

Konfokale Mikroskopie an individuellen und gebündelten einwandigen Kohlenstoffnanoröhren

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

von der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften des

Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

Dissertation

von

Dipl. Chem. Ninette Stürzl

aus Heidelberg

Dekan: Prof. Dr. Martin Bastmeyer

Referent: Prof. Dr. Manfred M. Kappes

Korreferent: PD Dr. Andreas-Neil Unterreiner

Tag der mündlichen Prüfung: 20.07.2012

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Theoretische Einführung	3
2.1. Geometrische und elektronische Struktur der Kohlenstoffnanoröhren	3
2.1.1. Definition	3
2.1.2. Die räumliche Struktur von Kohlenstoffnanoröhren und ihre Nomen- klatur	4
2.1.3. Elektronische Eigenschaften der Kohlenstoffnanoröhren	6
2.2. Optische Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren	11
2.2.1. Absorption von Photonen - Bildung von Exzitonen	12
2.2.1.1. Beschreibung als Einteilchenproblem über die elektronische Zustandsdichte	12
2.2.1.2. Beschreibung als Zweiteilchenproblem über die exzitonische Zustandsdichte	13
2.2.2. Raman-Spektroskopie an Kohlenstoffnanoröhren	17
2.2.2.1. Ramanprozesse erster Ordnung	17
2.2.2.2. Ramanprozesse zweiter Ordnung	18
2.2.2.3. Berechnung der Raman-Spektren von Kohlenstoffnanoröhren	20
2.2.2.4. Wichtige Raman-aktive Schwingungen von Kohlenstoffna- noröhren	22
2.2.2.5. Umgebungseffekte auf Raman-Spektren	26
2.2.2.5.1. Bündel aus Kohlenstoffnanoröhren	26
2.2.2.5.2. Mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren	27
2.2.2.5.3. Wechselwirkung der Röhre mit dem Substrat . .	28
2.2.3. Photolumineszenzspektroskopie an SWNTs	30
2.2.3.1. (n, m) -Abhängigkeit der Übergangsenergien von Nanoröhren	31
2.2.3.2. Nicht-vertikale und schwingungsgekoppelte Übergänge . .	32

2.2.3.3.	Quantenausbeuten von Kohlenstoffnanoröhren - Relaxationsprozesse	33
2.2.3.4.	Veränderung der Übergangsenergien durch Umgebungseffekte	34
2.2.3.4.1.	Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstante . .	34
2.2.3.4.2.	Bündel aus Kohlenstoffnanoröhren	35
2.2.3.4.3.	Wechselwirkungen der Röhre mit dem Substrat .	35
2.2.3.4.4.	Mechanische Deformation von Kohlenstoffnanoröhren	36
3.	Experimentelle Methoden	37
3.1.	Das konfokale Photolumineszenzmikroskop	37
3.1.1.	Das Lasersystem	37
3.1.2.	Die Strahlführung	40
3.1.3.	Die Detektionseinheit	40
3.1.4.	Aufnahme von Photolumineszenzbildern	41
3.1.5.	Aufnahme von Photolumineszenzkonturkarten	43
3.2.	Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrenproben	43
3.2.1.	Herstellung ultralanger horizontal ausgerichteter SWNTs	44
3.2.1.1.	Das Probendesign	44
3.2.1.2.	Wachstumsmechanismus	45
3.2.2.	Herstellung von SWNTs auf Siliziumdioxid-Kugeln	47
3.2.3.	Herstellung von SWNT-Lösungen in Toluol	48
3.3.	Manipulation von Kohlenstoffnanoröhren mit dem Rasterkraftmikroskop .	49
4.	Neuentwickelte Techniken zur PL- und Raman-Spektroskopie	51
4.1.	Raman-Mikroskopie im niederfrequenten Bereich	51
4.1.1.	Motivation	51
4.1.2.	Technische Anforderungen	52
4.1.3.	Anregung, Strahlführung und Detektion	53
4.1.4.	Justage des Raman-Mikroskops	56
4.1.5.	Aufnahme von Raman-Bildern	57
4.1.6.	Charakterisierung des Detektionsbereichs über die Referenzsysteme Schwefel und L-Cystin	58
4.1.7.	Ein Beispiel für die Leistungsfähigkeit des niederfrequenten Raman-Mikroskops: Messungen an polymorphen Pharmazeutika	59

4.2.	Kombinierte Raman- und Photolumineszenzmikroskopie	62
4.2.1.	Motivation	62
4.2.2.	Anregung, Strahlführung und Detektion	64
4.2.3.	Aufnahme von PL- und Raman-Bildern	66
4.2.4.	Ein Anwendungsbeispiel: Messungen an Cadmiumselenid	67
4.3.	Raman-Imaging mit durchstimmbaren Bandpassfiltern	68
4.3.1.	Motivation	68
4.3.2.	Das Konzept des durchstimmbaren Bandpassfiltersystems	69
4.3.3.	Aufbau zur Aufnahme eines Bildes durch punktweises Rastern	70
4.3.4.	Erste Messungen an CVD-SWNTs	72
4.4.	Zusammenfassung der Resultate	74
5.	Photolumineszenzmessungen an einzelnen (9,7)-SWNTs in Transistoren	77
5.1.	Motivation	77
5.2.	Herstellung der Transistoren über Dielektrophorese	78
5.2.1.	Herstellung und Charakterisierung der (9,7)-angereicherten Lösung	78
5.2.2.	Dielektrophoretische Abscheidung	79
5.3.	Charakterisierung der Transistoren	80
5.4.	Substrateffekte der (9,7)-SWNTs	86
5.5.	Korrelation von Raman- <i>D</i> -Peak und PL- <i>DE</i> -Peak	87
5.6.	Zusammenfassung der Resultate	89
6.	Niederenergetische Schwingungen von Kohlenstoffnanoröhren	91
6.1.	Raman-Messungen an Volumenproben	91
6.2.	Mikroskopie an ultralangen CVD-SWNTs auf Si/SiO ₂	92
6.2.1.	Das Auftreten von <i>LF</i> -Signalen	95
6.2.2.	Signal bei 46 cm ⁻¹	95
6.2.3.	Spektren ohne strukturlosen <i>LF</i> -Hintergrund	97
6.3.	Mikroskopie an Bündeln auf Siliziumdioxid-Kugeln	98
6.3.1.	Bilder von geordneten SWNT-Bündeln auf Siliziumdioxid-Kugeln	99
6.4.	Zusammenfassung der Resultate	103
7.	PL- und Raman-Messungen an FIB-, SEM- und AFM-manipulierten Röhren	105
7.1.	FIB-Schnitte an einer ultralangen einzelnen SWNT	106

7.2.	Auftrennen von SWNT-Bündeln mithilfe des AFMs	109
7.2.1.	Manipulation der SWNT-Bündel	109
7.2.2.	Charakterisierung über die Raman-Mikroskopie	112
7.3.	Formen von SWNT-Kreisen über SEM-Schnitte und AFM-Manipulation	119
7.3.1.	Manipulation	119
7.3.2.	Untersuchungen mit dem 632,8 nm-Raman-Aufbaus	123
7.3.2.1.	Verschiebungen der Raman-Frequenzen durch das Formen von Kreisen	125
7.3.3.	Auf dem Weg zur Messung des Aharonov-Bohm-Effekts	127
7.4.	Zusammenfassung der Resultate	128
8.	Zusammenfassung und Ausblick	130
	Literatur	135
A.	Niederfrequente Raman-Spektroskopie an pharmazeutischen Wirkstoffen	149
B.	PL-Messungen an (9,7)-SWNT-Transistoren	151
C.	Manipulation von Bündeln	152

1. Einleitung

Kohlenstoffnanoröhren sind aufgrund ihrer elektrischen und optischen Eigenschaften vielversprechende Materialien für die Nanoelektronik, wo sie in Zukunft in Form von Leiterbahnen, Transistoren oder Sensoren Verwendung finden können [1–3]. Für einen erfolgreichen industriellen Einsatz der Röhren ist es entscheidend, zum einen ihre fundamentalen physikalischen Eigenschaften genau zu verstehen und zum anderen Methoden zur Charakterisierung von Nanoröhrenproben und Bauteilen in Hinblick auf ihre Qualität und Produktzusammensetzung zu entwickeln.

Photolumineszenz- (PL) und Raman-Mikroskopie wurden bereits in zahlreichen Studien als schonende und verhältnismäßig einfache Methoden zur Untersuchung von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren (*Single-Walled Carbon Nanotubes*, SWNTs) eingesetzt. Seit den ersten erfolgreichen Raman-Messungen 1997 [4] und ersten PL-Messungen 2002 [5] an SWNT-Proben wurden auf diesem Gebiet große Fortschritte erzielt [6–17]. Die Qualitätsmängel der bislang verfügbaren SWNT-Proben stellen jedoch in Form ihrer strukturellen Inhomogenität und Bündelaggregation das Forschungsfeld weiterhin vor viele große Herausforderungen. Es ist daher zum einen wichtig, Synthesestrategien für homogene Proben mit Einzelröhren zu finden, zum anderen aber auch die Eigenschaften von SWNT-Bündeln besser zu verstehen. Darüber hinaus ist es erforderlich, die Methoden zur Qualitätskontrolle der Proben dahingehend weiterzuentwickeln, dass eine Charakterisierung nicht nur schnell und großflächig anwendbar durchgeführt werden kann, sondern dass auch möglichst alle SWNTs erfasst werden können.

Der apparative Schwerpunkt dieser Arbeit bestand daher in der Weiterentwicklung der bestehenden Methoden zur Raman- und PL-Mikroskopie in Hinblick auf den Detektionsbereich, die zeitliche und räumliche Korrelation verschiedener Spektroskopiearten sowie die Aufnahmegeschwindigkeit während des Imagings. Dies wurde durch den Aufbau eines niederfrequenten Raman-Mikroskops, eines kombinierten Raman-PL-Mikroskops sowie der

Entwicklung eines durchstimmbaren Bandpassfiltermoduls erzielt und wird in Kapitel 4 erläutert.

Mithilfe der in dieser Arbeit beschriebenen Neuentwicklungen gelang es, den bislang kaum erforschten niederfrequenten Schwingungsbereich von Kohlenstoffnanoröhren erstmalig an unbehandelten SWNTs und SWNT-Bündeln zu untersuchen. Vergleichbare Raman-Messungen konnten bisher erst nach der Behandlung von SWNTs mit Gold unter Ausnutzung des SERS-Effekts (*Surface-Enhanced Raman Scattering*, oberflächenverstärkte Ramanstreuung) durchgeführt werden [18]. In diesem Bereich werden neben den Atmungsmoden dicker Röhren auch asymmetrische Ringmoden und niederenergetische longitudinale optische Moden sowie Signaturen von Bündeln erwartet [4, 19–21]. Um Informationen über SWNTs in SWNT-Bündeln zu erhalten, wurden diese durch die Manipulation mit einem Rasterkraftmikroskop (*Atomic Force Microscope*, AFM) in kleinere Unterbündel und Einzelröhren aufgespalten. Die Ergebnisse zu den niederfrequenten Schwingungen werden in Kapitel 6 und 7 zusammengefasst.

In einer weiteren Manipulationsarbeit wurden mit einer AFM-Spitze zum ersten Mal Kreise mit Durchmessern im Mikrometerbereich aus SWNT-Segmenten geformt, über das Raman-Mikroskop abgebildet und anschließend über Elektronenlithografie mit Goldelektroden kontaktiert. Ein zukünftiges Ziel ist hierbei die Messung des Aharonov-Bohm-Effekts. Die Resultate werden in Kapitel 7 vorgestellt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zudem in Zusammenarbeit mit der Gruppe von Prof. Dr. Ralf Krupke des Instituts für Nanotechnologie (KIT) SWNT-Transistoren über die dielektrophoretische Abscheidung von SWNTs zwischen Elektrodenpaaren hergestellt und spektroskopisch untersucht, wie in Kapitel 5 dargestellt. Entsprechende Transistoren konnten später als Wasserstoffsensoren eingesetzt werden [22, 23].

2. Theoretische Einführung

Seit ihrer Entdeckung durch Ijima im Jahre 1991 [24] wurden Kohlenstoffnanoröhren theoretisch und experimentell intensiv untersucht. Das folgende Kapitel gibt einen Überblick über den aktuellen Stand der Nanoröhrenforschung, wobei das Hauptaugenmerk darauf liegt, die zum Verständnis der nachfolgenden Kapitel dieser Doktorarbeit nötigen Grundlagen, also die optischen und mechanischen Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren sowie die damit verknüpften Charakterisierungsmethoden, zu erörtern.

2.1. Geometrische und elektronische Struktur der Kohlenstoffnanoröhren

2.1.1. Definition

Kohlenstoffnanoröhren (CNTs, *Carbon Nanotubes*) sind hohle Zylinder aus einer Monolage sp^2 -hybridisierter Kohlenstoffatome, deren Durchmesser d im Nanometerbereich liegen. Entgegen ihrer räumlichen Beschränkung in der Umfangsrichtung können CNTs theoretisch unendlich lang werden (in Realität immerhin mehrere Zentimeter lang [25]), weswegen sie zu den quasi-eindimensionalen Nanostrukturen gezählt werden. Diese Quasi-Eindimensionalität hat einen signifikanten Einfluss auf die elektronischen und optischen Eigenschaften der Röhre, wie die folgenden Unterabschnitte zeigen werden. Ähnlich der russischen Matroschka können CNTs in ihrem Hohlraum weitere Röhren kleinerer Durchmesser beinhalten, wobei sie dann als „mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren“ (*Multi-Walled Nanotubes*, MWNTs) bezeichnet werden. Andernfalls spricht man von „einwandigen Kohlenstoffnanoröhren“ (*Single-Walled Nanotubes*, SWNTs). Im Folgenden werden vornehmlich letztere behandelt, da in dieser Doktorarbeit ausschließlich an SWNTs geforscht wurde.

2.1.2. Die räumliche Struktur von Kohlenstoffnanoröhren und ihre Nomenklatur

Zur Beschreibung des Aufbaus von Kohlenstoffnanoröhren hat sich das sogenannte „Aufroll-Modell“ (*roll-up model*) etabliert, welches die zum Teil aus komplexen Einheitszellen mit mehreren hundert Atomen bestehenden Röhren anhand lediglich zweier Parameter n und m , des chiralen Index (n, m) , eindeutig beschreibt [26]. Dazu wird Gebrauch davon gemacht, dass Kohlenstoffnanoröhren aufgrund der hexagonalen Symmetrie ihres Gitters von sp^2 -Kohlenstoffatomen formal als eine aufgerollte Lage Graphen beschrieben werden können. Wie in Abb. 2.1 dargestellt wird dazu eine Graphenschicht entlang eines definierten „chiralen Vektors“ \vec{C}_h nahtlos zu einer Nanoröhre aufgerollt, wobei \vec{C}_h als Linearkombination der beiden Einheitsvektoren des Graphengitters \vec{a}_1 und \vec{a}_2 ausgedrückt wird:

$$\vec{C}_h = n \cdot \vec{a}_1 + m \cdot \vec{a}_2 \quad (2.1)$$

mit $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = a_0 = \sqrt{3} \cdot a_{C-C} = 2,461 \text{ \AA}$ und dem Abstand $a_{C-C} = 1,42 \text{ \AA}$ zweier benachbarter Kohlenstoffatome. Der chirale Vektor muss dabei zwei Kriterien erfüllen, um die Struktur einer Röhre vollständig zu beschreiben. Einerseits muss er so gewählt werden, dass sein Betrag dem Umfang der Röhre entspricht. Der Betrag berechnet sich aus n und m über

$$d = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{a_0}{\pi} \cdot \sqrt{n^2 + n \cdot m + m^2} \quad (2.2)$$

Andererseits lassen sich Kohlenstoffnanoröhren in achirale Röhren und chirale Röhren mit rechts- oder linksdrehender Helizität einteilen. Entscheidend für die Helizität ist dabei, welchen Winkel θ der Aufrollvektor \vec{C}_h relativ zu \vec{a}_1 einnimmt. Aufgrund der hexagonalen Symmetrie des Graphengitters erhält man für $\theta=0^\circ$ und 30° die sogenannten achiralen *Zigzag*- und *Armchair*-Röhren, für die dazwischenliegenden Winkel die chiralen Röhren. Winkel zwischen 30° und 60° ergeben die jeweiligen Enantiomere der zwischen 0° und 30° erzeugten Röhren, weswegen sich der Bereich zur eindeutigen Beschreibung der Struktur auf \vec{C}_h mit chiralem Winkel $0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ$ reduziert. In Abb. 2.1 sind die Vektoren sowie die resultierenden Röhrenstrukturen beispielhaft für je eine *Zigzag*-, *Armchair*- und achirale Röhre gezeigt. Der chirale Winkel lässt sich aus n und m errechnen über

$$\cos(\theta) = \frac{\vec{a}_1 \cdot \vec{C}_h}{|\vec{a}_1| \cdot |\vec{C}_h|} = \frac{n + m/2}{\sqrt{n^2 + n \cdot m + m^2}} \quad (2.3)$$

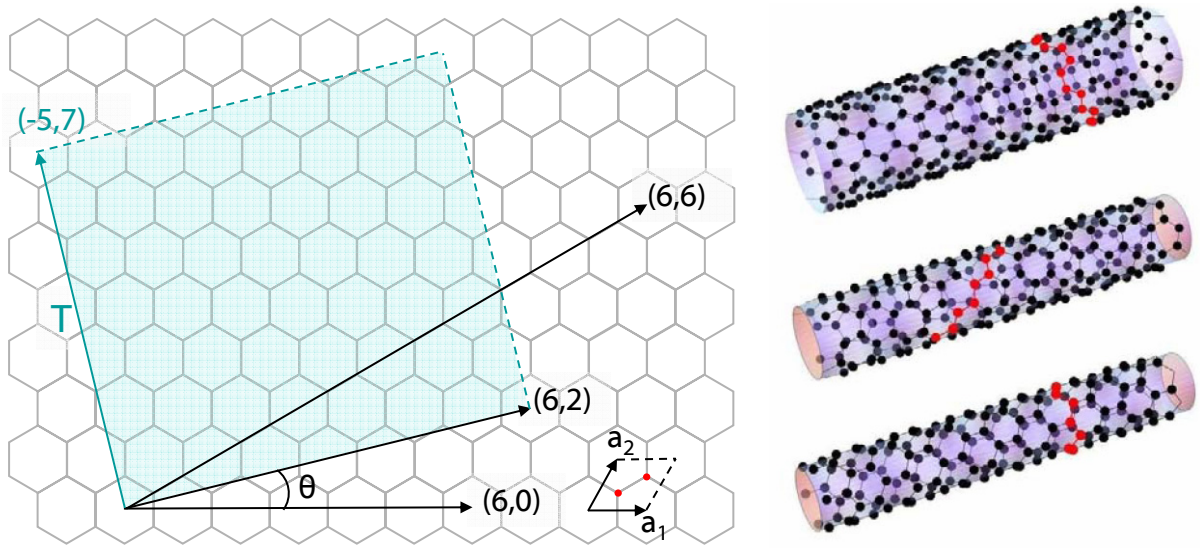


Abbildung 2.1.: Wabengitter des Graphens mit den Basisvektoren \vec{a}_1 und \vec{a}_2 . Die Einheitszelle des Graphens (schwarz gestrichelte Raute) umfasst zwei Kohlenstoffatome (rot). Der Aufrollvektor der Kohlenstoffnanoröhre wird über die Linearkombination aus beiden Basisvektoren $\vec{C}_h = n \cdot \vec{a}_1 + m \cdot \vec{a}_2$ festgelegt. \vec{C}_h zeigt senkrecht zur Röhrenachse, sein Betrag entspricht dem Röhrenumfang. Der chirale Winkel θ beschreibt die Ausrichtung von \vec{C}_h relativ zu \vec{a}_1 . *Zigzag*-Röhren mit $\theta = 0^\circ$ und *Armchair*-Röhren mit $\theta = 30^\circ$ sind achiral, zwischen 0° und 30° liegen chirale Nanoröhren vor. Als Beispiele sind die \vec{C}_h der achiralen (6,0)-*Zigzag*, der chiralen (6,2)- und der achiralen (6,6)-*Armchair*-Röhre auf dem Wabengitter eingezeichnet. Rechts ist ihre Struktur nach dem nahtlosen Aufrollen dargestellt. Zur Veranschaulichung der Elementarzelle einer (n, m) -Kohlenstoffnanoröhre ist der Translationsvektor \vec{T} der (6,2)-Röhre eingezeichnet, der die Elementarzelle gemeinsam mit dem \vec{C}_h aufspannt (blau unterlegt). Nach [26].

