBJ.	1
1.2.	Schema und IV eines mit SWNTs kontaktierten Moleküls.	2
2.1.	Hexagonales Graphengitter.	6
2.2.	Brillouinzone und elektronische Bandstruktur von Graphen.	7
2.3.	Erste Brillouinzone von SWNTs.	8
2.4.	Berechnete zweidimensionale Graphen Dispersionsrelation.	10
2.5.	SWNT Zustandsdichte.	11
2.6.	NaCh Mizelle um SWNT.	13
2.7.	Absorptionspektren von Nanoröhrensuspensionen.	15
2.8.	Schema Ladungsverteilung Benzol-Ring	16
2.9.	Perrin-Jabloski-Diagramm.	18
2.10.	Relaxation des Lösungsmittels.	20
2.11.	RET: spektraler Überlapp von Absorptions- und Emissionsspektrum.	22
2.12.	Mechanismen eines strahlungslosen RET.	23
3.1.	Der Messaufbau.	25
3.2.	Transmissionseigenschaften Objektiv, Tubulinse, Effizienz Gitter und CCD-Kamer, sowie Aparatfunktion.	28
3.3.	Das CCD-Array.	31
3.4.	Herstellung von kontaktierten SWNTs.	38
3.5.	ELPHY Probedesign.	39
3.6.	Probe in einem Keramikgehäuse.	39
3.7.	Herstellung von kontaktierten, teilweise freitragenden SWNTs.	40
3.8.	Transportcharakteristiken metallische und halbleitende SWNT.	42
3.9.	Spannungskontrast REM-Aufnahmen.	43
3.10.	Lückenherstellung durch Sauerstoffplasma.	45
3.11.	Elektrischer Durchbruch an SWNTs.	46
3.12.	Finite-Elemente-Simulation der Temperatur einer SWNT mit und ohne Graben im Oxid.	47
3.13.	Finite-Elemente-Simulation der Temperatur einer SWNT mit Gräben an unterschiedlichen Positionen.	47

3.14. Messprotokoll des Elektrischen Durchbruchs.	49
3.15. Auswertung von Durchbruchexperimenten an SWNTs.	50
3.16. Abhängigkeit der Lückengröße vom Sauerstoffpartialdruck.	51
3.17. Struktur des Molekül A.	53
3.18. Struktur und Abmessungen des Molekül B.	54
3.19. Adsorption von Phenanthren an SWNT.	55
3.20. Phenylen und Ethynyl.	55
3.21. Naphthalin, Imid und Naphthalin Bisimid.	56
3.22. Elektronischer Übergang des NBI.	57
3.23. Absorptionsspektrum von Molekül B und seiner Komponenten.	58
3.24. Emissionsspektrum von Molekül B und seiner Komponenten.	59
3.25. Zweidimensionale Photolumineszenz-Konturkarte von Molekül B.	60
3.26. Überlapp Emission und Absorption Molekül B.	61
3.27. Fluoreszenz einer Molekül B Lösung.	62
3.28. Molekül B auf interdigitalen Elektroden.	64
3.29. Einfluss von Sauerstoff auf die Fluoreszenz von Molekül B.	65
3.30. Optische Eigenschaften der NBI Derivate.	66
3.31. Zweidimensionale Photolumineszenz-Konturkarte von Molekül C.	68
3.32. Zweidimensionale Photolumineszenz-Konturkarte von Molekül D.	69
3.33. IV vor und nach dem Elektrischen Durchbruch.	71
3.34. Zeitverlauf des Stroms beim Aufbringen von Moleküllösung.	72
3.35. IV Hybridstruktur mit Molekül A.	72
3.36. IV Hybridstruktur mit Molekül B.	74
3.37. Lichtemission der Hybridstruktur bei 4V.	75
3.38. Elektrolumineszenzspektrum 1 der Hybridstruktur.	77
3.39. Elektrolumineszenzspektrum 2 der Hybridstruktur.	79
3.40. Position des Fluoreszenzmaximums von Molekül B in verschiedenen Lösungsmitteln.	81
3.41. Volumen des Moleküls, sowie der Lücke.	82
3.42. Sterische Torsion im Molekül.	83
3.43. Photolumineszenz von Molekül B auf HOPG.	85
3.44. Vergleich des Elektrolumineszenzsignals der Hybridstruktur mit dem Photolumineszenzsignal von Molekül B.	86
3.45. Kontrollexperiment Seitenwandfunktionalisierung.	88
3.46. Photolumineszenz von Molekül D auf einer Membran.	91
4.1. Leitwert über der Bestrahlungsdauer.	94
4.2. Illustration des Elektronenstrahls.	95
4.3. Bild des Rasterelektronenmikroskops.	96

4.4.	Rechteckspannung und Messprotokoll während des Konditionierens.	99
4.5.	REM Bild sowie IV vor und während eines Linienscanexperiments.	100
4.6.	Leitwert bei kleinen Spannungen über der Liniendosis.	101
4.7.	Messprotokoll und IV der Wiederherstellungsprozedur.	102
4.8.	IV vor und nach Punktbestrahlung in verschiedenen Abständen. .	104
4.9.	Schematischer Querschnitt der Probe und Ergebnis der 3D Finite Elemente Simulation.	108
4.10.	Gateabhängigkeit und IV im isolierenden Zustand.	110
5.1.	Erhöhung der Intensität durch einen Metallspiegel.	116
B.1.	Zusammenstellung weiterer SWNT-Lücken.	123
B.2.	Zusammenstellung weiterer SWNT Nanogaps.	124
C.1.	Röntgenstrukturanalyse.	125
D.1.	Photolumineszenz von Molekül B auf Si.	127
D.2.	Auswertung des Photolumineszenzexperiments von Molekül B auf HOPG.	128
D.3.	Reflexionsgrad von HOPG und Si 800nm Oxid).	129
D.4.	Reflexionsgrad von Aluminium und Silber.	129
E.1.	Zusätzliche Strom-Spannungskennlinien, die die Reversibilität des Metall-Isolatortransformation verdeutlichen.	132
E.2.	Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulationen.	134
E.3.	Weitere Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulationen.	135

Literaturverzeichnis

- [1] J. Bardeen, W.H. Brattain, The Transistor, A Semi-Conductor Triode, *Physical Review* **1948**, 74, 230 – 231.
- [2] ITRS, International Technology Roadmap for Semiconductors, www.itrs.net/Links/2007ITRS/Home2007.htm **2007**.
- [3] A. Aviram, M.A. Ratner, Molecular rectifiers, *Chemical Physics Letters* **1974**, 29, 277 – 283.
- [4] M.A. Reed, C. Zhou, C.J. Muller, T.P. Burgin, J.M. Tour, Conductance of a Molecular Junction, *Science* **1997**, 278, 252–254.
- [5] S. Datta, W. Tian, S. Hong, R. Reifenberger, J.I. Henderson, C.P. Kubiak, Current-Voltage Characteristics of Self-Assembled Monolayers by Scanning Tunneling Microscopy, *Physical Review Letters* **1997**, 79, 2530–2533.
- [6] J. Reichert, R. Ochs, D. Beckmann, H.B. Weber, M. Mayor, H. v.Löhneysen, Driving Current through Single Organic Molecules, *Physical Review Letters* **2002**, 88, 176804.
- [7] Z.M. Wu, M. Steinacher, R. Huber, M. Calame, S.J. van der Molen, C. Schönberger, Feedback controlled electromigration in four-terminal nanojunctions, *Applied Physics Letters* **2007**, 91, 053118.
- [8] A. de Picciotto, J.E. Klare, C. Nuckolls, K. Baldwin, A. Erbe, R. Willett, Prevalence of Coulomb blockade in electro-migrated junctions with conjugated and non-conjugated molecules, *Nanotechnology* **2005**, 16, 3110–3114.
- [9] H.S.J. van der Zant, Y.-V. Kervennic, M. Poot, K. O'Neill, Z. de Groot, J.M. Thijssen, H.B. Heersche, N. Stuhr-Hansen, T. Bjornholm, D. Vanmaekelbergh, C.A. van Walree, L.W. Jenneskens, Molecular three-terminal devices: fabrication and measurements, *Faraday Discussions* **2006**, 131, 347 – 356.
- [10] Z. Yao, C.L. Kane, C. Dekker, High-Field Electrical Transport in Single-Wall Carbon Nanotubes, *Physical Review Letters* **2000**, 84, 2941–2944.