Über die Parameter n und m lassen sich auch weitere wichtige Größen wie der Translationsvektor \vec{T} , der gemeinsam mit dem Vektor \vec{C}_h die Einheitszelle der Kohlenstoffnanoröhre (in Abb. 2.1 blau unterlegt) aufspannt sowie die Anzahl der in dieser Einheitszelle enthaltenen Kohlenstoffatome N_c berechnen. Wie man am folgenden Beispiel sehen kann, spielt die Chiralität einer Kohlenstoffnanoröhre für die Größe ihrer Einheitszelle eine entscheidende Rolle: So umfasst die Elementarzelle der in dieser Doktorarbeit häufig verwendeten, chiralen (9,7)-SWNT mit einem Durchmesser von 1,16 nm 772 Kohlenstoffatome, wohingegen die achirale (8,8)-Röhre mit einem ähnlichen Durchmesser nur 32 Kohlenstoffatome pro Einheitszelle besitzt. Dies macht die Berechnung elektronischer Eigenschaften für chirale Röhren über *Ab-Initio*-Methoden wie Hartree-Fock oder Dichtefunktionaltheorie (DFT) gegenüber den achiralen Spezies deutlich aufwendiger.

2.1.3. Elektronische Eigenschaften der Kohlenstoffnanoröhren

Aufgrund ihres quasi-eindimensionalen Charakters besitzen Kohlenstoffnanoröhren besondere elektronische Eigenschaften, die sich in Abhängigkeit von Durchmesser und Helizität verändern. Bereits 1992 wurde beispielsweise theoretisch vorhergesagt, dass Kohlenstoffnanoröhren je nach (n, m) -Struktur metallischen oder halbleitenden Charakter aufweisen [27, 28]. Sechs Jahre später konnte dies schließlich experimentell durch Rastertunnelmikroskopie (*scanning tunneling microscopy*, STM) bestätigt werden [29, 30]. Diese verblüffenden theoretischen Vorhersagen wurden durch die Entwicklung des sogenannten „Schnittlinienkonzepts“ (*concept of cutting lines*) [27, 28, 31] erzielt, welches sich wie das Aufroll-Modell die strukturelle Ähnlichkeit der Kohlenstoffnanoröhren mit Graphen zu Nutze macht und damit besonders bei chiralen Röhren mit großen Einheitszellen den Rechenaufwand gegenüber *Ab-Initio*-Berechnungen drastisch verringert. Dabei wird angenommen, dass sich im Fall eines strukturell gleichen Aufbaus die elektronischen Eigenschaften eines eindimensionalen Systems als Untermenge eines höherdimensionalen Systems darstellen lassen. Ist dieses System zweidimensional, wie es auf Graphen zutrifft, kann eine solche Untermenge durch parallele, äquidistante Schnittlinien (*cutting lines*) in der elektronischen Dispersionsrelation des 2D-Systems, deren Abstände und Längen durch adäquate Randbedingungen festgelegt werden, erhalten werden.

Elektronische Struktur des Graphens Dazu wird zunächst die elektronische Dispersionsrelation E_{g2D} für Graphen berechnet, wofür die *Tight-Binding*-Näherung außerordentlich gute Ergebnisse liefert [28, 32, 33]. Im Graphen ist jedes Kohlenstoffatom sp^2 -hybridisiert und planar mit drei Nachbaratomen verbunden. Durch die Bindungsbildung mit den Nachbaratomen werden bindende σ und anti-bindende σ^* - sowie bindende π - und anti-bindende π^* -Molekülorbitale ausgebildet. Während die σ -Orbitale, die innerhalb der Graphenschicht liegen und den Großteil der Bindungsenergie beinhalten, für die elastischen Eigenschaften der Graphenschicht verantwortlich sind, sind sie energetisch weit vom Fermi-niveau entfernt und ihre Elektronen stark lokalisiert, sodass sie wenig zu den elektronischen Eigenschaften von Graphen beitragen. Demgegenüber befinden sich die π -Orbitale in der Nähe des Fermi-niveaus und sind über den gesamten 2D-Kristall delokalisiert. Ihre Elektronen sind somit der bestimmende Faktor für die elektronischen Eigenschaften von Graphen, sodass die Hückel-Näherung eingeführt werden kann. Die Berechnung von E_{g2D} erfolgt im reziproken Raum, wobei die reziproken Einheitsvektoren \vec{k}_1 und \vec{k}_2 (mit

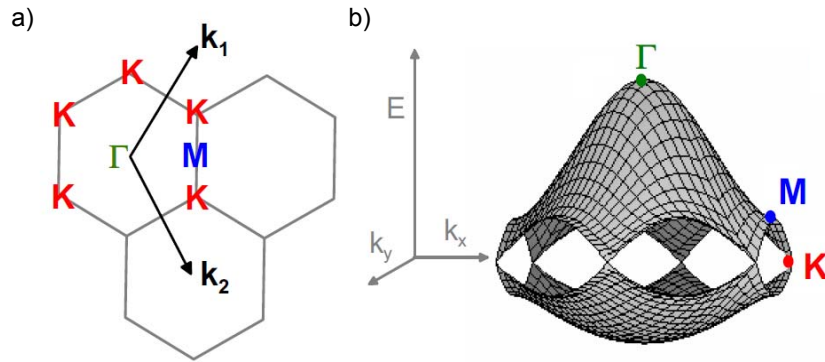


Abbildung 2.2.: a) Graphen: Die Vektoren \vec{k}_1 und \vec{k}_2 spannen das reziproke Gitter auf. Die erste *Brillouin-Zone* mit den Symmetriepunkten Γ , K und M ist rot markiert (nach [32]). b) Energiedispersionsrelation von Graphen unter ausschließlicher Berücksichtigung der π -Elektronen. An den K -Punkten berühren sich Valenz- und Leitungsband des Graphens, sodass er zu den *Zero-Gap*-Halbleitern gezählt wird. Nach [26].

$\vec{a}_i \cdot \vec{k}_j = 2\pi\delta_{ij}$) die erste *Brillouin-Zone* (BZ) aufspannen. In Abb. 2.2 a) ist die erste BZ mit ihren Symmetriepunkten Γ , K und M gezeigt. Die aus der *Tight-Binding*-Berechnung erhaltene Energiedispersion des Graphens ist in Abb. 2.2 b) zu sehen und weist am K -Punkt eine Besonderheit auf: Hier berühren sich Valenz- und Leitungsband auf Höhe der Fermienergie, weshalb Graphen zu den *Zero-Gap*-Halbleitern zählt. Dies hat auf die elektronische Struktur der Nanoröhren einen erheblichen Einfluss, wie im nächsten Paragraphen gezeigt wird.

Elektronische Struktur der Kohlenstoffnanoröhre Zur Berechnung der elektronischen Struktur der Kohlenstoffnanoröhren wird die Graphenschicht gemäß des Aufroll-Modells entlang des Vektors \vec{C}_h zu einer Röhre aufgerollt, wobei die Krümmung der Graphenoberfläche zunächst vernachlässigt wird. Da das *Tight-Binding*-Modell zur Berechnung der elektronischen Struktur eines Materials Blochwellen, also stehende Wellen mit Translationssymmetrie, verwendet, muss senkrecht zur Röhrenachse die periodische Randbedingung

$$m \cdot \lambda = \left| \vec{C}_h \right| = \pi \cdot d \quad (2.4)$$

erfüllt sein, die zur konstruktiven Interferenz einer stehenden Welle mit der Wellenlänge λ entlang des Röhrenumfangs führt. m wird durch die Anzahl der Kohlenstoffatome N_c innerhalb der Elementarzelle festgelegt, da diese der maximalen Anzahl von Knotenpunkten

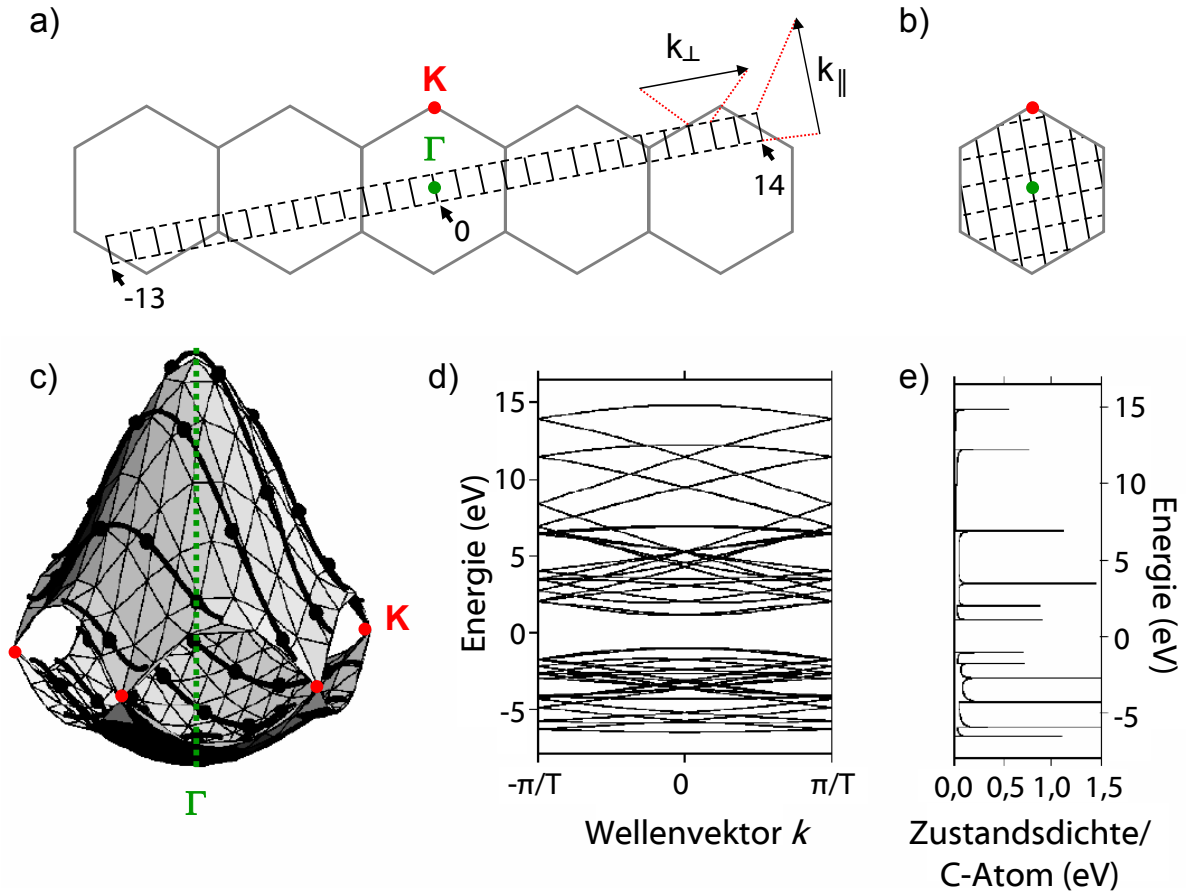


Abbildung 2.3.: a) Die Vektoren \vec{k}_{\parallel} und \vec{k}_{\perp} erzeugen die erste Brillouin-Zone (BZ) der (4,2)-Kohlenstoffnanoröhre. Dabei werden parallele Linien mit dem Abstand $2/d$ und der Länge $2\pi/|\vec{T}|$ in das reziproke Gitter des Graphens geschnitten. Die Linien erstrecken sich leiterartig mit einer Laufzahl m von -13 bis 14 entlang der Richtung von \vec{k}_{\perp} . b) Die Linien werden in die 1. BZ zurückgefaltet und ergeben so kontinuierliche, parallele Schnittlinien im Abstand $2/d$. c) Drei-dimensionale Darstellung der elektronischen Dispersionsrelation des Graphens mit den schwarz markierten Schnittlinien, welche die eindimensionale elektronische Dispersionsrelation der (4,2)-Nanoröhre darstellen. d) Bandstruktur der (4,2)-Röhre: Projektion der Energiedispersionsrelation auf die $E k_{\parallel}$ -Ebene und e) ihre Zustandsdichte. Nach [31].

der stehenden Welle entspricht. Bei zwei Knotenpunkten pro Wellenlänge können also maximal $N_c/2 = N$ erlaubte Beträge für \vec{C}_h erhalten werden. Somit gilt $1 - N/2 \leq m \leq N/2$. Entlang der Röhrenachse gibt es im theoretischen Idealfall einer unendlich langen Nanoröhre keine Randbedingungen. Die erste BZ der Nanoröhre wird nun über die reziproken Äquivalente von \vec{C}_h und \vec{T} , zugänglich über die Relationen

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

$$\vec{k}_\perp \cdot \vec{T} = \vec{k}_\parallel \cdot \vec{C}_h = 0 \quad (2.6)$$

aufgespannt. So entstehen parallele Linien mit dem Abstand $2/d$ und der Länge $2/|\vec{T}|$, die eine Leiter bilden, wie in Abb. 2.3 a) anhand der (4,2)-*Zigzag*-Nanoröhre zu sehen. Für $m = 0$ schneidet die Linie den Γ -Punkt, insgesamt durchläuft m Werte von -13 bis 14. Die Schnittlinien können durch Faltung auf die erste BZ reduziert werden (siehe Abb. 2.3 b)). Aus der Leiter entstehen so in ihrer Ausdehnung unbegrenzte Linien entlang \vec{k}_\parallel , die parallel mit Abstand $\frac{2}{d}$ nebeneinanderliegen und damit die eindimensionalen Eigenschaften der Röhren gut beschreiben. In Abb. 2.3 c) ist die elektronische Dispersionsrelation der (4,2)-Nanoröhre als vollständig reduzierte Schnittlinien in der zweidimensionalen elektronischen Dispersionsrelation des Graphens zu sehen. Mehr Übersichtlichkeit über die resultierende Bandstruktur der Röhre erhält man, indem die Schnittkurven aller Linien auf die $E k_\parallel$ -Ebene projiziert werden (siehe Abb. 2.3 d)). Abb. 2.3 e) schließlich zeigt die aus den Bändern errechnete Zustandsdichte der Röhre mit ihren deutlich erkennbaren *Van-Hove-Singularitäten* (VHS). Für jedes Band $\epsilon(k)$ lässt sich die Zustandsdichte $n(E)$ über

$$n(E) = \frac{2}{l} \sum_i \int d k \delta(k - k_i) \left| \frac{d\epsilon(k)}{dk} \right|^{-1} \quad (2.7)$$

berechnen, wobei k_i über $E_{\epsilon(k_i)} = 0$ festgelegt wird [34]. Eine VHS tritt also genau dann auf, wenn k_i ein Extremwert des Bandes ist. VHS sind ein typisches Merkmal von eindimensionalen Strukturen und sind entscheidend für die physikalischen Eigenschaften der Nanoröhren, da die Elektronen scharf auf wenige Energien verteilt sind. Die Existenz der VHS konnte mithilfe von zahlreichen Charakterisierungsmethoden bestätigt werden, darunter STM- [27, 28], Raman- [26, 35–37], Absorptions- [37] und Photolumineszenzmessungen [38, 39].

Im vorangegangenen Paragraphen wurde erwähnt, dass der K -Punkt der ersten BZ von Gra-

phen ein Symmetriepunkt von besonderer Bedeutung für die Kohlenstoffnanoröhren ist. An diesem berühren sich Valenz- und Leitungsband des Graphens. Für die Bandstruktur einer Kohlenstoffnanoröhre ist es dabei ausschlaggebend, ob Schnittlinien ihrer ersten BZ durch diesen Symmetriepunkt hindurch schneiden, denn nur an diesem Punkt sind Zustände auf dem Niveau der Fermienergie vorhanden, was dazu führt, dass die befindliche Nanoröhre keine Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband aufweist und damit metallische Leitfähigkeit erhält. Ein Schnittpunkt mit dem K -Punkt ist genau dann möglich, wenn die Relation $n - m = 3i$ erfüllt ist, wobei i eine natürliche Zahl ist. Die Schnittlinien aller übrigen Nanoröhren verfehlen den K -Punkt. Valenz- und Leitungsband berühren sich daher an keinem Punkt der elektronischen Dispersionsrelation und so werden Röhren dieses Typs zu den halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren gezählt. Für sie existiert eine weitere Unterteilung in die beiden Familien $p = \text{mod}(n - m, 3) = 1$ („*mod1*-Röhren“) und $p = 2$ („*mod2*-Röhren“)[39], deren Signifikanz in den folgenden Abschnitten behandelt wird. Ein vergrößerter Ausschnitt der Umgebung des K -Punkts ist in Abb. 2.4 für alle drei Röhrentypen gezeigt. Die Eigenschaften der Kohlenstoffnanoröhren folgen auch weiteren strukturellen Trends, die vom chiralen Index (n, m) abhängig sind, wie wir in Abschn. 2.2 sehen werden.

Schwächen des Modells: Krümmung und endliche Länge der Kohlenstoffnanoröhren Das Schnittlinienprinzip ist also in der Lage, die wesentlichen elektronischen Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren qualitativ und physikalisch anschaulich bei geringem Rechenaufwand zu erklären. Es werden dabei jedoch auch schwerwiegende Näherungen eingeführt, nämlich die Vernachlässigung der Krümmung der Graphenschicht und die Annahme einer unendlichen Länge der Kohlenstoffnanoröhre. Gerade bei Kohlenstoffnanoröhren mit kleinem Durchmesser ($< 1,5$ nm) hat die Krümmung jedoch eine Auswirkung auf die elektronischen Eigenschaften der Röhren, da die Basisvektoren der Graphenschicht \vec{a}_1 und \vec{a}_2 durch sie unterschiedliche Beträge erhalten und sich σ - und π -Orbitale zu mischen beginnen [33]. So haben *Ab-Initio*-Methoden gezeigt, dass die Bandlücken für kleine Röhren um bis zu 50 % kleiner ausfallen als bei Berechnungen mit dem *Tight-Binding*-Modell und sich für kleine metallische Röhren eine kleine, sogenannte sekundäre Bandlücke ausbildet [40], was auch experimentell gezeigt werden konnte [41]. Für die kleinsten bekannten Röhren mit einem Durchmesser von $\sim 0,4$ nm, wie sie in Zeolithen hergestellt wurden, führt diese Abweichung sogar zu Supraleitfähigkeit [42].

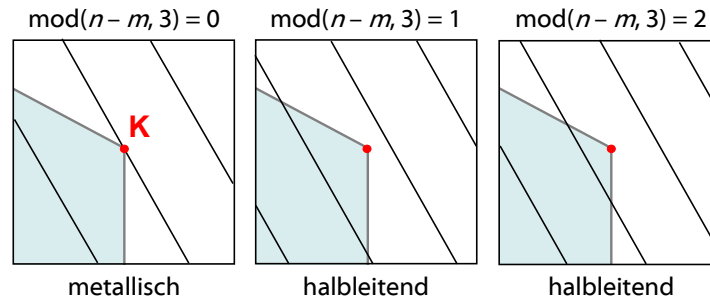


Abbildung 2.4.: Fokus auf den K -Punkt der Brillouin-Zone verschiedener (n, m) -Untergruppen. Für $\text{mod}(n - m, 3) = 0$ schneidet eine Linie den K -Punkt (links). An diesem Punkt berühren sich Valenz- und Leitungsband, sodass eine metallische Röhre vorliegt. Für $\text{mod}(n, -m, 3) = 1$ und 2 liegt keine der Schnittlinien auf dem K -Punkt, daher gibt es keine elektronischen Zustände auf dem Fermi-niveau und es liegen halbleitende Röhren vor (Mitte und rechts). Nach [31].

Auch die endliche Länge von Kohlenstoffnanoröhren kann signifikante Auswirkungen auf die elektronischen Eigenschaften, und auch die optischen Eigenschaften haben. Die Enden von Kohlenstoffnanoröhren sind gewöhnlich durch Halbkugeln aus Kohlenstoffatomen abgeschlossen, die eine fullerenartige Struktur besitzen, welche neben Hexagonen auch Penta- und Heptagone aufweisen. Diese Halbkugelstruktur führt zu scharfen Zuständen in der Nähe der Fermienergie und macht daher Kohlenstoffnanoröhren z.B. für die Anwendung als AFM-Spitzen interessant [43, 44]. Darüber hinaus führt eine begrenzte Röhrenlänge zu einer einschränkenden Bedingung für den Vektor \vec{k}_{\parallel} gemäß eines Teilchens im Kasten, d.h. also zur Ausbildung einer konstruktiv interferierenden stehenden Welle zwischen den Enden der Röhre. Die so erhaltenen Zustände des Teilchens im Kasten konnten theoretisch [45] und experimentell für Röhren von ~ 30 nm Länge gezeigt werden [46, 47].

2.2. Optische Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren

Zur strukturellen Charakterisierung von Kohlenstoffnanoröhren spielen spektroskopische Methoden, insbesondere Absorptions-, Photolumineszenz- (PL) und Raman-Spektroskopie, eine wichtige Rolle, da sie verhältnismäßig schnell und einfach bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck Aufschluss über CNT-haltige Proben oder Bauteile geben können, ohne diese dabei zu zerstören. Die optischen Eigenschaften eignen sich darüber hinaus zur Untersuchung fundamentaler Röhreneigenschaften wie dem exzitonischen Charakter optisch

angeregter CNTs. Im folgenden Abschnitt sollen zunächst die allen Methoden zugrunde liegenden optischen Eigenschaften der CNTs erläutert werden, bevor dann auf die Besonderheiten der PL- bzw. Raman-Spektroskopie eingegangen wird. Allen optischen Methoden ist gemein, dass eine (n, m) -Röhre zunächst ein Photon absorbiert, was ein Elektron in einen angeregten Zustand versetzt.

2.2.1. Absorption von Photonen - Bildung von Exzitonen

2.2.1.1. Beschreibung als Einteilchenproblem über die elektronische Zustandsdichte

Zur Beschreibung der optischen Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren bei Anregung eines Elektrons durch eine elektromagnetische Welle wurde zunächst davon ausgegangen, dass diese als Elektronenübergänge zwischen den im vergangenen Abschnitt erhaltenen VHS der elektronischen Zustandsdichte beschrieben werden können [4, 37]. Zur Impuls- und Symmetrienerhaltung muss bei einem dipolaren elektronischen Übergang für die Anregung durch Licht mit einer Polarisierung parallel zur Röhrenachse (λ_{\parallel}) $\Delta m = 0$ gelten, für Licht mit einer Polarisationsrichtung senkrecht zur Nanoröhrenachse (λ_{\perp}) $\Delta m = \pm 1$ [48]. Dabei ist die Übergangswahrscheinlichkeit bei der Anregung mit λ_{\parallel} aufgrund des sogenannten „Antenneneffekts“ gegenüber λ_{\perp} deutlich verstärkt [49]. In Abb. 2.5 sind mögliche Übergänge zwischen VHS nahe des Fermi-niveaus dargestellt. Übergänge zwischen der höchsten VHS im Valenzband und der niedrigsten VHS im Leitungsband werden als E_{11} -Übergang bezeichnet, analog dazu werden die Übergänge E_{22} , E_{12} , E_{21} und höhere Zustände E_{ij} benannt. Der sogenannte „Kataura-Plot“ in Abb. 2.5 rechts zeigt die Abhängigkeit der Übergangsenergien E_{11} und E_{22} vom Röhrendurchmesser für verschiedene (n, m) -CNTs. Wie man sieht, verhalten sich die Energien invers proportional zum Durchmesser der Röhren und lassen sich in metallische und halbleitende Zweige unterteilen. Im Vergleich mit experimentellen Werten wurde eine gute qualitative Übereinstimmung gefunden, die die erwarteten Trends der Abhängigkeit der E_{ii} vom Röhrendurchmesser d und dem chiralen Winkel θ wiedergibt. Vergleicht man die Ergebnisse jedoch quantitativ, findet man Abweichungen, wie beispielsweise das sogenannte „Ratio-Problem“ zeigt. So wurde durch die Theorie vorhergesagt, dass sich das Verhältnis E_{22}/E_{11} für große Röhrendurchmesser dem Grenzwert 2 annähert [39], tatsächlich wurde jedoch ein Wert von 1,7 aus den experimentellen Daten extrapoliert (siehe Abschn. 2.2.3) [50].

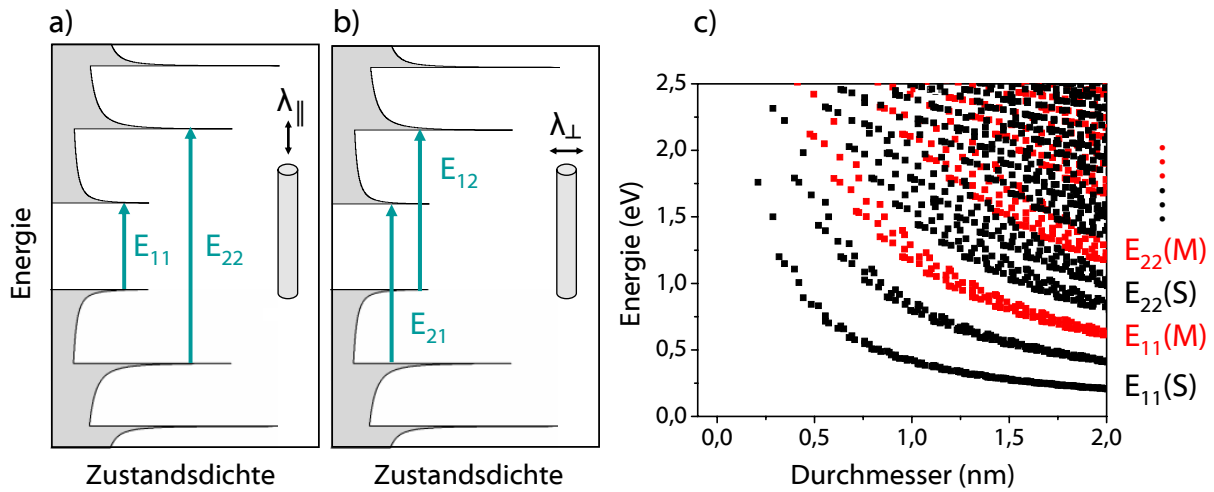


Abbildung 2.5.: Schematische Darstellung der elektronischen Zustandsdichte einer halbleitenden Kohlenstoffnanoröhre und möglichen optischen Übergängen. a) Die vertikalen E_{11} - und E_{22} -Übergänge für parallel zur Röhrenachse polarisiertes Licht (λ_{\parallel}) und b) die gekreuzten E_{12} - und E_{21} -Übergänge für Licht mit Polarisation senkrecht zur Röhrenachse λ_{\perp} . Türkise Pfeile bezeichnen mögliche Absorptionswege. c) „Kataura-Plot“: Die über das Schnittlinienprinzip berechneten E_{ii} werden als Funktion des Röhrendurchmessers aufgetragen und verhalten sich invers proportional zum Durchmesser der CNTs. Schwarze Punkte stehen für die optischen Übergänge der halbleitenden CNTs (*semi-conducting*, S), rote Punkte für die der metallischen CNTs (metallisch, M). Nach [51, 52].

2.2.1.2. Beschreibung als Zweiteilchenproblem über die exzitonische Zustandsdichte

Bei der Anregung eines Elektrons in das Leitungsband bleibt ein Loch zurück. Trennt sich dieses so entstandene Elektronen-Loch-Paar räumlich nicht, bildet sich ein Exziton mit einer Exzitonbindungsenergie E_b . In einem 3D-Festkörper spielen die E_b , typischerweise im meV-Bereich, nur bei tiefen Temperaturen eine Rolle. Im Gegensatz dazu zeigen *Ab-Initio*-Rechnungen für Kohlenstoffnanoröhren E_b von bis zu 1 eV [50, 53, 54] und bewirken, dass Exzitonen auch bei Raumtemperatur vorliegen und die optischen Eigenschaften der Röhren stark beeinflussen. *Tight-Binding*-Modell und DFT sind jedoch Theorien des Grundzustands und damit nicht geeignet, Elektronen im angeregten Zustand oder gar Exzitonen zu beschreiben. Zur Berechnung von Exzitonenergien und -wellenfunktionen sind daher drei Teilschritte nötig [50]:

1. Über die DFT (oder eine andere adäquate Methode) wird die Struktur optimiert und der Grundzustand berechnet.

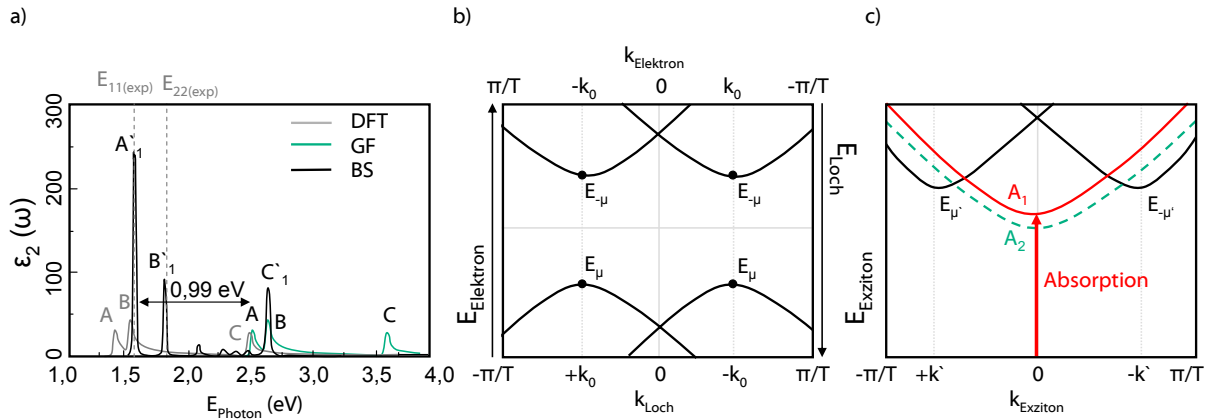


Abbildung 2.6.: a) Darstellung des theoretisch berechneten Absorptionsspektrums einer (8,0)-Kohlenstoffnanoröhre. Die hellgraue Linie stellt dabei das über DFT berechnete Spektrum dar, die türkise Linie das Spektrum nach dem Einsatz der Greenfunktionen (GF) und die schwarze Linie die entsprechenden Ergebnisse nach Anwendung der Bethe-Salpeter-Gleichung (BS). Nach [50]. b) Schematische Darstellung der elektronischen Bandstruktur von Elektron und Loch und c) des Exzitons. Die Zustände, die der Bandkanten am nächsten sind, sind durch schwarze Punkte markiert. Die Exzitonenzustände sind nach ihrer irreduziblen Symmetrie benannt. Nach [55].

2. Anschließend werden Ein- und Zweiteilchen-*Green*-Funktionen (GF) zur Beschreibung des angeregten Zustands eingesetzt. Die Einteilchen-GF ermitteln die Energien der Elektron- und Lochbänder sowie die Wellenfunktion der einzelnen Partikel. Über die Zweiteilchen-GF werden die Werte für Energie und Oszillatorstärke der optischen Übergänge errechnet.
3. Die bislang vernachlässigte Elektronen-Loch-Wechselwirkung wird mit der Anwendung der Bethe-Salpeter-Gleichung (BS) eingeführt, deren Lösung Anregungsenergie und Aufenthaltswahrscheinlichkeit als Funktion des Aufenthaltsorts von Elektron und Loch ausgibt.

Darüber kann schließlich die lineare Antwort auf ein externes elektromagnetisches Feld erhalten werden. Dazu werden die Exzitonenzustände gemäß Impulserhaltung unter Symmetriebetrachtungen in helle (erlaubte) und dunkle (verbotene) Zustände eingeteilt. Wie man in Abb. 2.6 a) am Beispiel des für eine (8,0)-Röhre berechneten Absorptionsspektrums sehen kann, führt die Eigenenergiekorrektur durch die GFs zunächst zu einer Blauverschiebung des Spektrums von mehr als 1 eV, wobei Oszillatorstärke und Linienform der drei Peaks A, B und C unverändert bleiben. Durch die Anwendung der Bethe-Salpeter-Gleichung wird die Bandlücke um den Faktor der Exzitonbindungsenergie E_b wieder ver-

kleinert, wobei sich jedoch gänzlich neue Zustände, die Exzitonenzustände A'_1 , B'_1 und C'_1 ausbilden, deren Oszillatorstärken deutlich höher und deren Spektrallinien deutlich schärfer als die von A , B und C sind.

Der beschriebene Ansatz ist für achirale CNTs mit kleinen Einheitszellen gut geeignet, jedoch für chirale Röhren zu rechenintensiv. Daher wurde von Spataru *et al.* eine Methode zur Errechnung der Exziton-Beiträge entwickelt, die auf einem *Tight-Binding*-Ansatz beruht, der Gauß-Hüllfunktionen mit dem Variationsparameter σ , der Gauß-Breite, zur Lösung eingesetzt, wobei σ eine Aussage über die Größe des Exzitonradius macht [56]. Als Potential wird das Ohno-Potential eingesetzt. Die Ergebnisse können nun über die Wahl eines geeigneten Coulombpotentials U_0 und einer geeigneten dielektrischen Konstante ϵ an die oben berechneten *Ab-Initio*-Werte der achiralen Röhren angepasst werden. Die erhaltenen E_b - und σ -Werte sind abhängig von d und θ . Die daraus erhaltenen Übergangsenergien sowie deren Verhältnis E_{22}/E_{11} zeigen über den gesamten (n, m) -Bereich gute Übereinstimmung zwischen Theorie [50, 53, 57] und Experiment [39, 58, 59] und führen zu dem beobachteten Grenzwert 1,7 für E_{22}/E_{11} . Ein weiteres Ergebnis ist eine Aufspaltung der Exzitonenzustände in vier Zustände, von denen der unterste für jedes (n, m) ein dunkler Zustand ist. Dies spielt für die Relaxationsprozesse der Exziton eine entscheidende Rolle und wird für die niedrigen beobachteten Quantenausbeuten, auf die in Abschn. 2.2.3 näher eingegangen wird, verantwortlich gemacht.