- [11] B.Q. Wei, R. Vajtai, P. M. Ajayan, Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes, *Applied Physics Letters* **2001**, *79*, 1172 – 1174.
- [12] X. Guo, J.P. Small, J.E. Klare, Y. Wang, M.S. Purewal, I.W. Tam, B.H. Hong, R. Caldwell, L. Huang, S. O'Brien, J. Yan, R. Breslow, S.J. Wind, J. Hone, P. Kim, C. Nuckolls, Covalently Bridging Gaps in Single-Walled Carbon Nanotubes with Conducting Molecules, *Science* **2006**, *311*, 356–359.
- [13] P. Qi, A. Javey, M. Rolandi, Q. Wang, E. Yenilmez, H. Dai, Miniature Organic Transistors with Carbon Nanotubes as Quasi-One-Dimensional Electrodes, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 11774–11775.
- [14] X. Guo, A. Whalley, J.E. Klare, L. Huang, S. O'Brien, M. Steigerwald, C. Nuckolls, Single-Molecule Devices as Scaffolding for Multicomponent Nanostructure Assembly, *Nano Letters* **2007**, *7*, 1119 – 1122.
- [15] R. Krupke, F. Hennrich, H.B. Weber, M.M. Kappes, H. v.Löhneysen, Simultaneous Deposition of Metallic Bundles of Single-walled Carbon Nanotubes Using Ac-dielectrophoresis, *Nano Letters* **2003**, *3*, 1019–1023.
- [16] A. Vijayaraghavan, S. Blatt, D. Weissenberger, M. Oron-Carl, F. Hennrich, D. Gerthsen, H. Hahn, R. Krupke, Ultra-Large-Scale Directed Assembly of Single-Walled Carbon Nanotube Devices, *Nano Letters* **2007**, *7*, 1556–1560.
- [17] C.W. Marquardt, S. Dehm, A. Vijayaraghavan, S. Blatt, F. Hennrich, R. Krupke, Reversible Metal-Insulator Transitions in Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes, *Nano Letters* **2008**, *8*, 2767 – 2772.
- [18] S. Reich, C. Thomsen, J. Maultzsch, Carbon Nanotubes - Basic Concepts and Physical Properties, Wiley-VCH **2004**.
- [19] J.-C. Charlier, X. Blase, S. Roche, Electronic and transport properties of nanotubes, *Reviews of Modern Physics* **2007**, *79*, 677.
- [20] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, Raman spectroscopy of carbon nanotubes, *Physics Reports* **2005**, *409*, 47 – 99.
- [21] A. Loiseau, P. Launois, P. Petit, S. Roche, J.P. Salvetat, Understanding Carbon Nanotubes. From Basics to Applications, Band 677 von *Lecture Notes in Physics*, Springer **2006**.
- [22] J.W. Mintmire, C.T. White, Electronic and structural properties of carbon nanotubes, *Carbon* **1995**, *33*, 893 – 902.

- [23] J.W. Mintmire, C.T. White, Universal Density of States for Carbon Nanotubes, *Physical Review Letters* **1998**, *81*, 2506 – 2509.
- [24] J. Kong, A.M. Cassell, H. Dai, Chemical vapor deposition of methane for single-walled carbon nanotubes, *Chemical Physics Letters* **1998**, *292*, 567 – 574.
- [25] www.ou.edu/engineering/nanotube/comocat.html, CoMoCat process for producing SWNT – Carbon Nanotube Research at the University of Oklahoma.
- [26] S.M. Bachilo, L. Balzano, J.E. Herrera, F. Pompeo, D.E. Resasco, R.B. Weisman, Narrow (n,m)-distribution of single-walled carbon nanotubes grown using a solid supported catalyst, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 11186 – 11187.
- [27] K. Hata, D.N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, S. Iijima, Water-Assisted Highly Efficient Synthesis of Impurity-Free Single-Walled Carbon Nanotubes, *Science* **2004**, *306*, 1362–1364.
- [28] C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J.E. Fischer, Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique, *Nature* **1997**, *388*, 756–758.
- [29] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley, Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization, *Chemical Physics Letters* **1995**, *243*, 49 – 54.
- [30] S. Lebedkin, P. Schweiss, B. Renker, S. Malik, F. Hennrich, M. Neumaier, C. Stoermer, M.M. Kappes, Single-wall carbon nanotubes with diameters approaching 6 nm obtained by laser vaporization, *Carbon* **2002**, *40*, 417 – 423.
- [31] F. Hennrich, R. Wellmann, S. Malik, S. Lebedkin, M.M. Kappes, Reversible modification of the absorption properties of single-walled carbon nanotube thin films via nitric acid exposure, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2003**, *5*, 178 – 183.
- [32] A. Quintilla, Investigation of nanoscale structure formation and function using molecular dynamics simulations, Dissertation, Universität Dortmund **2007**.