Bislang haben wir uns noch nicht damit beschäftigt, anhand welcher Kriterien Exziton in dunkle und helle Zustände eingeteilt werden. Dazu muss die Symmetrie der einzelnen Exzitonenzustände berücksichtigt werden. Für ein Exziton, dessen Elektron k_e und Loch k_l sich auf derselben Schnittlinie befinden, liegt der Schwerpunkt $2K = k_e - k_l$ auf dem Γ -Punkt der ersten BZ und das Exziton besitzt eine A -Symmetrie. Liegen die Exziton auf unterschiedlichen Schnittlinien und damit auf unterschiedlichen k -Positionen in der ersten BZ, so wird die Symmetrie über den Term E_μ mit $\mu = m_e - m_l$ angegeben, wobei m_e und m_l für die Schnittlinie m von Elektron und Loch stehen. Eine Darstellung der Bänder für Elektron und Loch nahe der Bandkanten findet sich in Abb. 2.6 b). Für chirale Röhren kann zwischen A_1 und A_2 unterschieden werden, wobei sich A_1 gegenüber einer C_2 -Drehung symmetrisch, A_2 sich asymmetrisch verhält. Achirale Röhren besitzen ein zusätzliches Inversionszentrum, sodass es Exziton gibt, die in Richtung der Röhrenachse z gerade (A_{2g}) bzw. ungerade (A_{2u}) Wellenfunktionen besitzen. Im Falle einer parallelen Polarisation des eintreffenden Lichts bei einem Ein-Photonen-Prozess ist ein A_2 -Zustand für chirale und

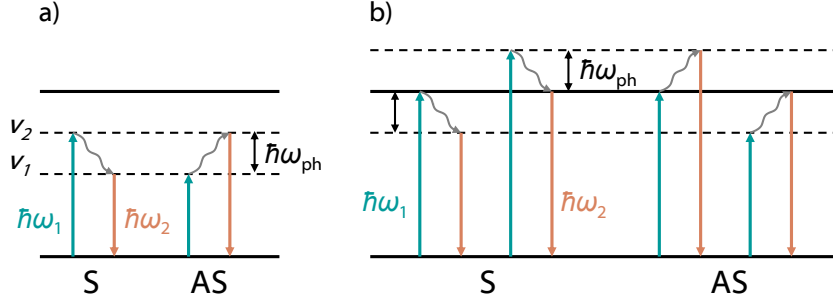


Abbildung 2.7.: a) Schematische Darstellung eines Ramanprozesses erster Ordnung. Ein Elektron wird von einem Photon mit der Energie $\hbar\omega_1$ vom elektronischen Grundzustand in einen Übergangszustand (virtuelles Niveau) v_1 angeregt, an einem Phonon mit $\hbar\omega_{ph}$ in ein zweites virtuelles Niveau v_2 gestreut und relaxiert mit $\hbar\omega_2 = \hbar\omega_1 \pm \hbar\omega_{ph}$ strahlend in den Grundzustand. – steht für einen Stokes-(S), + für einen Anti-Stokes-Prozess (AS). b) Mögliche S- und AS-Prozesse mit einfach resonanter Raman-Streuung (RSS): Entweder findet eine resonante Anregung in einen Exzitonenzustand (durchgezogene Linie) statt, auf die eine Streuung des Exzitons an einem Phonon in ein virtuelles Niveau (gestrichelte Linie) und dann eine nicht-resonante strahlende Relaxation in den Grundzustand erfolgt. Alternativ führt die Anregung zunächst in ein virtuelles Niveau. Das Exziton wird dann von einem Photon in einen realen Exzitonenzustand gestreut, worauf eine resonante Relaxation in den Grundzustand stattfindet. Bei einem doppelt resonanten Prozess repräsentieren die gestrichelten Linien keine virtuellen Niveaus, sondern weitere reale Exzitonenzustände. Dann finden sowohl Absorption wie Emission in elektronischer Resonanz statt. Nach [32].

ein A_{2g} -Zustand für achirale Röhren erlaubt, alle anderen Zustände sind dunkel. Im Falle von senkrecht polarisiertem Licht sind E_1 - und E_{-1} -Exzitonen hell und die übrigen nicht erlaubt [50]. Die Exzitonenzustände sind nach ihrer Symmetrie benannt in Abb. 2.6 c) dargestellt. Gewöhnlich wird in der Literatur aufgrund der deutlichen Analogie zu den Auswahlregeln aus der Schnittlinien-Methode ein Übergang zu einem A -Zustand weiterhin als E_{ii} (z.B. E_{11}) bezeichnet, ein Übergang zu einem E_μ -Zustand als E_{ij} (z.B. E_{12}). Alle besprochenen Übergänge sind auch für die Photolumineszenzspektroskopie von Bedeutung. In diesem Fall kann ein Exziton über eine E_{ii} -Anregung gebildet werden, welches dann strahlungslos über die endliche Zustandsdichte bis zur Bandkante des Leitungsbandes relaxiert. Dort findet ein E_{11} -Übergang statt. Die damit verbundenen Eigenschaften wie Relaxationsgeschwindigkeit und Quantenausbeute werden in Abschn. 2.2.3 behandelt.

2.2.2. Raman-Spektroskopie an Kohlenstoffnanoröhren

Schwingungen von Kohlenstoffnanoröhren können aufgrund der VHS im Einteilchenbild bzw. der scharfen Exzitonenzustände im Exzitonbild über die Resonanz-Raman-Spektroskopie (RRS) gemessen werden, bei der neben der inelastischen Streuung eines Photons auch ein resonanter elektronischer Übergang stattfindet. Aufgrund der hohen Signalintensität der RRS können auf diese Weise auch Spektren von unaufgereinigten Nanoröhrenrohprodukten aufgenommen werden, was dazu führte, dass die RRS die erste spektroskopische Methode war, mit der Röhren erfolgreich untersucht wurden [4]. Über die charakteristischen Moden der Kohlenstoffnanoröhren, vor allem über die Atmungsmode (*radial breathing mode*, RBM) und die von Graphen bekannte „G-Mode“, können strukturelle Informationen über das Probenmaterial gesammelt werden. Dazu zählt nicht nur die (n, m) -Struktur der Röhre, sondern es können auch ihre Wechselwirkung mit der Umgebung oder anderen Röhren sowie, unter Zuhilfenahme weiterer Schwingungen wie der „D-Mode“ und „2D-Mode“, Defekte ihrer Röhrenoberfläche, strukturelle Verformungen und Verspannungen untersucht werden. Für die Grundlagenforschung bietet die Methode die Möglichkeit, Einsicht in die Exziton-Phonon-Kopplung von CNTs zu gewinnen.

2.2.2.1. Ramanprozesse erster Ordnung

Typischerweise umfasst ein RRS-Prozess erster Ordnung drei wesentliche Schritte:

1. Die Absorption eines Photons mit Impuls \vec{k}_1 und Energie $\hbar\omega_1$, was im Falle einer CNT in der Regel zur Bildung eines Exzitons führt.
2. Die inelastische Streuung des Exzitons an einem Phonon mit Impuls \vec{q} und $\hbar\omega_{ph}$, wobei das Exziton Energie aufnimmt oder abgibt.
3. Die Relaxation des Exzitons unter Entsendung einer Strahlung mit \vec{k}_2 und ω_2 , wobei aufgrund der Energie- und Impulserhaltung gilt: $\hbar\omega_2 = \hbar\omega_1 \pm \hbar\omega_{ph}$ und $\vec{k}_2 = \vec{k}_1 \pm \vec{q}$.
– steht hier für einen Stokes- (S), + für einen Anti-Stokes-Prozess (AS).

Eine schematische Darstellung der möglichen ablaufenden Ramanprozesse im Falle von keiner, einfacher und doppelter Resonanz ist in Abb. 2.7 zu sehen. Im nicht-resonanten Fall regt ein Photon mit der Energie $\hbar\omega_1$ ein Elektron vom elektronischen Grundzustand in einen kurzlebigen Übergangszustand, ein sogenanntes „virtuelles Niveau“ v_1 , an (türkiser

Pfeil). Von dort aus wird das entstandene Exziton an einem Phonon mit $\hbar\omega_{ph}$ in ein zweites virtuelles Niveau v_2 gestreut (grauer Pfeil), von wo aus es mit $\hbar\omega_2$ strahlend in den Grundzustand relaxiert (oranger Pfeil). Im Falle eines einfach resonanten Ramanprozesses gibt es für S und AS je zwei Möglichkeiten. Entweder findet eine resonante Anregung in einen Exzitonenzustand (durchgezogene Linie) statt, mit anschließender Streuung des Exzitons an einem Phonon in ein virtuelles Niveau (gestrichelte Linie). Von dort relaxiert es nicht-resonant in den Grundzustand. Oder die Anregung erfolgt zunächst nicht-resonant in ein virtuelles Niveau, wobei das Exziton am Phonon in einen realen Exzitonenzustand gestreut wird. Dann läuft die folgende Emission in Resonanz ab. Im Falle eines doppelt resonanten Prozesses stellen die gestrichelten Linien keine virtuellen Niveaus dar, sondern weitere reale Exzitonenzustände, sodass sowohl Absorption als auch Emission resonant ablaufen.

Die beschriebenen Streuprozesse erster Ordnung von Kohlenstoffnanoröhren laufen vertikal am Γ -Punkt der ersten BZ ab und sind die bestimmenden Prozesse zur Beschreibung der *RBM* und der *G*-Mode und somit zur Interpretation der in dieser Doktorarbeit erhaltenen Raman-Spektren relevant.

2.2.2.2. Ramanprozesse zweiter Ordnung

Es gibt jedoch auch Streuprozesse zweiter Ordnung, bei denen nicht-vertikale Übergänge stattfinden und die nicht nur zur Interpretation von Raman-Spektren von Kohlenstoffnanoröhren (speziell der *D*- und *2D*-Peaks des Spektrums) [26, 60], sondern auch zur Interpretation von Photolumineszenz-Konturkarten berücksichtigt werden müssen (vgl. Abschn. 2.2.3). Ein Streuprozess zweiter Ordnung läuft anhand von vier Teilschritten ab.

1. Das Elektron befindet sich in einem Zustand k_i in der ersten BZ und absorbiert ein Photon mit Impuls \vec{k}_1 , worauf sich Elektron und Loch bilden.
2. Ein Phonon mit Impuls \vec{q} streut das Elektron nicht-vertikal, sodass das Elektron den Zustand $k_i + q$ in einer benachbarten BZ annimmt.
3. Das Elektron wird horizontal zum Zustand k_i in die erste BZ rückreflektiert.
4. Elektron und Loch rekombinieren am Zustand k_i mit \vec{k}_2 .

Wie im Streuprozess erster Ordnung müssen auch hier Energie- und Impulserhaltung erfüllt werden. Abb. 2.8 zeigt diese vier Schritte anhand einer schematischen Darstellung

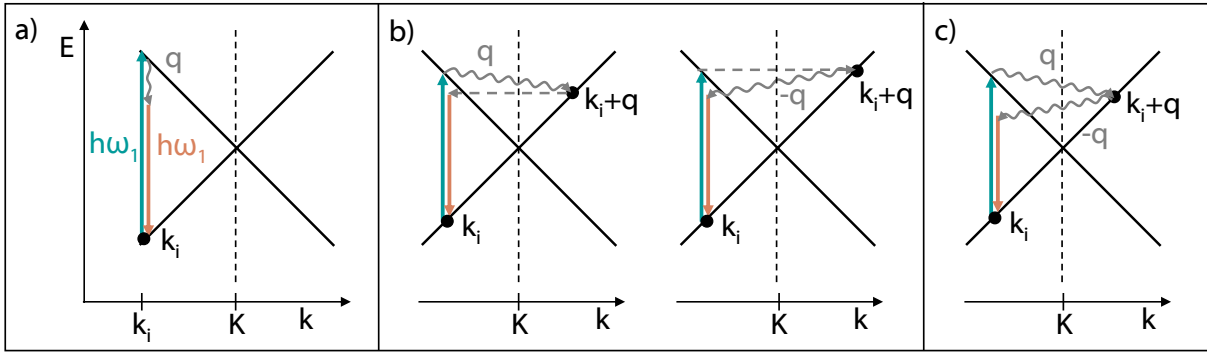


Abbildung 2.8.: a) Darstellung des Grenzbereichs zweier benachbarter *Brillouin-Zonen* (BZ) von Graphen mit Symmetriepunkt K , an dem sich Valenz- und Leitungsband berühren. a) Einfach resonante Stokes-Streuung erster Ordnung: Das Elektron befindet sich bei Anregung (türkis), Streuung (grau) und Relaxation (orange) zu jedem Zeitpunkt im Zustand k_i . b) Zweifach resonante Stokes Streuung zweiter Ordnung unter Beteiligung eines Phonons: Zunächst erfolgt die vertikale Anregung eines Elektrons im Zustand k_i . Im linken Beispiel wird das Elektron dann über ein Phonon q in Zustand $k_i + q$ in die benachbarte BZ und von dort wieder zurück zu k_i in ein virtuelles Niveau gestreut. Im rechten Beispiel sind die beiden Prozesse vertauscht. In einem vierten Schritt findet die Relaxation des Elektrons statt. c) Zweifach resonante Stokes Streuung zweiter Ordnung unter Beteiligung von zwei Phononen: Sowohl Streuung in $k_i + q$ als auch Rückstreuung in k_i werden von Phononen verursacht. Anregung und Relaxation erfolgen analog zu a) und b). Nach [61].

der energetischen Dispersionsrelation von Graphen an der Grenze zweier benachbarter BZ. Die Absorption des Photons (1) ist dabei mit einem türkisen, die Emission (4) mit einem orangen Pfeil dargestellt. Die Streuung durch das Phonon (2) ist durch einen grauen geschlängelten Pfeil, die Streuung ohne Phonon (3) durch einen grau gestrichelten Pfeil eingezeichnet. Zum Vergleich ist in Abb. 2.8 a) zunächst ein Prozess erster Ordnung dargestellt. Wie man sieht, befindet sich das Elektron zu jeder Zeit im Zustand k_i . Abb. 2.8 b) veranschaulicht nun zwei Prozesse zweiter Ordnung. Im linken Beispiel folgt die Streuung den oben beschriebenen Punkten 1-4. Im zweiten Fall sind Unterschritt 2 und 3 vertauscht. Abb. 2.8 c) schließlich beschreibt einen Streuprozess zweiter Ordnung, an dem zwei Phononen beteiligt sind, eines mit dem Impuls q für die Streuung zu Zustand $k_i + q$ und eines mit dem Impuls $-q$ für die Rückstreuung zu Zustand k_i . Alle dargestellten Prozesse sind Stokes-Streuungen, Anti-Stokes-Streuungen können analog dazu ebenfalls stattfinden. Sieht man sich die dargestellten Streuprozesse in b) und c) genauer an, so fällt auf, dass sie allesamt doppelt resonant erfolgen, da das Elektron zunächst in einen realen Zustand angeregt wird und anschließend am realen Punkt $k + q$ zurückgestreut wird. Vor der Rekombination von Elektron und Loch durchläuft das Elektron dann einen virtuellen Zustand.

2.2.2.3. Berechnung der Raman-Spektren von Kohlenstoffnanoröhren

Zur Berechnung der RRS-Spektren von Kohlenstoffnanoröhren müssen sowohl die Elektron-Phonon- und Elektron-Photon-Wechselwirkungen als auch die Auswahlregeln der Raman-Spektroskopie berücksichtigt werden. Eine frühe Herangehensweise bediente sich dabei dem bereits aus Abschn. 2.1.3 bekannten Schnittlinienprinzip. Die elektronische Dispersion wird wie dort beschrieben aus der Dispersion des Graphens ermittelt. Zur Berechnung der Phonondispersion der Röhre werden analog Schnittlinien im Abstand m mit $-(N-1) \leq m \leq N$ entlang des Vektors \vec{k}_\perp in die Phonondispersion von Graphen geschnitten. Letztere kann entweder über eine Kraftkonstanten-Methode [4], über einen *Tight-Binding*-Ansatz [62] oder *ab-initio* [63] berechnet werden. Für jede Schnittlinie m wird nun an jedem Punkt k eine dynamische 6×6 -Matrix eingesetzt, um die Dispersionsrelation für die Röhre zu erhalten. Ähnlich wie bei der elektronischen Zustandsdichte entstehen über die räumliche Beschränkung entlang des Umfangs auch für die Phononzustandsdichte scharfe VHS. Für achirale Kohlenstoffnanoröhren mit verhältnismäßig kleinen Einheitszellen kann die Phonondispersion auch vollständig *ab-initio* errechnet werden [63]. Abb. 2.9 a) vergleicht Bandstruktur und Zustandsdichte für die (10,0)-Röhre aus Rechnungen über das Schnittlinienprinzip (SP) und *Ab-Initio*-DFT-Rechnungen, wobei zu sehen ist, dass die SP-Methode die Frequenzen im niederfrequenten Bereich unter-, im höherfrequenten Bereich überschätzt. Werden anhand der Auswahlregeln für die Raman-Spektroskopie die Raman-aktiven Moden berechnet, fällt auf, dass in der SP-Berechnung eine Schwingung im niederfrequenten Bereich, die Atmungsmode, fehlt. Die berechneten Raman-Moden für mehrere *Zigzag*-Röhren $(n, 0)$ sind als Funktion des Parameters n in Abb. 2.9 b) für die DFT- und SP-Berechnung dargestellt. Die Frequenzen der Atmungsmoden der Röhren sind rot hervorgehoben, um das Fehlen in den SP-Ergebnissen zu unterstreichen.

Um die Oszillatorstärken der Ramanmoden für die RRS zu erhalten, muss nun die Elektron-Phonon-Kopplung eingeführt werden, bzw. nach dem heutigen Stand der Forschung aufgrund der hohen Exzitonenbindungsenergie E_b die Exziton-Phonon-Kopplung. Zur Berechnung der Exziton-Phonon-Matrix M_{ex-ph} muss berücksichtigt werden, dass sowohl Elektron als auch Loch an einem Phonon gestreut werden. Für einen Prozess erster Ordnung gilt nach dem Impulserhaltungssatz $q = q_e - q_l = 0$. Hierbei steht q_e für den Impuls des Phonons, welches das Elektron, q_l für den Impuls des Phonons, welches das Loch gestreut hat. Für einen resonanten Stokes-Prozess erster Ordnung findet die Streuung von einem realen Zustand $|a\rangle$ in einen virtuellen Zustand $|b\rangle$ statt (vgl. Abb. 2.7). Dann ergibt sich für

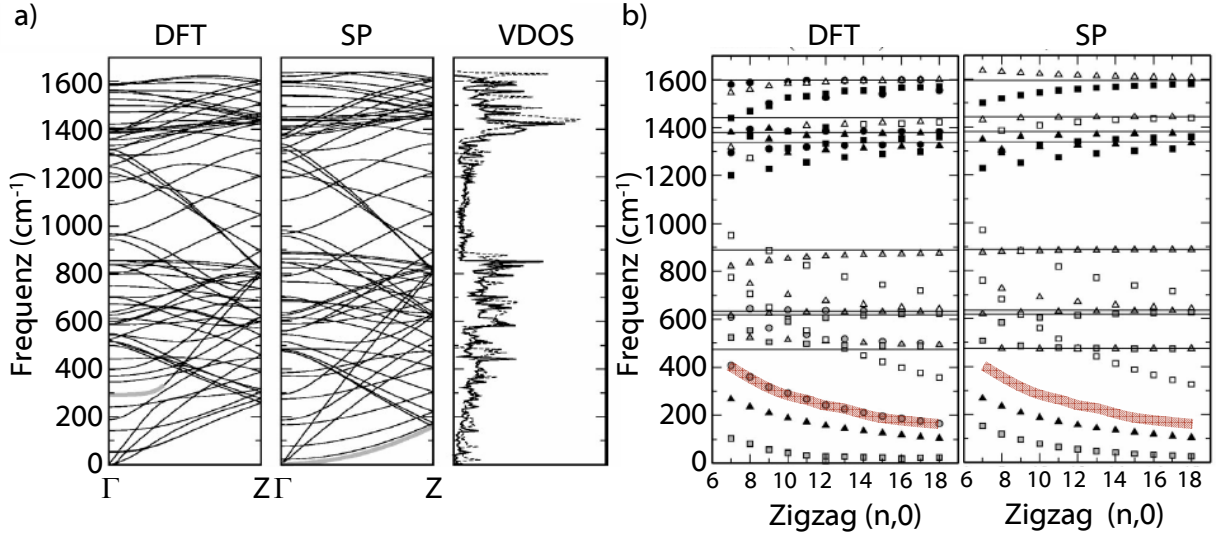


Abbildung 2.9.: a) Phonondispersion und Phononzustandsdichte (*vibrational density of states*, VDOS) einer (10,0)-Kohlenstoffnanoröhre. Die linke Dispersion wurde über DFT berechnet, die rechte über das Schnittlinienprinzip (SP). In der VDOS ist die Zustandsdichte der DFT anhand durchgezogener Linien dargestellt, die der SP anhand gestrichelter. Beide werden von *van't Hove*-Singularitäten dominiert. b) Auftragung der Raman-aktiven Schwingungsmoden verschiedener $(n, 0)$ -Zigzag-Röhren als Funktion von n , links für die DFT-, rechts für die SP-Berechnung gezeigt. Deutlich zu sehen sind die Abweichungen der SP- gegenüber der DFT-Werte im niederfrequenten Bereich, wobei ein vollständiger Phononzweig fehlt, der der Atmungsmode der Röhren entspricht (rot markiert). Die übrigen Zweige werden im niederfrequenten Bereich unter-, im hochfrequenten Bereich überschätzt. Aus [63].

die Intensität des RRS

$$I_{RRS} = \left| \sum_a \frac{M_{ex-op}(a)M_{ex-ph}(a \rightarrow b)M_{ex-op}(b)}{(E - E_a + i\gamma)(E - E_a - E_{ph} + i\gamma)} \right|^2 \quad (2.8)$$

mit der elektronischen Linienbreite γ , der Energie des Zustands $|a\rangle$ E_a , der Energie des Phonons E_{ph} und der Exziton-Photon Matrix M_{ex-op} . Das Resonanzfenster ist dann durch $\sim E_{ph} + i\gamma$ festgelegt und führt dazu, dass das Fenster der *G*-Mode 2-3-mal breiter als das der *RBM* ist: Für eine *G*-Mode bei 1580 nm und einer Linienbreite von 100 meV beträgt das Resonanzfenster $\Delta E \sim 295$ meV, für ein *RBM* bei 200 nm entsprechend $\Delta E \sim 124$ meV. M_{ex-op} erhält die Auswahlregeln für einen dipolaren optischen Übergang aus Abschn. 2.2.1.2. Die Summierung findet über alle $|a\rangle$ mit A_2 -Symmetrie statt, also über alle E_{ii} -Zustände. Das bedeutet, dass die Raman-Schwingungen einer (n, m) -Kohlenstoffnanoröhre nur dann beobachtet werden können, wenn die Energie der Anregung in Resonanz mit

einem ihrer E_{ii} -Zustände ist. Da E_{ii} für unterschiedliche (n, m) -Röhren unterschiedliche Werte annimmt, ist die Wahl der Anregungswellenlänge entscheidend dafür, welche Nanoröhren in der RRS detektiert werden. Möchte man einen großen Bereich von (n, m) abdecken, so muss man in der Lage sein, die Anregungswellenlänge durchzustimmen. Auch M_{ex-op} und M_{ex-ph} hängen stark vom (n, m) -Index der Röhre ab und führen dazu, dass sich die Oszillatorstärke verschiedener Übergänge von Röhre zu Röhre stark unterscheidet. So sind die Übergänge E_{11} und E_{33} für Röhren der Familie $mod(n - m, 3) = 1$ deutlich intensiver als die von Röhren des Typs $mod(n - m, 3) = 2$ im gleichen Durchmesserbereich. Für E_{22} und E_{44} ist es genau umgekehrt (vgl. Abschn. 2.2.3). In [64] zeigten Michel *et al.*, wie Einzelröhren, aber auch Röhren in Bündeln durch *RBM* und *G-Mode* unter Berücksichtigung der E_{22} , E_{33} und E_{44} -Energien eindeutig zugeordnet werden können.

2.2.2.4. Wichtige Raman-aktive Schwingungen von Kohlenstoffnanoröhren

Achirale Kohlenstoffnanoröhren besitzen gemäß Theorie 16 Raman-aktive Schwingungen ($4A_{1g} + 4E_{1g} + 4E_{2g}$), chirale Röhren 15 ($4A_1 + 5E_1 + 6E_2$), wie sie in Abb. 2.9 b) für die *Zigzag*-Röhren von $n = 6 - 12$ gezeigt sind. Kreise symbolisieren dort die A_{1g} -, Dreiecke die E_{1g} - und Quadrate die E_{2g} -Moden. Die bereits erwähnten wichtigsten Moden der Kohlenstoffnanoröhren, die Atmungsmode (*RBM*), die *G-Mode* sowie die *D-Mode* werden in diesem Unterabschnitt kurz vorgestellt. Auch die niederfrequenten Ringmoden werden erläutert, da sie für die in dieser Doktorarbeit durchgeführten Experimente relevant sind.

Die Atmungsmode (*radial breathing mode*, *RBM*) ist eine niederfrequente Schwingung erster Ordnung mit A_{1g} - bzw. A_1 -Symmetrie (für achirale bzw. chirale Röhren), bei der die Atome kohärent entlang der Normalen der Röhrenoberfläche schwingen und dabei den Röhrendurchmesser vergrößern bzw. verkleinern. Aufgrund der Proportionalität ihrer Frequenz $\nu_{RBM(n,m)}$ zum Röhrendurchmesser $d_{(n,m)}$ ist sie für die strukturelle Bestimmung von Kohlenstoffnanoröhren sehr wertvoll:

$$\nu_{RBM(n,m)} = \frac{A}{d_{(n,m)}} + B \quad (2.9)$$

Dabei sind A und B Parameter, die durch die Anpassung an experimentelle Daten erhalten werden und die von der Wechselwirkung der Kohlenstoffnanoröhre mit der Umgebung und häufig auch vom Röhrentyp (metallisch oder halbleitend) abhängen. Für SW-

NTs an Luft wurden beispielsweise in Kombination mit Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) $A = 204 \text{ cm}^{-1}\text{nm}$, $B = 27 \text{ cm}^{-1}$ [12] bestimmt. Die Abhängigkeit vom Durchmesser lässt sich in Abb. 2.9 b) des vorherigen Abschnitts deutlich erkennen. Gemäß der elektronischen Resonanzbedingung werden nur *RBM*-Signale von Röhren mit $E_{ii} = E_{\text{Anregung}}$ gemessen, sodass durch das schrittweise Durchfahren eines spektralen Bereichs die Raman-Intensität als Funktion von ν_{RBM} und E_{ii} aufgenommen werden kann. Die Ergebnisse werden als farbkodierte Konturkarte dargestellt, die eine genaue Zuordnung zu einer bestimmten (n, m) -Struktur ermöglicht [26].

Die G -Moden Unter dem Begriff „ G -Mode“ werden mehrere hochenergetische Moden zwischen 1500 und 1600 cm^{-1} aus Streuprozessen erster Ordnung zusammengefasst. Sie wurden nach dem G -Band von Graphit, das bei 1582 cm^{-1} liegt, benannt. Dabei handelt es sich um Vibrationen der Atome innerhalb der Oberfläche, die entweder entlang der Röhrenachse (longitudinale optische Phononen, G_+) oder senkrecht zur Röhrenachse (transversale optische Phononen, G_-) schwingen und durch die Krümmung der Röhre aufspalten. Die Linienform der G_- -Mode spielt bei der Zuordnung zu metallischen oder halbleitenden Röhren eine wichtige Rolle. So zeigt die G_- -Mode der halbleitenden Röhren ein Lorentzprofil, die der metallischen Röhren eine asymmetrische Breit-Wigner-Fano-Linienform (BWF), resultierend aus den mit der Röhrenkrümmung verbundenen Kohn Anomalien [65–67]. Die Intensität $I(G_-)$ geht für θ gegen 0° allerdings gegen Null, sodass metallische *Armchair*-Röhren diesen metallischen Fingerabdruck nicht besitzen [14]. Die G -Mode ist wie die *RBM* abhängig vom Durchmesser der Röhre, wobei die G_- deutlich stärker als die G_+ -Mode schiebt, proportional zu $\sim 1/r^2$ [15]. Die G -Mode hat gegenüber der *RBM* einerseits den Nachteil, dass ihr Resonanzfenster in der RRS doppelt so breit ist (vgl. Abschn. 2.2.2.3), was die Präzision der (n, m) -Zuordnung vermindert, andererseits aber kann dies auch ein Vorteil sein, da es die Anzahl detektierbarer (n, m) bei einer festen Wellenlänge vergrößert.

D -Mode und $2D$ -Mode Die „ D -Mode“ ist ein doppelt resonanter Einphotonenstreuungsprozess, bei dem das Elektron neben dem Phonon auch an Defekten gestreut wird (gestrichelter grauer Pfeil in Abb. 2.8 b)), und liegt bei $\sim 1350 \text{ cm}^{-1}$. Die D -Mode ist von allen sp^2 -hybridisierten Materialien bekannt und wächst mit dem Grad der Unordnung des Materials, also zum Beispiel von Graphen zu amorphem Kohlenstoff, weshalb das Verhältnis I_D/I_G zur Bestimmung des Ordnungsgrades verwendet wird. Zu den Defekten in Kohlenstoff-

nanoröhren zählen zum Beispiel die Röhrenenden sowie Leerstellen oder Austausch der Hexagone durch Penta- und Heptagone, aber auch von außen zugefügte Defekte durch Dotierung mit Fremdatomen oder chemische Reaktionen, in denen kovalente Bindungen ausgebildet werden [68].

In Kohlenstoffnanoröhren treten auch doppelt resonante Streuprozesse unter Beteiligung von zwei Phononen auf (gemäß Abb. 2.8 c)), die sogenannte “2D-Mode“ (je nach Verfasser auch „G'-Mode“ oder „D'-Mode“). Sie ist ein Oberton der D -Mode und liegt daher bei $\sim 2700 \text{ cm}^{-1}$. Da ihre Intensität und ihr Resonanzfenster größer als die der D -Mode sind, spielt sie für die Charakterisierung von Kohlenstoffnanoröhren, mehr noch aber für diejenige von Graphen, eine wichtige Rolle.

Der Zusammenhang der D -Mode mit Defekten wurde in einigen Studien z.B. durch Bestrahlung mit γ -Strahlung [69], durch die Untersuchung von unterschiedlichen Röhrenlängen [70] oder durch Doping der Röhren bereits während des Wachstumsprozesses mit Phosphor und Stickstoff untersucht [71]. Im letzteren Fall konnten die Röhrendefekte über die D -Mode mittels Nahfeld-Raman-Spektroskopie auf beeindruckende Weise orts aufgelöst werden.

Frequenzbereich unterhalb 100 cm^{-1} Der Frequenzbereich mit Wellenzahlen unterhalb 100 cm^{-1} ist aufgrund der schwierigen experimentellen Bedingungen bislang im Gegensatz zu den obigen weitestgehend unerforscht geblieben. In diesem Frequenzbereich werden neben den Atmungsmoden von Röhren im großen Durchmesserbereich auch Ringmoden (RM) mit E_2 (E_{2g})-Symmetrie und tieferenergetische longitudinale optische Moden (*low-energy longitudinal optical modes*, LELOM) mit E_1 (E_{1g})-Symmetrie [4, 19, 20] erwartet, deren Intensität jedoch verhältnismäßig schwach ist. Die RM aus [19] sind in Abb. 2.10 a) dargestellt und wurden über ein Kraftfeldmodell erhalten. Für sie wurde eine Abhängigkeit vom Röhrendurchmesser und damit der RBM -Mode ω_{RBM} gefunden gemäß

$$\omega_{RM}(\lambda) = \omega_{RM}^0 \frac{\omega_{RBM}^2}{(\omega_{RBM}^0)^2} (\lambda^2 - 1) \quad (2.10)$$

und für die entsprechenden LELOM gemäß

$$\omega_{LELOM}(\lambda') = \omega_{LELOM}^0 \frac{\omega_{RBM}}{\omega_{RBM}^0} (\lambda') \quad (2.11)$$

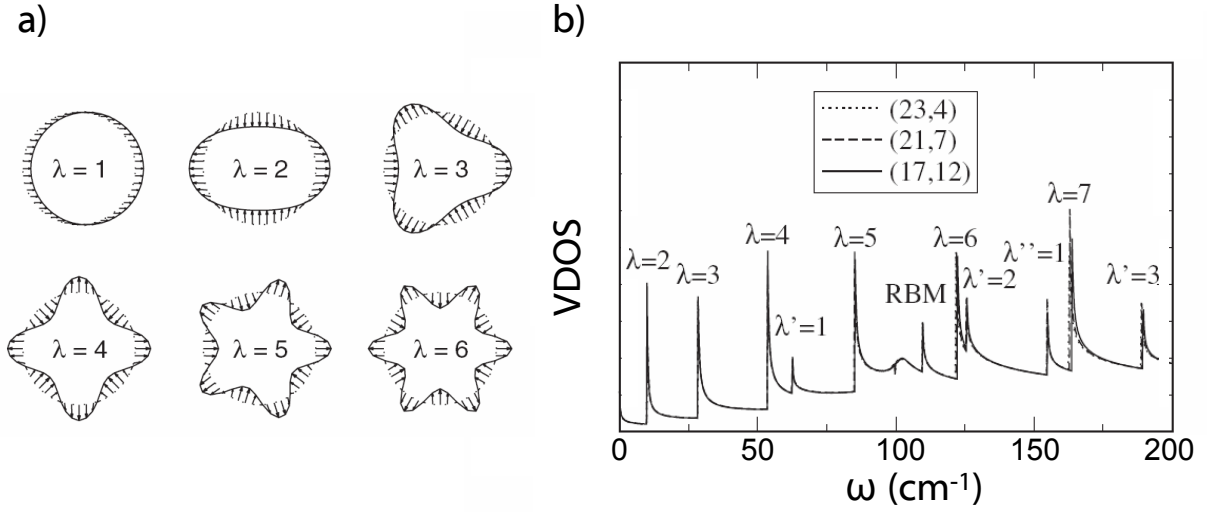


Abbildung 2.10.: a) Darstellung von berechneten niederfrequenten Ringmoden mit E_2 -Symmetrie einer (17,1)-SWNT. b) Darstellung der resultierenden Schwingungszustandsdichte (*vibrational density of states*, VDOS) des niederfrequenten Bereichs für drei Röhren mit ähnlichen Durchmessern. Nach [19].

mit $\omega_{RBM}^0 = 486 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{RM}^0 = 54 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega_{LELOM}^0 = 278 \text{ cm}^{-1}$. λ und λ' sind natürliche Zahlen, die den jeweiligen Ringmoden wie in Abb. 2.10 a) dargestellt zugeordnet werden, a_0 ist der Betrag des Einheitsvektors von Graphen. In Abb. 2.10 b) ist die resultierende Phonondispersion dargestellt. Eine weitere theoretische Arbeit, die anhand eines Kontinuumsmodells die Oszillation eines hohlen Zylinders berechnete, ergab die beiden Relationen

$$\omega_{RM}(\lambda) = \frac{\alpha}{\sqrt{3}} \frac{\lambda(\lambda^2 - 1)}{\sqrt{\lambda^2 + 1}} \omega_{RBM} \quad (2.12)$$

und

$$\omega_{LELOM}(\lambda') = \frac{\lambda'}{2\sqrt{1-r}} \omega_{RBM} \quad (2.13)$$

mit den Parametern $\alpha = 0,086$ und $r = 0,415$ [72].

Puretzky *et al.* führten 2008 die ersten experimentellen Untersuchungen mittels oberflächenverstärkter Raman-Spektroskopie in diesem Frequenzbereich durch und ordneten die Ramansignale einiger Röhren auf Nanoröhrenwäldern (*vertically aligned nanotubes*, VAN-TAs) den RM und LELOM zu [18]. So konnten sie zum Beispiel für eine (17,9)-SWNT mit einer RBM von $127,2 \text{ cm}^{-1}$ und einer Übergangsenergie von $E = 1,97 \text{ eV}$ ein Signal bei $14,8 \text{ cm}^{-1}$ zu einer RM mit $\lambda = 2$ zuordnen, die laut Theorie bei $11,1 \text{ cm}^{-1}$ [19] bzw. bei

17,0 cm⁻¹ [72] erwartet wird. Im kommenden Abschnitt werden wir sehen, dass auch noch weitere niederfrequente Signale aufgrund der Bündelung von Röhren im niederfrequenten Bereich von Raman-Spektren erwartet werden können.