- [33] 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, Band Gap Fluorescence from Individual Single-Walled Carbon Nanotubes, *Science* **2002**, 297, 593–596.
- [34] F. Hennrich, R. Krupke, K. Arnold, J.A. Rojas Stütz, S. Lebedkin, Th. Koch, Th. Schimmel, M.M. Kappes, The Mechanism of Cavitation-Induced Scission of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Journal of Physical Chemistry B* **2007**, 111, 1932–1937.
- [35] D.A. Heller, R.M. Mayrhofer, S. Baik, Y.V. Grinkova, M.L. Usrey, M.S. Strano, Concomitant Length and Diameter Separation of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, 126, 14567 – 14573.
- [36] K. Moshhammer, F. Hennrich, M.M. Kappes, Selective suspension in aqueous sodium dodecyl sulfate according to electronic structure type allows simple separation of metallic from semiconducting single-walled carbon nanotubes, *Nano Research* **2009**, 2, 599 – 606.
- [37] M.S. Arnold, S.I. Stupp, M.C. Hersam, Enrichment of Single-Walled Carbon Nanotubes by Diameter in Density Gradients, *Nano Letters* **2005**, 5, 713–718.
- [38] M.S. Arnold, A.A. Green, J.F. Hulvat, S.I. Stupp, M.C. Hersam, Sorting carbon nanotubes by electronic structure using density differentiation, *Nature Nanotechnology* **2006**, 1, 60 – 65.
- [39] R. Zacharia, H. Ulbricht, T. Hertel, Interlayer cohesive energy of graphite from thermal desorption of polyaromatic hydrocarbons, *Physical Review B* **2004**, 69, 155406.
- [40] C.A. Hunter, J.K.M. Sanders, The nature of π - π interactions, *Journal of the American Chemical Society* **1990**, 112, 5525 – 5534.
- [41] D.O. Hayward, Quantum Mechanics for Chemists, Royal Society of Chemistry **2000**.
- [42] C.A. Hunter, K.R. Lawson, J. Perkins, C.J. Urch, Aromatic interactions, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* **2001**, 5, 651 – 669.
- [43] S.L. Price, A.J. Stone, The electrostatic interactions in van der Waals complexes involving aromatic molecules, *The Journal of Chemical Physics* **1987**, 86, 2859–2868.

- [44] T.G. Hedderman, S.M. Keogh, G.Chambers, H.J. Byrne, Solubilization of SWNTs with Organic Dye Molecules, *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 18860 – 18865.
- [45] T.G. Hedderman, S.M. Keogh, G.Chambers, H.J. Byrne, In-Depth Study into the Interaction of Single Walled carbon Nanotubes with Anthracene and p-Terphenyl, *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 3895 – 3901.
- [46] S. Gotovac, Y. Hattori, D. Noguchi, J. Miyamoto, M. Kanamaru, S. Utsumi, H. Kanoh, K. Kaneko, Phenanthrene Adsorption from Solution on Single Wall Carbon Nanotubes, *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 16219–16224.
- [47] S. Gotovac, C.-M. Yang, Y. Hattori, K. Takahashi, H. Kanoh, K. Kaneko, Adsorption of polyaromatic hydrocarbons on single wall carbon nanotubes of different functionalities and diameters, *Journal of Colloid and Interface Science* **2007**, *314*, 18 – 24.
- [48] S. Zhang, T. Shao, S.S.K. Bekaroglu, T. Karanfil, The Impacts of Aggregation and Surface Chemistry of Carbon Nanotubes on the Adsorption of Synthetic Organic Compounds, *Environmental Science & Technology* **2009**.
- [49] B. Valeur, *Molecular Fluorescence – Principles and Applications*, Wiley-VCH **2001**.
- [50] J.R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, dritte Auflage, Springer, Berlin **2006**.
- [51] C. Chiorboli, M. Indelli, F. Scandola, *Molecular Wires and Electronics*, Kapitel Photoinduced Electron/Energy Transfer Across Molecular Bridges in Binuclear Metal Complexes, Springer Berlin / Heidelberg **2005**, Seiten 63 – 102.
- [52] E.H. Hellen, D. Axelrod, Fluorescence emission at dielectric and metal-film interfaces, *Journal of the Optical Society of America B* **1987**, *4*, 337–350.
- [53] K. H. Drexhage, Influence of a dielectric interface on fluorescence decay time, *Journal of Luminescence* **1970**, *1-2*, 693 – 701.
- [54] R.R. Chance, A. Prock, R. Silbey, Lifetime of an emitting molecule near a partially reflecting surface, *The Journal of Chemical Physics* **1974**, *60*, 2744 – 2748.

- [55] A. Wokaun, H.-P. Lutz, A. P. King, U. P. Wild, R. R. Ernst, Energy transfer in surface enhanced luminescence, *The Journal of Chemical Physics* **1983**, 79, 509 – 514.
- [56] P. Anger, P. Bharadwaj, L. Novotny, Enhancement and Quenching of Single-Molecule Fluorescence, *Physical Review Letters* **2006**, 96, 113002.
- [57] M. Moskovits, Surface-enhanced spectroscopy, *Review of Modern Physics* **1985**, 57, 783 – 826.
- [58] E.G. Loewen, E. Popov, Diffraction Gratings and Applications, Marcel Dekker, Inc. **1997**.
- [59] www.princetoninstruments.com/spectroscopy/calculator/, Princeton instruments – grating dispersion calculator.
- [60] S. Blatt, Dielectrophoresis of single-walled carbon nanotubes. Dielektrophorese von einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren., Dissertation, Universität Karlsruhe (TH) **2008**.
- [61] A. Vijayaraghavan, S. Blatt, C.W. Marquardt, S. Dehm, R. Wahi, F. Henrich, R. Krupke, Imaging electronic structure of carbon nanotubes by voltage-contrast scanning electron microscopy, *Nano Research* **2008**, Volume 1, 321–332.
- [62] Z. Gu, H. Peng, R.H. Hauge, R.E. Smalley, J.L. Margrave, Cutting Single-Wall Carbon Nanotubes through Fluorination, *Nano Letters* **2002**, 2, 1009–1013.
- [63] P.G. Collins, M. Hersam, M. Arnold, R. Martel, P. Avouris, Current Saturation and Electrical Breakdown in Multiwalled Carbon Nanotubes, *Physical Review Letters* **2001**, 86, 3128 – 3131.
- [64] P.G. Collins, M.S. Arnold, P. Avouris, Engineering Carbon Nanotubes and Nanotube Circuits Using Electrical Breakdown, *Science* **2001**, 292, 706–709.
- [65] www.pdesolutions.com, FlexPDE finite element model builder for Partial Differential Equations.
- [66] H.S. Carslaw, J.C. Jaeger, Conduction of heat in solids, Oxford University Press **1959**.