2.2.2.5. Umgebungseffekte auf Raman-Spektren

Frequenz, Linienbreite und Intensität der Ramansignale von Kohlenstoffnanoröhren werden nicht nur durch ihre intrinsischen Eigenschaften bestimmt, sondern auch sehr stark durch äußere Effekte beeinflusst. Dies kann dadurch erklärt werden, dass alle Kohlenstoffatome der Nanoröhren an der Röhrenoberfläche liegen und somit nicht durch Nachbaratome von äußeren Einflüssen abgeschirmt werden, wie das in einem 3D-Kristall der Fall ist. Im folgenden Unterabschnitt soll deswegen auf die Auswirkung auf die Raman-Spektren durch das Probensubstrat und durch die Wechselwirkung der Röhre mit anderen Kohlenstoffnanoröhren eingegangen werden, zwei Phänomene, die in dieser Doktorarbeit eine entscheidende Rolle gespielt haben.

2.2.2.5.1. Bündel aus Kohlenstoffnanoröhren Die Raman-Spektroskopie kann Aufschluss geben, ob Einzelröhren, Bündel oder mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren vorliegen, was für die Charakterisierung der in dieser Doktorarbeit verwendeten Proben von der Li-Gruppe (Abschn. 3.2.1) von Bedeutung ist (vgl. Kapitel 6). So wurde gezeigt, dass in gebündelten Röhren das Resonanzfenster gegenüber Einzelröhren verbreitert und rotverschoben ist [64, 73, 74]: Für gebündelte Röhren wurde eine elektronische Linienbreite mit $\gamma = 120$ meV gefunden, für Einzelröhren in SDS-Disipersion $\gamma = 60$ meV, und für Einzelröhren auf einem SiO₂-Substrat lediglich $\gamma = 8$ meV [73]. Die Rotverschiebung der elektronischen Anregung von Bündeln relativ zu Einzelröhren liegt bei 20 - 56 meV, wie Rayleigh- [74] und Raman-Mikroskopie gezeigt haben [64], und wird darauf zurückgeführt, dass die Röhren im Inneren des Bündels von äußeren Einflüssen abgeschirmt sind, was zu einer Eigenenergiekorrektur führt. Dies deckt sich gut mit Ergebnissen aus der PL-Mikroskopie (vgl. Abschn. 2.2.3.4.2).

Die Auswirkungen auf die *RBM* hingegen werden kontroverser diskutiert. Während Einigkeit darüber besteht, dass die Linienbreiten von Ramanlinien in Bündeln mit ~ 100 meV gegenüber dispergierten Einzelröhren mit ~ 50 meV stark verbreitert sind [75], gilt das nicht für die Frequenzverschiebung der *RBM*. So haben einige experimentelle und

theoretische Studien gezeigt, dass die *RBM* von der Einzelröhre zum Bündel um $\sim 8\%$ zu höheren Frequenzen verschoben werden [21, 76]. In einer Studie anhand von 12 verschiedenen (n, m) -Röhren aus HiPco-Startmaterial (siehe Abschn. 3.2) wurde hingegen gezeigt, dass eine solche Verschiebung nicht stattfindet [77]. Da die *RBM*-Frequenzen jedoch ohnehin stark von Umgebungseffekten wie Lösungsmittel oder Substraten beeinflusst werden, ist ein Vergleich schwierig. So wurden für freihängende Einzelröhren auf Substraten die Parameter für Gleichung 2.9 zu $A = 204 \text{ cm}^{-1}\text{nm}$ und $B = 27 \text{ cm}^{-1}$ [12], für Röhren auf Substraten allerdings zu $A = 248 \text{ cm}^{-1}\text{nm}$ und $B = 0$ [78] sowie für gebündelte Röhren zu $A = 239 \text{ cm}^{-1}\text{nm}$ und $B = 0$ [79] bestimmt.

Im hochfrequenten Bereich wird der Theorie nach keine Verschiebung erwartet, die Linienform der *G*-Mode wird jedoch aufgrund der Überlagerung der nur sehr schwach Durchmesser-abhängigen *G*-Mode sehr breit [21]. Anders sieht es für die niederfrequenten Moden unterhalb von 100 cm^{-1} aus. Aufgrund der Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen den Röhren wird beispielsweise die oben erwähnte RM mit $\lambda = 2$ für ein dichtest gepacktes (9,9)-Bündel von 27 auf 75 cm^{-1} erhöht. Eine nieder-energetische transversale optische Mode, die sogenannte Librationsmode, wird von vormals 0 auf 49 cm^{-1} angehoben. In gemischten Bündeln müsste der Effekt jedoch aufgrund einer verschlechterten kommensuraten Auflage von Röhren unterschiedlicher Chiralität deutlich geringer ausfallen. Bisher wurde noch kein experimenteller Beweis für diese Mode erbracht. Untersuchungen an mehrlagigem Graphen legen jedoch nahe, dass solche Bündelschwingungen im niederenergetischen Bereich erwartet werden können. So zeigten Ferrari *et al.* einen Peak für zweilagigen Graphen von $\sim 31 \text{ cm}^{-1}$, der einer Schermode von Graphenlagen zugeordnet wurde und dessen Frequenz sich mit steigender Lagenzahl dem Grenzwert für Graphit bei 43 cm^{-1} nähert [80]. Ein solches Signal ist daher auch bei Kohlenstoffnanoröhrenbündeln zu erwarten, da die Wechselwirkungen zwischen Röhren mit denen zwischen einzelnen Graphenlagen vergleichbar sind. Auch für mehrwandige Röhren wäre eine entsprechende Signatur im Raman-Spektrum zu erwarten.

2.2.2.5.2. Mehrwandige Kohlenstoffnanoröhren Mehrwandige Röhren zeigen gegenüber Bündeln von Röhren einige Unterschiede in der Ramancharakteristik. Für ihre *RBM* wurde gefunden, dass sie bei ähnlicher Schwingungsenergie aneinander koppeln und eine gemeinsame BML (*breathing mode like*, der Atmungsmode ähnlich) ausbilden ([81, 82]). Aber auch bei weiter entfernter Energie, z. B. einer (5,5)@(10,10), haben die Schwingun-

gen einen Effekt aufeinander. So werden sie nach den Berechnungen in [81] von 167 und 331 cm^{-1} auf 176 und 340 cm^{-1} verschoben. Die *RBM* der inneren Röhren ist dann sehr scharf, da sie keinen Wechselwirkungen mit der äußeren Umgebung ausgesetzt sind. So wurden Ramanlinien von bis zu 0,35 cm^{-1} für die inneren Röhren von DWNT gefunden [83]. Für die *RBM* für SWNTs sind 3 cm^{-1} für schmale Durchmesser bekannt, wobei eine signifikante Verbreiterung für größere Durchmesser stattfindet. Für aufgehängte Röhren wurden minimale Linienbreiten von 0,7 cm^{-1} gefunden.

2.2.2.5.3. Wechselwirkung der Röhre mit dem Substrat Zhang *et al.* waren die ersten, die sich mit der Wechselwirkung von Kohlenstoffnanoröhren und einem SiO_2 -Substrat beschäftigten [84]. Sie verglichen dabei Spektren von Röhrensegmenten auf dem Substrat mit solchen, die über Gräben aufgehängt waren, ähnlich wie in unserem Probenlayout (vgl. Abschn. 3.2.1). Sie stellten dabei beim Übergang vom aufgehängten zum auf dem Substrat liegenden Teil eine Reduktion der Signalintensität von *RBM* und *G-Mode* um den Faktor 20 fest, welche teilweise einer Verschiebung der Resonanzenergie zugeschrieben wurde. Wegen einer festen Anregungswellenlänge konnte dies jedoch nicht bewiesen werden. Zudem wurde eine Frequenzverschiebung festgestellt, die bei größeren Röhren mit Durchmessern um 2 nm signifikanter wurde und die mit einer Verformung der Röhre von einem Kreis zu einer Ellipse erklärt wurde. Die Arbeit von Steiner und Mitarbeitern baute darauf auf, indem nun eine durchstimmbare Anregungsquelle eingesetzt werden konnte und eine sehr umfassende Studie durchgeführt wurde [10]. Dabei wurden Ergebnisse sowohl der Raman- als auch der PL-Mikroskopie ausgewertet und neben der Anregungswellenlänge auch die Laserleistung verändert. Es wurde gefunden, dass für aufgehängte Röhrensegmente die PL- E_{33} eine Rotverschiebung von 40 meV gegenüber der über Raman gemessenen E_{33} aufweist, wobei die Eigenschaften von freien Exzitonen bestimmt werden. Die Segmente auf dem Substrat wiederum werden von an Defektstellen lokalisierten Exzitonen dominiert, was gemeinsam mit der dielektrischen Abschirmung durch das Substrat (vgl. Abschn. 2.2.3.4.1) in einer Rotverschiebung von 50 meV gegenüber den freihängenden Segmenten resultiert. Die *RBM* wird beim Übergang vom freihängenden zum Substratzustand nur minimal um ~ 1 -2 cm^{-1} zu höheren Frequenzen verschoben, wohingegen die *G-Mode* stärker davon betroffen ist und auch eine veränderte Linienform aufweist. Die Intensitäten der Signale verringern sich von der freien zur Substrat-gebundenen Röhre bei der *RBM* durchschnittlich um den Faktor 23, bei der *G-Mode* um 38. Soares *et al.* untersuchten kürzlich Substrateffekte von Serpentinaen aus Kohlenstoffnanoröhren auf Quartz und konnten eine Frequenzverschiebung

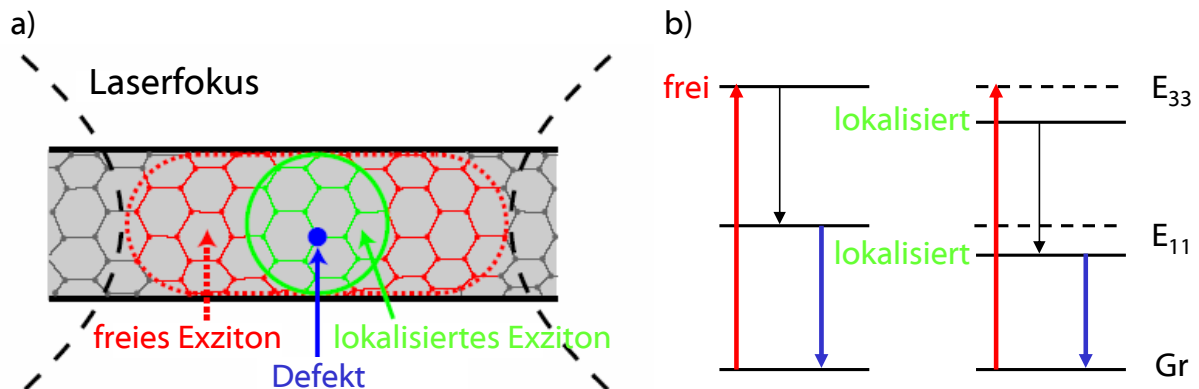


Abbildung 2.11.: a) Schematische Darstellung eines freien Exzitons (rot) und eines durch einen Defekt lokalisierten Exzitons (grün). b) Energieniveaus der freien und der lokalisierten Exzitonzustände, wobei das lokalisierte Exziton 40 meV unterhalb des freien Exzitons liegt. Rote Pfeile zeigen die Bildung des Exzitons, schwarze Pfeile die nichtstrahlende Relaxation, blaue Pfeile die strahlende Relaxation durch Emission der Fluoreszenz (im Falle der Photolumineszenz) bzw. des Streulichts (im Falle des Ramanexperiments) in den Grundzustand (Gr). Nach [20].

der G_+ -Mode je nach Substrat-Röhren-Morphologie von mehr als 10 cm^{-1} beobachten, die jedoch nicht vollständig von Effekten durch die Deformation der Röhren getrennt werden konnte [85]. Eine Verschiebung der RBM wurde dabei wie erwartet nicht beobachtet.

Mechanische Deformation von Kohlenstoffnanoröhren Werden Kohlenstoffnanoröhren verbogen oder verdreht, lässt sich das auch durch die Raman-Spektroskopie verfolgen. Einerseits können dadurch Defekte induziert werden, die über die D - und $2D$ -Mode zu sehen sind. Andererseits wird jedoch auch eine Verschiebung der G_+ -Mode beobachtet, die darin besteht, dass sich die atomaren Abstände zwischen den Kohlenstoffatomen lokal verändern. So wurden von Cronin und Mitarbeitern 13 verschiedene Röhren auf Substraten mit einer AFM-Spitze verbogen und die jeweiligen Ramanmoden miteinander verglichen. Durch die Verbiegung wurde eine axiale Spannung von 0,06 - 1,65% induziert. Über 1,65% zerbrach die Röhre. Dabei wurde eine Verschiebung hin zu niedrigeren Frequenzen der G_+ und G_- -Moden von etwa 1% gemessen [86]. Werden für die RBM Verschiebungen in einem ähnlichen Bereich angenommen, resultiert das in lediglich $\sim 2 \text{ cm}^{-1}$, ist also spektral schwierig aufzulösen. Laut Theorie verschiebt sich aufgrund der Verlängerung der atomaren Abstände auch die Resonanzenergie, die Richtung ist jedoch abhängig von der $\text{mod}(n - m, 3)$ -Familie, worauf in Abschn. 2.2.3.4.4 näher eingegangen werden soll.

Duan *et al.* fanden mit einem ähnlichen Experiment heraus, dass sich axiale Spannung und Torsionsspannung in Raman-Spektren unterscheiden lassen. Letztere spaltet die G -Mode auf, möglicherweise über eine gebrochene Symmetrie durch die Drehung, und führt auch dazu, dass in der RBM eine Frequenzverschiebung hin zu höheren Frequenzen erfolgt. Eine axiale Spannung hingegen hat keine Wirkung auf die RBM , jedoch verschiebt sie die G -Mode hin zu höheren Frequenzen und bestätigt somit die Ergebnisse von Cronin *et al.* [87].

Erst 2010 wurden theoretische Berechnungen über *Tight-Binding* zur Verschiebung von Ramanfrequenzen der beiden Spannungstypen durchgeführt und waren im Einklang mit den bisherigen Resultaten [88]. Ein interessantes Ergebnis war hier, dass sich die Effekte von Zug- und Torsionsspannung nicht einfach aufaddieren lassen, sondern miteinander je nach (n, m) -Geometrie interferieren. Die Abhängigkeit der genannten Moden wird mittlerweile auch zur Abschätzung von Spannungen in Kohlenstoffnanoröhren-haltigen Kompositmaterialien verwendet [89].

2.2.3. Photolumineszenzspektroskopie an SWNTs

Im Gegensatz zur Raman-Spektroskopie, die bereits 1997 zum ersten Mal von Rao *et al.* experimentell realisiert werden konnte [4], wurde die Photolumineszenzspektroskopie (PL) erst 2002 erfolgreich von O'Connell *et al.* durchgeführt [5]. Die zu überwindende Schwierigkeit lag darin, dass Kohlenstoffnanoröhren generell als Gemisch von metallischen und halbleitenden Röhren hergestellt werden, PL jedoch nur ein Phänomen von halbleitenden Röhren ist, da die gebildeten Exzitonen in metallischen Röhren aufgrund des kontinuierlichen Übergangs vom Leitungs- ins Valenzband nicht-strahlend rekombinieren. Erst durch die Bandlücke der halbleitenden CNTs wird ein strahlender Relaxationskanal geöffnet, vom untersten exzitonischen A_1 -Zustand E_{11} in den Grundzustand (siehe Abb. 2.6 auf S. 14). Liegen nun halbleitende und metallische Röhren gebündelt vor, wird das Exziton über einen Förstertransfer von der halbleitenden auf die metallische Röhre übertragen, wodurch ebenfalls keine PL beobachtet werden kann. Die Probenpräparation für PL-Experimente ist daher weitaus aufwendiger und wurde erst durch die Entwicklung von Dispersionsstrategien, die vormals gebündelte Röhren vereinzeln, und später durch gezielt orientiertes Wachstum einzelner Röhren auf Substraten ermöglicht (vgl. Abschn. 3.2.3).

Die Methode gibt z. B. Aufschluss über die (n,m) -Zusammensetzung für halbleitende Nano-

röhren einer Probe [39], die Exziton-Phonon-Kopplung [90, 91], Abschirmungseffekte durch Lösungsmittel [92–96], mechanische Verformungen von Röhren [11, 97], Gasadsorption [22] oder Energietransfers von einer Röhre zu einer zweiten [98].

2.2.3.1. (n, m) -Abhängigkeit der Übergangsenergien von Nanoröhren

Die Intensität der Emissionsenergien des Nanoröhrenensembles wird in der PL als Funktion der Emissionsenergie E_{11} und der eingestrahlten Anregungsenergie (in dieser Doktorarbeit gewöhnlich E_{22}) aufgenommen und als farbige Intensitätskonturkarte dargestellt. Die Übergangsenergien sind, wie aus Abschn. 2.2 bekannt und anhand des Katauraplots dargestellt, mit den (n, m) -Indizes verknüpft. In Abb. 2.12 a) ist eine solche Konturkarte für eine SWNT-Natriumcholat/D₂O-Lösung gezeigt, in der man die Emissionssignale von 22 verschiedenen (n, m) -Spezies erkennen kann. In Abb. 2.12 b) ist E_{22} gegen E_{11} aufgetragen. Es lässt sich ein Muster erkennen, in dem sich die Wertepaare einerseits in die Unterzweige *mod1*- und *mod2*-Röhren gruppieren lassen (rote und schwarze Dreiecke), andererseits $(2n + m)$ -Zweigen zugeordnet werden können. Röhren mit gleichen $(2n + m)$ erfassen den gesamten Bereich der chiralen Winkel von 0° bis 30°, besitzen jedoch ähnliche Durchmesser.

Die Anisotropie der Graphen-Energiedispersionsrelation macht sich im unterschiedlichen asymptotischen Verhalten der *mod1*- und *mod2*-Zweige bemerkbar: *mod1*-Zweige nähern sich der Asymptote von größeren E_{22}/E_{11} -Verhältnissen, *mod2*-Zweige von kleineren E_{22}/E_{11} -Verhältnissen an. Dies hat seine Ursache im sogenannten „*Trigonal-Warping*-Effekt“ [99], zu dessen Verständnis ein Blick auf Abb. 2.4 von S. 11 hilft: Wie zu sehen, liegen die zum K-Punkt nächsten Schnittlinien von *mod1*- und *mod2*-Röhre auf verschiedenen Seiten des K-Punkts (und damit an gegenüberliegenden Enden der BZ). Aufgrund der Anisotropie der elektronischen Dispersion des Graphens führt dies zu einer Verschiebung der VHS der SWNTs, wobei *mod1*- gegenläufig zu *mod2*-VHS verschoben werden. Die $(2n + m)$ -Zweige nähern sich für große Durchmesser einer Asymptote mit der Steigung 1,7. Wie bereits im Abschn. 2.2 erwähnt, wurde aus den theoretischen Berechnungen im Einteilchenbild eine Steigung von 2 erwartet, wohingegen die Berechnungen im Exzitonbild den korrekten Wert liefern [39].

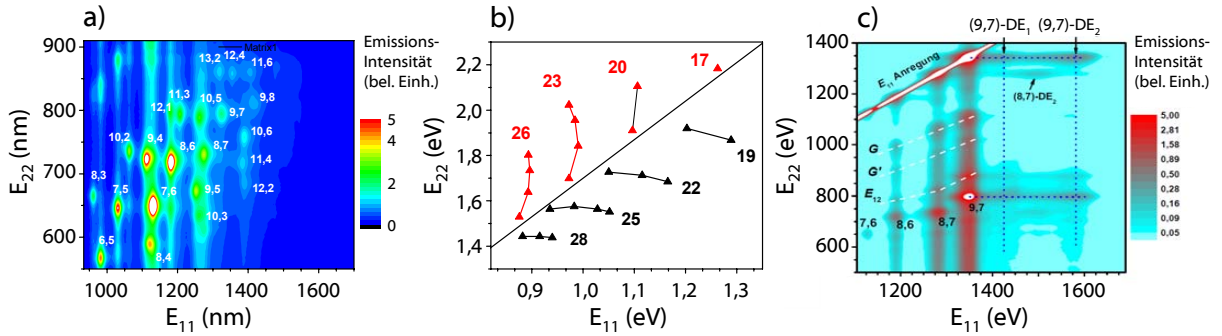


Abbildung 2.12.: a) Photolumineszenz-Konturkarte einer SWNT-Natriumcholat/ D_2O -Lösung. Die weißen Zahlenpaare geben die (n,m) -Indizes der jeweiligen Emissionsmaxima an. b) Auftragung der E_{22} -Übergangsenergien gegen die zugehörigen E_{11} -Übergänge. Die Kurvenzweige können den mod1- (rot) und mod2-SWNTs (schwarz) sowie den $(2n+m)$ -Familien zugeordnet werden. Die roten und schwarzen Zahlen bezeichnen den $(2n+m)$ -Wert des jeweiligen Zweigs. Für große chirale Winkel nähern sich die Zweige der schwarz eingezeichneten Asymptote $E_{22} = 1,7 \cdot E_{11}$ an. c) Photolumineszenz-Konturkarte des E_{11} - und E_{22} -Anregungsbereichs einer $(9,7)$ -angereicherten Dispersion aus [93]. Die Satelliten entlang der Achse der Anregungswellenlänge werden den nicht-vertikalen elektronischen $E_{12,21}$ -Übergängen sowie den Exziton-Phonon-gekoppelten Übergängen der G - und $2D$ -Mode zugeordnet. Auf Höhe der E_{11} und E_{22} -Anregungsenergien sind breite, schwache Emissionssignale DE_2 mit einem Abstand von ~ 140 meV zum Hauptmaximum sichtbar.

2.2.3.2. Nicht-vertikale und schwingungsgekoppelte Übergänge

Werden PL-Spektren von einzelnen, aufgehängten SWNTs oder von SWNT-Dispersionen mit sehr enger (n, m) -Verteilung aufgenommen, lässt sich in der PL-Konturkarte neben dem E_{22}/E_{11} -Maximum eine weniger intensive Feinstruktur erkennen, wie in Abb. 2.12 dargestellt. Dort sind Signale zu sehen, die bei derselben Übergangsenergie E_{11} emittieren, jedoch bei anderen Energien angeregt werden. Dies sind zum Teil die aus 2.2 bekannten $E_{12,21}$ -Übergänge, zum Teil solche, die durch eine Exziton-Phonon-Kopplung ermöglicht werden [16, 90, 100–102], wie zunächst experimentell über eine Isotopensubstitution von ^{12}C zu ^{13}C für die mit der G -Mode in Verbindung gebrachten $E_{ii} + G$ -Peaks gezeigt werden konnte [16, 90]. Theoretische Untersuchungen zeigen, dass diese Kopplung nur aufgrund der exzitonischen Natur der elektronischen Übergänge erlaubt ist und durch einen Bandübergang im Einteilchenbild nicht erklärt werden kann [91]. Auf Höhe der E_{11} und E_{22} -Anregungsenergien sind breite, schwache Emissionssignale mit einem Abstand von ~ 40 meV und ~ 140 meV zum Hauptmaximum sichtbar. Diese wurden zunächst rein elektronischen Übergängen aus dunklen Exzitonenzuständen zugeordnet [93], nach heutigem Stand der Forschung stammen die Signale jedoch aus einem doppelt resonanten Exziton-Phonon-

Streuprozess zwischen einem Exziton aus dem dunklen Exzitonenzustand E_μ bei k' und einem k' -Phonon mit einer Energie von ~ 35 meV, dem D -Moden-Phonon (vgl. Abb. 2.6 auf S. 14 und Abb. 2.8 auf S. 19) [103–105]. Ein Zusammenhang mit Defekten konnte über gezielte Induzierung von Defekten nach Elektronen- und Ionenbeschuss und einer damit einhergehenden Erhöhung der Signalintensität gezeigt werden [106]. Ein direkter Beweis über ^{12}C zu ^{13}C -Isotopensubstitution konnte Anfang dieses Jahres von Blackburn *et al.* erbracht werden [16].

2.2.3.3. Quantenausbeuten von Kohlenstoffnanoröhren - Relaxationsprozesse

Kohlenstoffnanoröhrenproben zeigen bei guter Präparation Quantenausbeuten in der Größenordnung von $\sim 1\%$ [107, 108]. Einfluss auf die Quantenausbeute haben vor allem ungesättigte Bindungen an der Röhrenoberfläche und die Röhrenden, die für kurze Röhren eine besonders große Rolle spielen [109, 110], weil dort sogenannte „gefangene Exzitonenzustände“ (*trapped states*) vorliegen. Das sind lokale Minima in der elektronischen Dispersionsrelation, die von Defekten hervorgerufen werden. Erst vor kurzem konnten die Quantenausbeuten durch gezieltes Doping, und damit einer Schließung der ungesättigten Bindungen, auf bis zu 40% erhöht werden [111, 112], was vermuten lässt, dass die intrinsischen Quantenausbeuten von Röhren höher liegen als von anfänglichen Experimenten erwartet.

Generell wird die Quantenausbeute in der PL festgelegt durch den Absorptionsquerschnitt und die Emissionsquerschnitte der konkurrierenden Relaxationskanäle. Dabei ist wichtig, die verschiedenen Relaxationskanäle des Exzitons auf dem Weg in den Grundzustand zu verstehen, weshalb sich zahlreiche Studien mit den Relaxationswegen in Kohlenstoffnanoröhren auseinandergesetzt haben [91, 113–116]. Wie bereits im Abschn. 2.2 erwähnt, haben Rechnungen gezeigt, dass es für halbleitende Nanoröhren pro Band vier Exzitonenzustände gibt, wobei der tiefstliegende Exzitonenzustand A_2 jeder Nanoröhre dunkel ist. Erst der zweittiefste Exzitonenzustand A_1 ist erlaubt, sodass vermutet wird, dass der dunkle Zustand als Exzitonensenke fungiert. Die Exzitonen relaxieren vermutlich über Phononenstreuung vom hellen in einen der dunklen Exzitonenzustände, was zwar aufgrund der Symmetrie verboten ist [91], jedoch durch Einflüsse der Umwelt möglich gemacht wird. Dazu zählen beispielsweise äußere Magnetfelder [117], von außen eindringende Phononen [114] und, wie bereits oben aufgeführt, Defekte und die Enden der begrenzt langen realen Nanoröhre. Eine wichtige Größe ist hierbei die Strahlungslebensdauer, d.h. die Lebens-

dauer eines angeregten Zustands unter Vernachlässigung strahlungsloser Übergänge. Bei Raumtemperatur wurde für sie theoretisch unter Berücksichtigung des A_2 -Zustandes eine effektive Lebensdauer von ~ 10 ns errechnet [115]. Experimentell wurden Strahlungslebensdauern von 15 ns [118] bis 130 ns [119] gefunden. In Anregungs-Abfrage-Experimenten (*pump-probe*) wurden Relaxationsgeschwindigkeiten aus dem hellen in den tiefsten dunklen Exzitonenzustand von weniger als 1 ps [17] bis zu 20 ps [106] gefunden.

Neben Einphotonenabsorptionen wurden auch Zweiphotonenabsorptionen beobachtet, in denen Übergänge in dunkle Exzitonenzustände schwach erlaubt sind, da für sie andere Auswahlregeln gelten [120].

Die Quantenausbeute von Kohlenstoffnanoröhrenproben ist, wie auch die Übergangsenergien, abhängig von der (n, m) -Struktur der Röhre. Beispielsweise zeigen PL-Messungen von HiPco-Röhren kein Signal der (11,0)-Röhre, obwohl sich ihr Durchmesser innerhalb des produktionsbedingten Durchmesserbereichs befindet. Auch sind vor allem *mod2*-Röhren in PL-Konturkarten zu sehen, was für alle Rohmaterialien gilt und somit nicht dem Wachstumsprozess zugerechnet werden kann [5, 39]. Dies erschwert die umfassende Untersuchung von CNT-Proben, sowohl in Lösung als auch von Einzelröhren auf Substraten. Durch theoretische [121, 122] und experimentelle [123] Studien konnten diese Beobachtungen bestätigt und quantifiziert werden.

2.2.3.4. Veränderung der Übergangsenergien durch Umgebungseffekte

2.2.3.4.1. Abhängigkeit von der Dielektrizitätskonstante Experimentelle Studien zeigen, dass die (n, m) -Emissionsmaxima von Kohlenstoffnanoröhren sich in unterschiedlicher Umgebung, z. B. in unterschiedlichen Lösungsmitteln, relativ zueinander verschieben. Dabei bleibt die oben beschriebene Form der Kurvenzweige erhalten, sodass nach wie vor eine Zuordnung zu verschiedenen Spezies möglich ist, sofern mehrere verschiedene Spezies auf einer Probe zu finden sind. Die Verschiebung der Signale wird auf unterschiedliche Dielektrizitätskonstanten zurückgeführt. Eine Erhöhung der Dielektrizitätskonstante führt zu einer größeren Abschirmung der Coulomb-Wechselwirkungen zwischen zwei Ladungen, verringert damit die Eigenenergiekorrektur¹ und resultiert in einer Rotverschiebung der Übergangsenergien [92–96].

¹Die Eigenenergiekorrektur ist der Beitrag zu der Energie der Exzitonenzustände, der in Abschn. 2.2.1.2 durch die Green-Funktionen berücksichtigt wird.

2.2.3.4.2. Bündel aus Kohlenstoffnanoröhren Wie bereits zu Beginn dieses Unterkapitels erwähnt, wurde die erfolgreiche Untersuchung von Kohlenstoffnanoröhren mithilfe der PL-Spektroskopie erst möglich, nachdem Wege gefunden worden waren, gebündelte Röhren voneinander zu trennen. Hier spielen offensichtlich Energietransferprozesse eine entscheidende Rolle, bei denen die erzeugten Exzitonen nach einem Energietransfer auf eine metallische Röhre strahlungslos rekombinieren. Erste Studien zum Energietransfer erfolgten an gut dispergierten Proben in Lösung, in denen so gut wie keine metallischen Röhren enthalten waren, und zeigten tatsächlich zusätzliche Energietransferpeaks mit Signaturen bei $(E_{22,R1}, E_{11,R2})$, wobei die Übergangsenergien von Röhre 2 jeweils niedriger lagen als die von Röhre 1 [124, 125]. Finnie und Mitarbeiter konnten schließlich an zwei einzelnen Röhren, die sie zu einem Bündel zusammenschoben, zeigen, dass der Energietransfer über einen Förstertransfer vonstatten geht, also invers mit dem Abstand von Akzeptor und Donor skaliert, wobei er aufgrund der üblicherweise in einem Bündel dicht gepackt vorliegenden Röhren (Abstand vergleichbar mit dem zweier Graphenschichten), sehr effizient verläuft [126]. Dabei wiesen die Autoren darauf hin, dass für hohe Intensitäten dieser Peaks beim Transfer die Impulserhaltung des Exzitons erhalten bleiben müsse, was nicht beim Übergang von einer $(n1, m1)$ auf eine beliebige andere $(n2, m2)$ gewährleistet sei.

Neueste Messungen verfolgten den Transfer über zeitaufgelöste Spektroskopie und diskutierten anstelle des Förstertransfers vor allem elektrodynamische Effekte, da die Geschwindigkeitskonstanten des Transfers mit 100 ps^{-1} sehr hoch und ein Tunnelprozess somit naheliegend ist [127, 128].

2.2.3.4.3. Wechselwirkungen der Röhre mit dem Substrat Die Verschiebung der Übergangsenergien von auf einem Si/SiO₂-Substrat liegenden Röhren gegenüber freitragenden Röhren wurde bereits in Abschn. 2.2.2.5.3 anhand der Untersuchungen von Steiner und Mitarbeitern angeschnitten, die für den E_{33} -Übergang eine Rotverschiebung von ~ 40 meV beobachteten [10]. Auch im hiesigen Arbeitskreis wurden Studien zu diesem Thema anhand von Kiowski *et al.* durchgeführt. Hier wurde bei E_{22} -Anregung für die E_{11} -Emission ein 10 bis 20-facher Abfall der PL-Intensität vom Übergang einer freihängenden zu einer auf dem Substrat liegenden Röhre bestimmt sowie Rotverschiebungen von 7-27 meV für die Emissions- und 5-24 meV für die Anregungsenergie [129, 130]. Neben Messungen auf Si/SiO₂ wurden auch solche auf Saphir durchgeführt [131].

2.2.3.4.4. Mechanische Deformation von Kohlenstoffnanoröhren Wie die Raman-Spektroskopie eignet sich auch die PL-Spektroskopie zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren, die durch das Anlegen von Zug- und Torsionsspannung oder hohen Außendruck sowie durch Verbiegen der Röhren untersucht werden können. Bereits vor den ersten Messungen konnte durch theoretische *Tight-Binding*-Rechnungen gezeigt werden, dass die optischen Eigenschaften unter solchen Bedingungen stark davon abhängen, zu welcher $mod(n - m, 3)$ -Familie die SWNT gehört [132, 133]. So verringert sich die Bandlücke E_{11} linear proportional zur angelegten Spannung bei der Streckung von *mod1*-Röhren, wohingegen sie bei *mod2*-Röhren größer wird. Dieses Phänomen kann verstanden werden, wenn nochmals Abb. 2.4 von S. 11 betrachtet wird. Die Vergrößerung der Einheitszelle führt zu einer Verkleinerung der ersten BZ, womit die Schnittlinien der *mod1*-Röhren, die im Inneren der BZ am nächsten liegen, näher an den *K*-Punkt herandrücken. Für *mod2*-Röhren verschiebt sich die nächste Schnittlinie bei einer Vergrößerung der BZ, also einer Verkleinerung der Einheitszelle näher zum *K*-Punkt heran. Wichtige erste Messungen bezüglich des Einflusses der Zugspannung auf elektronische Eigenschaften wurden 2003 von Minot *et al.* durchgeführt, die Kohlenstoffnanoröhren zwischen zwei Klammern einklemmten, mit einer AFM-Spitze auslenkten und dabei die Leitfähigkeit maßen [134] sowie Cao *et al.*, die einen ähnlichen Aufbau verwendeten [135]. Erste PL-Messungen auf diesem Gebiet wurden unter anderem im hiesigen Arbeitskreis durchgeführt, indem SWNT-Suspensionen durch Temperaturerniedrigung zu einer Eismatrix gefroren wurden, und lieferten Ergebnisse in Einklang mit den theoretischen Vorhersagen [136]. Demnach folgt die Änderung der Energie E_{11} bei angelegter Zugspannung σ und Torsionsspannung η der Relation

$$\Delta E_{11} = -3t_0(-1)^p[(1 + \nu)\sigma\cos 3\theta + \eta\sin 3\theta] \quad (2.14)$$

mit dem *Tight-Binding*-Überlappintegral $t_0 = 2,7$ eV, dem Poisson Verhältnis $\nu = 0,2$, $mod(n - m, 3) = p$ und dem chiralen Winkel der Röhre θ . Für den E_{22} -Übergang gilt dieselbe Relation mit dem Unterschied, dass sich das Vorzeichen der Verschiebung umkehrt. Dieses Verhalten konnte auch durch Anlegen von hydrostatischem Druck in Diamantzellen gezeigt werden [137]. Die hier aufgeführten Veränderungen in der elektronischen Bandstruktur spielen, wie bereits in Abschn. 2.2.2.5.3 kurz angedeutet, für die Resonanzraman-Spektroskopie aufgrund der Verschiebung der Resonanzenergie ebenfalls eine große Rolle. PL-Messungen an einzelnen Kohlenstoffnanoröhren zur Zug- und Torsionsspannung wurden durch Maki und Mitarbeiter [138] sowie auch im hiesigen Arbeitskreis durch Kiowski und Mitarbeiter [130] durchgeführt.

3. Experimentelle Methoden

Im folgenden Kapitel wird zunächst das zu Beginn dieser Doktorarbeit bereits aufgebaute konfokale Photolumineszenzmikroskop vorgestellt. Der darauffolgende Abschnitt beschäftigt sich mit der Herstellung von Nanoröhren, wobei auch auf die damit verbundenen technischen Herausforderungen und den Wachstumsprozess eingegangen wird. Ein weiterer Abschnitt beschreibt die Herstellung von Nanoröhrenproben und gibt eine kurze Einführung in die selektive Dispersion von Kohlenstoffnanoröhren. Der letzte Abschnitt geht auf die Manipulation von Kohlenstoffnanoröhren mithilfe des Rasterkraftmikroskops (*atomic force microscope*, AFM) ein.