- [67] M.A. Kuroda, A. Cangellaris, J.-P. Leburton, Nonlinear Transport and Heat Dissipation in Metallic Carbon Nanotubes, *Physical Review Letters* **2005**, *95*, 266803.
- [68] R.C. Weast, Handbook of Chemistry and Physics, 60. Auflage, CRC Press **1979-1980**.
- [69] J. Che, T. Cagin, W.A. Goddard III, Thermal conductivity of carbon nanotubes, *Nanotechnology* **2000**, *11*, 65–69.
- [70] M. Radosavljevic, J. Lefebvre, A.T. Johnson, High-field electrical transport and breakdown in bundles of single-wall carbon nanotubes, *Physical Review B* **2001**, *64*, 241307.
- [71] G.E. Begtrup, K.G. Ray, B.M. Kessler, T.D. Yuzvinsky, H. Garcia, A. Zettl, Probing Nanoscale Solids at Thermal Extremes, *Physical Review Letters* **2007**, *99*, 155901.
- [72] G.E. Begtrup, K.G. Ray, B.M. Kessler, T.D. Yuzvinsky, H. Garcia, A. Zettl, Extreme thermal stability of carbon nanotubes, *physica status solidi (b)* **2007**, *244*, 3960 – 3963.
- [73] www.basigas.de/gase/technische/produkte.php, basi Schöberl GmbH & Co. KG.
- [74] S. Wu, M.T. González, R. Huber, S. Grunder, M. Mayor, C. Schönenberger, M. Calame, Molecular junctions based on aromatic coupling, *Nature Nanotechnology* **2008**, *3*, 569–574.
- [75] E.A. Weiss, M.R. Wasielewski, M.A. Ratner, Molecular Wires and Electronics, Kapitel Molecules as Wires: Molecule-Assisted Movement of Charge and Energy, Topics in Current Chemistry, Springer Berlin / Heidelberg **2005**, Seiten 103–133.
- [76] D.K. James, J.M. Tour, Molecular Wires and Electronics, Kapitel Molecular Wires, Topics in Current Chemistry, Springer Berlin / Heidelberg **2005**, Seiten 33–62.
- [77] J.M. Tour, A.M. Rawlett, M. Kozaki, Y.X. Yao, R.C. Jagessar, S.M. Dirk, D.W. Price, M.A. Reed, C.W. Zhou, J. Chen, W.Y. Wang, I. Campbell, Synthesis and preliminary testing of molecular wires and devices, *Chemistry-A European Journal* **2001**, *7*, 5118–5134.

- [78] E. Lörtscher, M. Elbing, M. Tschudy, C. von Haenisch, H.B. Weber, M. Mayor, H. Riel, Charge Transport through Molecular Rods with Reduced π -Conjugation, *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 2252–2258.
- [79] R. Huber, M.T. Gonzalez, S. Wu, M. Langer, S. Grunder, V. Horhoiu, M. Mayor, M. R. Bryce, C. Wang, R. Jitchati, C. Schönenberger, M. Calame, Electrical Conductance of Conjugated Oligomers at the Single Molecule Level, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 1080 – 1084.
- [80] A. Blaszczyk, M. Fischer, C. von Hänisch, M. Mayor, Synthesis, structure, and optical properties of terminally sulfur-functionalized core-substituted naphthalene-bisimide dyes, *Helvetica Chimica Acta* **2006**, *89*, 1986–2005.
- [81] F. Würthner, S. Ahmed, C. Thalacker, T. Debaerdemaeker, Core-substituted naphthalene bisimides: New fluorophors with tunable emission wavelength for FRET studies, *Chemistry – A European Journal* **2002**, *8*, 4742 – 4750.
- [82] R. Krupke, S. Linden, M. Rapp, F. Hennrich, Thin Films of Metallic Carbon Nanotubes Prepared by Dielectrophoresis, *Advanced Materials* **2006**, *18*, 1468 – 1470.
- [83] S. Blatt, F. Hennrich, H. v. Löhneysen, M.M. Kappes, A. Vijayaraghavan, R. Krupke, Influence of Structural and Dielectric Anisotropy on the Dielectrophoresis of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Nano Letters* **2007**, *7*, 1960–1966.
- [84] C.W. Marquardt, S. Blatt, F. Hennrich, H. v.Löhneysen, R. Krupke, Probing dielectrophoretic force fields with metallic carbon nanotubes, *Applied Physics Letters* **2006**, *89*, 183117.
- [85] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart **1991**.
- [86] C. Thalacker, A. Miura, S. De Feyter, F.C. De Schryver, F. Würthner, Hydrogen bond directed self-assembly of core-substituted naphthalene bisimides with melamines in solution and at the graphite interface, *Organic & Biomolecular Chemistry* **2005**, *3*, 414 – 422.
- [87] W. Feng, A. Fujii, M. Ozaki, K. Yoshino, Perylene derivative sensitized multi-walled carbon nanotube thin film, *Carbon* **2005**, *43*, 2501 – 2507.

- [88] M.E. Ozser, D. Uzun, I. Elci, H.I., M. Demuth, Novel naphthalene diimides and a cyclophane thereof: synthesis, characterization, photophysical and electrochemical properties, *Photochemical & Photobiological Sciences* **2003**, *2*, 218 – 223.
- [89] C. Thalacker, C. Roger, F. Würthner, Synthesis and Optical and Redox Properties of Core-Substituted Naphthalene Diimide Dyes, *The Journal of Organic Chemistry* **2006**, *71*, 8098 – 8105.
- [90] J. A. Misewich, R. Martel, Ph. Avouris, J. C. Tsang, S. Heinze, J. Tersoff, Electrically Induced Optical Emission from a Carbon Nanotube FET, *Science* **2003**, *300*, 783–786.
- [91] S.M. Bachilo, M.S. Strano, C. Kittrell, R.H. Hauge, R.E. Smalley, R. Bruce R.B. Weisman, Structure-Assigned Optical Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Science* **2002**, *298*, 2361–2366.
- [92] C.D. Spataru, S. Ismail-Beigi, L.X. Benedict, S.G. Louie, Excitonic Effects and Optical Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes, *Physical Review Letters* **2004**, *92*, 077402.
- [93] D. Mann, Y.K. Kato, A. Kinkhabwala, E. Pop, J. Cao, X. Wang, L. Zhang, Q. Wang, J. Guo, H. Dai, Electrically driven thermal light emission from individual single-walled carbon nanotubes, *Nature Nanotechnology* **2007**, *2*, 33 – 38.
- [94] E. Adam, C.M. Aguirre, L. Marty, B.C. St-Antoine, F. Meunier, P. Desjardins, D. Ménard, R. Martel, Electroluminescence from single-wall carbon nanotube network transistors., *Nano Letters* **2008**, *8*, 2351–2355.
- [95] L. Xie, H. Farhat, H. Son, J. Zhang, M.S. Dresselhaus, J. Kong, Z. Liu, Electroluminescence from Suspended and On-Substrate Metallic Single-Walled Carbon Nanotubes, *Nano Letters* **2009**, *9*, 1747–1751.
- [96] S. Essig, C.W. Marquardt, A. Vijayaraghavan, M. Ganzhorn, F. Henrich, F. Ou, A.A. Green, C. Scasia, F. Bonaccorso, K.-P. Bohnen, H. v.Löhneysen, M.M. Kappes, P. Ajayan, M. Hersam, A. Ferrari, R. Krupke, Phonon mediated electroluminescence from metallic carbon nanotubes and graphene, *wird eingereicht* **2009**.
- [97] W. Lukosz, R.E. Kunz, Light emission by magnetic and electric dipoles close to a plane interface. I. Total radiated power, *Journal of the Optical Society of America* **1977**, *67*, 1607–1615.

- [98] J. Enderlein, T. Ruckstuhl, S. Seeger, Highly Efficient Optical Detection of Surface-Generated Fluorescence, *Applied Optics* **1999**, 38, 724–732.
- [99] M.A. Lieb, *Mikroskopie mit Parabolspiegeloptik.: Theorie, Aufbau und Charakterisierung eines kombinierten konfokal und nahfeld-optischen Mikroskops für die Einzelmolekül-Spektroskopie bei tiefen Temperaturen.*, BoD–Books on Demand **2002**.
- [100] A. Vijayaraghavan, K. Kanzaki, S. Suzuki, Y. Kobayashi, H. Inokawa, Y. Ono, S. Kar, P.M. Ajayan, Metal-Semiconductor Transition in Single-Walled Carbon Nanotubes Induced by Low-Energy Electron Irradiation, *Nano Letters* **2005**, 5, 1575 – 1579.
- [101] W. Kim, A. Javey, R. Tu, J. Cao, Q. Wang, H. Dai, Electrical contacts to carbon nanotubes down to 1 nm in diameter, *Applied Physics Letters* **2005**, 87, 173101.
- [102] I. Klugius, C.W. Marquardt, S. Dehm, H. Rösner, H. v.Löhneysen, R. Krupke, Electron transport in coupled metallic carbon nanotubes, *eingereicht bei Physical Review B* **2009**.
- [103] S. Heinze, J. Tersoff, R. Marteland V. Derycke, J. Appenzeller, Ph. Avouris, Carbon Nanotubes as Schottky Barrier Transistors, *Physical Review Letters* **2002**, 89, 106801.
- [104] O. Suekane, A. Nagataki, Y. Nakayama, Current-induced curing of defective carbon nanotubes, *Applied Physics Letters* **2006**, 89, 183110.
- [105] C.-L. Zhang, H.-S. Shen, Self-healing in defective carbon nanotubes: a molecular dynamics study, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2007**, 19, 386212 (9pp).
- [106] H. Seiler, Secondary electron emission in the scanning electron microscope, *Journal of Applied Physics* **1983**, 54, R1 – R18.
- [107] B.W. Smith, E.D. Luzzi, Electron irradiation effects in single wall carbon nanotubes, *Journal of Applied Physics* **2001**, 90, 3509–3515.
- [108] F. Ding, K. Jiao, Y. Lin, B.I. Yakobson, How Evaporating Carbon Nanotubes Retain Their Perfection?, *Nano Letters* **2007**, 7, 681–684.
- [109] S. Suzuki, K. Kanzaki, Y. Homma, S. Fukuba, Low-Acceleration-Voltage Electron Irradiation Damage in Single-Walled Carbon Nanotubes, *Japanese Journal of Applied Physics* **2004**, 43, L1118–L1120.

- [110] S. Okada, Energetics and electronic structures of carbon nanotubes with adatom-vacancy defects, *Chemical Physics Letters* **2007**, *447*, 263 – 267.
- [111] H. Park, J. Zhao, J.P. Lu, Effects of Sidewall Functionalization on Conducting Properties of Single Wall Carbon Nanotubes, *Nano Letters* **2006**, *6*, 916 – 919.
- [112] C. Liang, S. Sahakalkan, S. Roth, Electrical Characterization of the Mutual Influences Between Gas Molecules and Single-Walled Carbon Nanotubes, *Small* **2008**, *4*, 432–436.
- [113] J. Robertson, Electronic and atomic structure of diamond-like carbon, *Semiconductor Science and Technology* **2003**, *18*, S12–S19.
- [114] F. Kreupl, R. Bruchhaus, P. Majewski, J.B. Philipp, R. Symanczyk, T. Happ, C. Arndt, M. Vogt, R. Zimmermann, A. Buerke, A.P. Graham, M. Kund, Carbon-Based Resistive Memory, IEEE International Electron Devices Meeting 2008, Technical Digest, Seiten 521 – 524.
- [115] S.V. Rotkin, K. Hess, Possibility of a metallic field-effect transistor, *Applied Physics Letters* **2004**, *84*, 3139–3141.
- [116] J. F. Verweij, J. H. Klootwijk, Dielectric breakdown I: A review of oxide breakdown, *Microelectronics Journal* **1996**, *27*, 611 – 622.
- [117] A. Bachtold, M. Henny, C. Terrier, C. Strunk, C. Schönenberger, J.-P. Salvetat, J.-M. Bonard, L. Forró, Contacting carbon nanotubes selectively with low-ohmic contacts for four-probe electric measurements, *Applied Physics Letters* **1998**, *73*, 274–276.
- [118] L.V. Govor, J. Parisi, Hopping Charge Transport in Honeycomb Carbon Network Structures, *Zeitschrift für Naturforschung A* **2002**, *57a*, 757 – 779.
- [119] N. Apsley, H.P. Hughes, Temperature- and field-dependence of hopping conduction in disordered systems, II, *Philosophical Magazine* **1975**, *31*, 1327 – 1339.
- [120] P.J. Elliott, A.D. Yoffe, D.E. Davis, Hopping Conduction in Amorphous Germanium, *AIP Conference Proceedings* **1974**, *20*, 311 – 319.
- [121] K. Ishibashi, M. Suzuki, T. Ida, Y. Aoyagi, Formation of coupled quantum dots in single-wall carbon nanotubes, *Applied Physics Letters* **2001**, *79*, 1864–1866.

- [122] H. Maki, T. Mizuno, S. Suzuki, T. Sato, Y. Kobayashi, Multi-Back-Gate Control of Carbon Nanotube Double-Quantum Dot, *Japanese Journal of Applied Physics* **2009**, 48, 04C201.
- [123] H.W.C. Postma, T. Teepen, Z. Yao, M. Grifoni, C. Dekker, Carbon Nanotube Single-Electron Transistors at Room Temperature, *Science* **2001**, 293, 76 – 79.
- [124] M. Suzuki, K. Ishibashi, K. Toratani, D. Tsuya, Y. Aoyagi, Tunnel barrier formation using argon-ion irradiation and single quantum dots in multiwall carbon nanotubes, *Applied Physics Letters* **2002**, 81, 2273–2275.
- [125] G. Buchs, D. Bercioux, P. Ruffieux, P. Gröning, H. Grabert, O. Gröning, Electron Scattering in Intrananotube Quantum Dots, *Physical Review Letters* **2009**, 102, 245505.
- [126] W. Demtröder, Experimentalphysik 2 - Elektrizität und Optik, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York **1999**.
- [127] L. Novotny, B. Hecht, Principles of Nano-Optics, Cambridge University Press **2006**.
- [128] E. Hecht, A. Zajac, Optics, Addison-Wesley Publishing Company **1979**.
- [129] H. Zeng, L. Jiao, X. Xian, X. Qin, Z. Liu, X. Cui, Reflectance spectra of individual single-walled carbon nanotubes, *Nanotechnology* **2008**, 19, 045708 (4pp).
- [130] www.luxpop.com, Thin film and bulk index of refraction and photonics calculations.
- [131] www.refractiveindex.info, Refractive index database.
- [132] D. Drouin, A.R. Couture, D. Joly, X. Tastet, V. Aimez, R. Gauvin, CASINO V2.42 - A Fast and Easy-to-use Modeling Tool for Scanning Electron Microscopy and Microanalysis Users, *Scanning* **2007**, 29, 92 – 101.

Liste der Veröffentlichungen

Artikel

- A. Vijayaraghavan, C.W. Marquardt, S. Dehm, F. Hennrich, R. Krupke, Defect imaging in single-walled carbon nanotubes by voltage-contrast scanning electron microscopy, akzeptiert zur Veröffentlichung von *Carbon*, September **2009**.
- A. Vijayaraghavan, S. Blatt, C.W. Marquardt, S. Dehm, R. Wahi, F. Hennrich, R. Krupke, Imaging electronic structure of carbon nanotubes by voltage-contrast scanning electron microscopy, *Nano Research*, **2008**, 1, 321-332.
- C.W. Marquardt, S. Dehm, A. Vijayaraghavan, S. Blatt, F. Hennrich, R. Krupke, Reversible metal-insulator transitions in metallic single-walled carbon nanotubes, *Nano Letters*, **2008**, 8, 2767-2772.
- C.W. Marquardt, S. Blatt, F. Hennrich, H. v.Löhneysen, R. Krupke, Probing dielectrophoretic force fields with metallic carbon nanotubes, *Applied Physics Letters*, **2006**, 89, 183117.
- C.W. Marquardt, Transporteigenschaften von Bündeln metallischer Kohlenstoff-Nanoröhren, Fakultät für Physik der Universität Karlsruhe (TH), **2006**.

Konferenzbeiträge

- C.W. Marquardt, S. Dehm, F. Hennrich, A. Blaszczyk, S. Grunder, M. Mayor, R. Krupke, Molecule nanotube hybrids, International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials (IWEPM), Kirchberg, Austria, März **2009**.
- C.W. Marquardt, A. Vijayaraghavan, S. Dehm, F. Hennrich, R. Krupke, Reversible local metal-insulator transition in metallic single-walled carbon nanotubes, Nanotube Conference 2008, Montpellier, Frankreich, Juni/Juli **2008**.

- C.W. Marquardt, A. Vijayaraghavan, S. Dehm, F. Hennrich, R. Krupke, Reversible local metal-insulator transition in metallic single-walled carbon nanotubes, International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials (IWEPNM), Kirchberg, Austria, März **2008**.
- C.W. Marquardt, A. Vijayaraghavan, S. Dehm, F. Hennrich, H. v.Löhneysen, R. Krupke, Fabrication of nanogaps in individual metallic SWNTs, International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials (IWEPNM), Kirchberg, Austria, März **2007**.
- C.W. Marquardt, F. Hennrich, H. v.Löhneysen, R. Krupke, Electron transport in bundles of metallic single-walled carbon nanotubes, DPG Spring Meeting of the Division Condensed Matter, Dresden, März **2006**.
- C. Marquardt, H. v. Löhneysen, D. Beckmann, R. Krupke, Electron transport in bundles of metallic single-walled carbon nanotubes, Meeting German-Israeli Foundation for Scientific Research and Development, Dresden, Juni **2005**.