3.1. Das konfokale Photolumineszenzmikroskop

Zur Untersuchung von Kohlenstoffnanoröhren mittels Photolumineszenz(PL)-Mikroskopie eignen sich die E_{ii} -Übergänge der Röhren für den Anregungskanal, sowie die E_{11} -Übergänge im nahen Infrarot (NIR) für den Emissionskanal (vgl. Abschn. 2.2.3). Die Schärfe der elektronischen Übergänge und ihre Abhängigkeit von der geometrischen Struktur der Nanoröhren stellen dabei besondere Bedingungen an die Konstruktion des Mikroskops. Die folgenden Abschnitte erläutern die nötigen Modifikationen zum Ausbau eines kommerziellen Zeiss-Lichtmikroskops mit Unendlich-Optik [Zeiss, 'Axiotech vario'] in ein konfokales NIR-PL-Mikroskop. Der schematische Aufbau des Gesamtsystems ist in Abb. 3.1 zu sehen.

3.1.1. Das Lasersystem

Anders als bei herkömmlichen PL-Mikroskopen kommt in diesem Aufbau anstelle einer Anregungsquelle mit festgelegter Wellenlänge ein Lasersystem mit durchstimmbarer Wellenlänge zum Einsatz, um Kohlenstoffnanoröhren unterschiedlicher geometrischer Struktur

und damit unterschiedlicher E_{ii} -Übergangsenergien resonant anregen zu können. Das Lasersystem (Abb. 3.1, 2) umfasst drei Laser, einen Farb- und zwei Titan-Saphir(Ti-Sa)-Laser, die von einem Argon-Ionen-Laser [Spectra Physics, 'Beam Lock 2060'] gepumpt werden und bei einer Pumpleistung von 10 W und einem TEM₀₀-Strahlprofil im Idealfall einen Anregungsbereich von 600-1000 nm, also den E_{22} -Bereich, zugänglich machen. Im Verlauf dieser Doktorarbeit fand jedoch ein Abfall der Leistung und der Qualität des Strahlprofils der Argon-Ionen-Lasers statt, sodass sich die nutzbare Pumpleistung auf 5W und somit der Anregungsbereich auf 650-950 nm verringerte. Der Farbstofflaser [Spectra Physics, '375B'], betrieben mit DCM in Ethylenglycol als laseraktives Medium, weist einen Wellenlängenbereich von 650-707 nm auf. Die beiden Ti-Sa-Laser [Spektra Physics, '3900S'] sind mit unterschiedlichen Spiegelsätzen ausgestattet und ermöglichen Anregungsbereiche von 705-863 nm und 833-950 nm.

Die verschiedenen Laser können dem Strahlengang über Klappspiegel manuell zugeschaltet werden, wobei jeder Laserwechsel das Nachjustieren des Strahlengangs und eine Wartezeit zum Aufwärmen des Lasers erfordert. Jeder Laser kann am Computer (1) über eine Labview-Benutzeroberfläche mithilfe von Servomotoren (Physik Instrumente) durchgestimmt werden. Diese drehen einen doppelbrechenden Filter im Resonator so, dass nur Licht einer bestimmten Wellenlänge die Laserschwelle überwinden kann. Je nach Wellenlänge liegt die Ausgangsleistung zwischen 1 W und 10 mW.

Zur Aufnahme von PL-Spektren als Funktion der Anregungswellenlänge (Konturkarten) muss gewährleistet sein, dass die Probe unabhängig von der Wellenlänge mit derselben Leistung bestrahlt wird. Um die Leistung kontinuierlich zu überwachen und zu regeln befinden sich im Aufbau ein Laserleistungscontroller (LLC) und ein Laserleistungsstabilisator (LLS) [beide BEOC]. Der LLS (4) befindet sich im Strahlengang und besteht aus Flüssigkristallen, deren Transmission in einem dynamischen Bereich von 40:1 moduliert werden kann. Ein ihm vorangestelltes Filterrad (3), über einen Servomotor (Physik Instrumente) mit dem Computer steuerbar, kann dieses Verhältnis auf 100:1 erhöhen. Der LLS wird über den LLC (18) gesteuert und schwächt das Anregungslicht noch vor dem Eintritt in das Mikroskop auf einen im Computer durch den Benutzer festgelegten Sollwert ab. Der Istwert wird über eine Photodiode (17) im Inneren des Mikroskops gemessen, an den LLC übermittelt und von diesem nachgeregelt. Dazu wird ein kleiner Teil des Anregungslichts im Mikroskop über eine dünne Quartzplatte (9) vom Strahlengang abgezweigt und auf die Diode geleitet. Der Reflexionsgrad der Quartzplatte ist im Anregungsbereich nä-

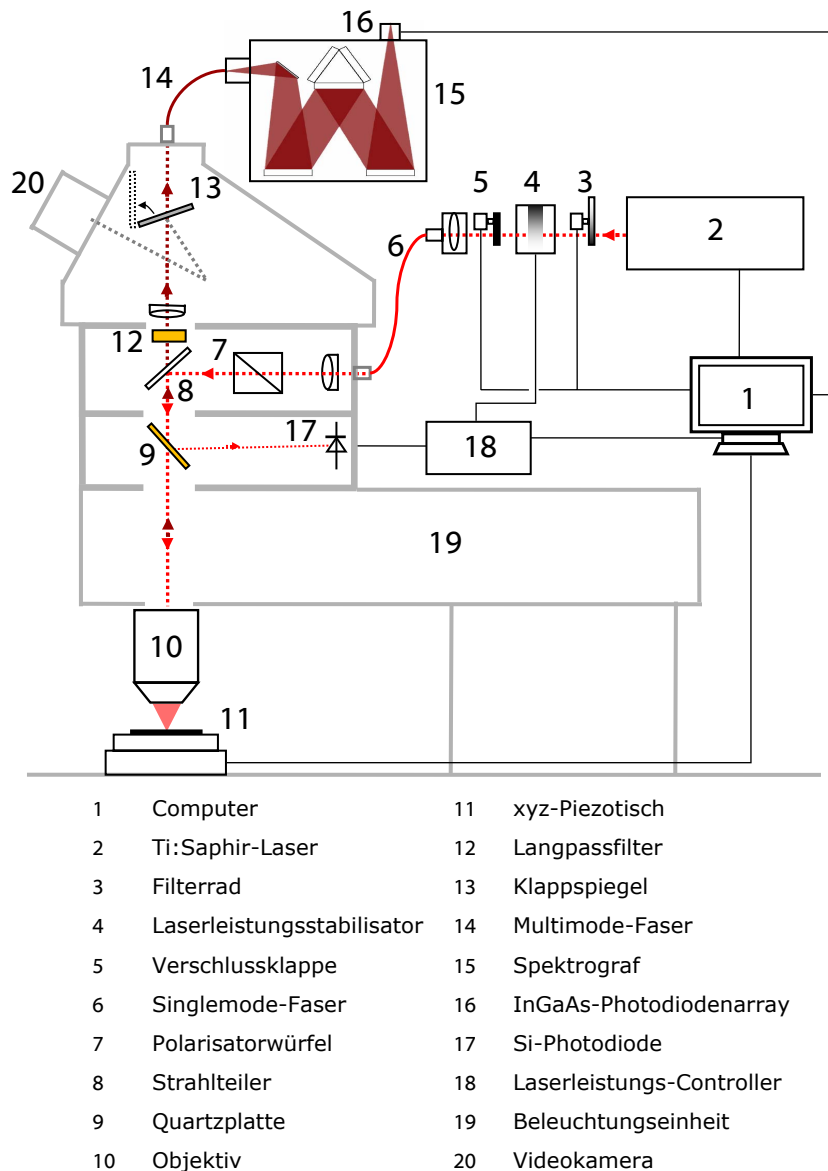


Abbildung 3.1.: Schematischer Aufbau des konfokalen Photolumineszenzmikroskops. Hellrote Linien stellen das Anregungslicht von 600-1000 nm , dunkelrote das Licht des Emissionskanals >1000 nm dar.

herungsweise wellenlängenunabhängig, die Wellenlängenabhängigkeit der Empfindlichkeit der Photodiode wird durch den LLC korrigiert.

3.1.2. Die Strahlführung

Photolumineszenzmessungen Der Laserstrahl wird nach dem LLR in eine Singlemode-Faser [Crystal Fibre, (6)] eingekoppelt und über eine achromatische Linse und einen Polarisatorwürfel (7) wahlweise vertikal oder horizontal polarisiert in das Mikroskop geführt. Über einen 45° zur Einfallenebene stehenden Stahlteiler [LOT-Oriel, (8)] wird das Licht um 90° umgelenkt und durch Quartzplatte (9) und Objektiv (10) auf die Probe gestrahlt. Der nicht von der Probe absorbierte Anteil des Anregungslichts wird zurückreflektiert und gemeinsam mit dem Emissionslicht über das Objektiv gesammelt, sodass es abermals im 45° -Winkel den dichroitischen Filter (8) durchläuft. Wie man anhand der Transmissionskurven der verwendeten dichroitischen Filter #44 und #45 in Abb. 3.2 sehen kann, durchtritt das Emissionslicht nahezu verlustfrei den Filter, während der Großteil des zurückgestreuten Anregungslichts reflektiert und somit dem Detektionskanal entzogen wird. Je nach Anregungswellenlängenbereich wird zwischen zwei dichroitischen Filtern gewählt. So ist #44 am besten für den Farbstofflaser geeignet, #45 hingegen für die Anregung über die TiSa-Laser. Um weiteres Anregungslicht herauszufiltern durchquert der Lichtstrahl zusätzlich einen Langpassfilter (13) (Transmissionskurven siehe Abb. 3.2), bevor er über eine Multimode-Faser in den Spektrografen hineingeleitet wird. Als Multimode-Fasern kamen verschiedene Fasern mit 25 - 400 μm zum Einsatz, wobei im Falle der Untersuchung von einzelnen Kohlenstoffnanoröhren nur die 400 μm -Faser ein ausreichend hohes Signal-zu-Rausch-Verhältnis erzielte, sodass die Auflösung des Mikroskops in erster Linie über das Objektiv und nicht über den konfokalen Aufbau vorgegeben wird. Als Objektiv wird ein 100x-IR-Objektiv [Olympus, 'MPlan 100xIR'] mit einem Arbeitsabstand von 0,3 mm und einer numerischen Appertur $NA = 0,95$ verwendet, womit eine laterale Auflösung von 0,4 μm , gemessen an der Halbwertsbreite der Punktspreizfunktion, erreicht wurde.

3.1.3. Die Detektionseinheit

Die Detektionseinheit besteht aus einem Spektrografen [Roper Scientific 'Acton Spectra Pro 2300i', (15)] und einem eindimensionalen Indium-Gallium-Arsenid (InGaAs)-CCD-Array [Princeton Instruments, 'OMA-V', (16)]. Der Spektrograf ist mit zwei Gittern ausgestattet, das 830 g/mm-Gitter ist auf 820 nm Wellenlänge optimiert und dient der Kalibrierung des Anregungslichts. Das 150g/mm-Gitter zur Aufnahme der PL-Spektren ist auf 1200 nm optimiert und liefert einen spektralen Bereich von ~ 550 nm bei einer Auflösung von ~ 3

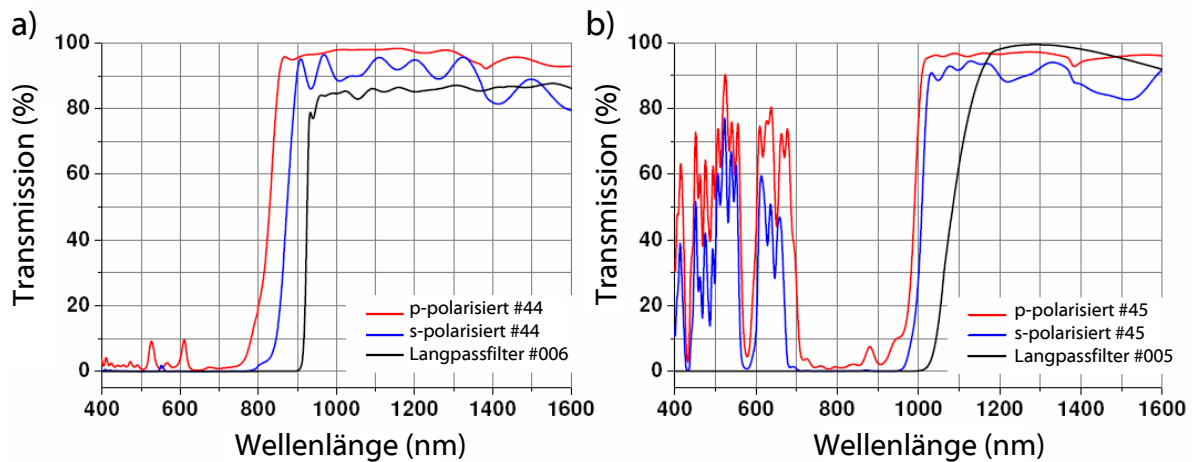


Abbildung 3.2.: Transmissionskurven der dichroitischen Filter a) #44 und b) #45 für s- (blau) bzw. p-polarisiertes Licht (rot), sowie der Langpassfilter a) #006 und b) #007 (schwarz, polarisationsunabhängig). Die Konfiguration in a) erlaubt bei Anregungslicht mit s (p)-Polarisation PL-Messungen bis zu 860 (800) nm Anregungswellenlänge, die Konfiguration in b) bis zu 995 (975) nm. Bild aus [139].

nm.

Der InGaAs-CCD-Array besteht aus 1024 Pixeln von je $25 \times 500 \mu\text{m}$ und wird unter Flüssigstickstoffkühlung bei -100°C betrieben. Sein Detektionsbereich liegt zwischen 950 und 1600 nm. Die Aufnahme der Spektren erfolgt über die Software 'WinSpec'.

3.1.4. Aufnahme von Photolumineszenzbildern

Die Bildgebung in einem konfokalen Mikroskop erfolgt Bildpunkt für Bildpunkt, indem der Laserstrahl mit einer festgelegten Anregungswellenlänge und -leistung über die Probe rastert und die Bildpunkte anschließend zu einem Bild zusammengesetzt werden (siehe Abb. 3.3 a). Im hiesigen Versuchsaufbau wird die Probe über den Piezotisch (11), der über eine RS-232-Schnittstelle mit dem Computer verbunden ist, unter dem Laser bewegt. Der Piezotisch besitzt einen Bereich von $200 \times 200 \times 20 \mu\text{m}$ und liegt mit einer Genauigkeit von 5 nm deutlich über dem Auflösungsvermögen des Mikroskops. Über ein Makro im Programm 'PZT Control' können dem Piezotisch die Parameter Startposition, Bildabmessung, Schrittweite und Verweildauer vorgegeben werden. Zudem sendet der Piezotisch an jeder xy -Position zur Synchronisation TTL-Signale an die InGaAs-Kamera (16), worauf an jedem Punkt ein vollständiges Spektrum aufgenommen wird. Die Spektren werden

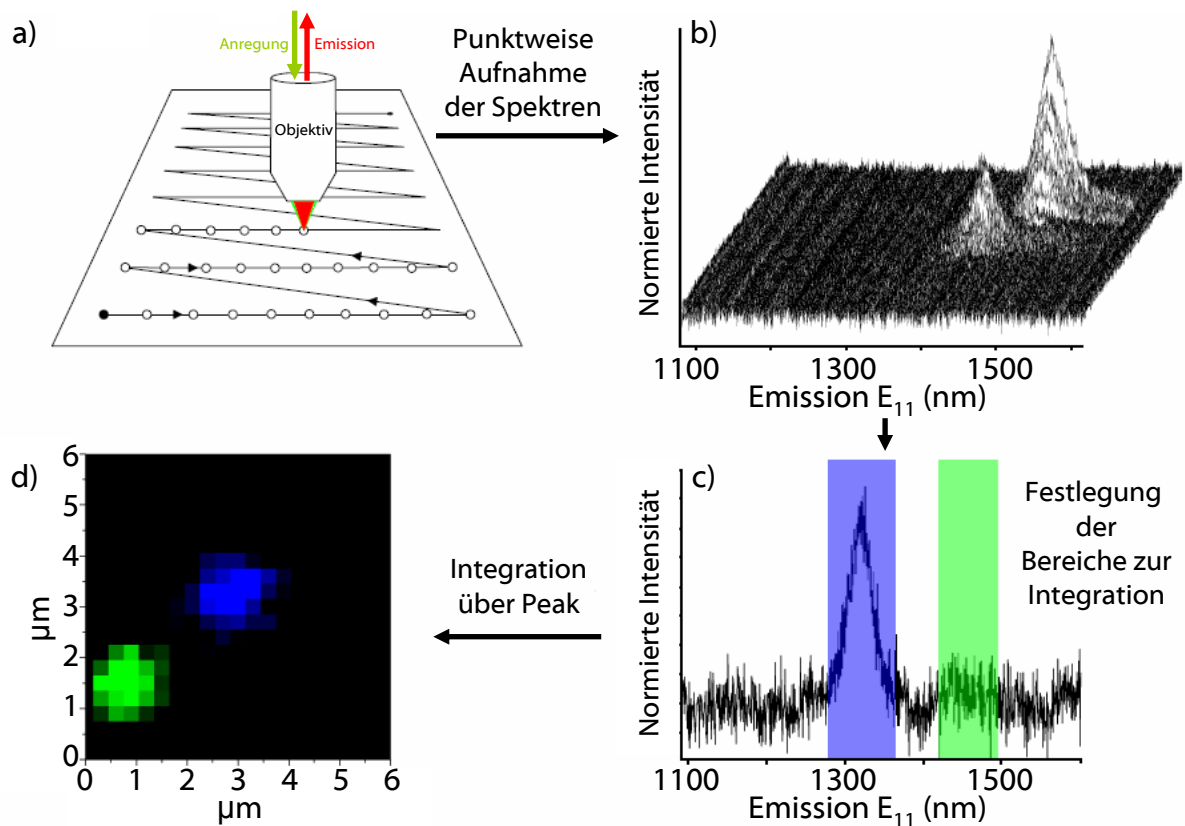


Abbildung 3.3.: Aufnahme eines Photolumineszenzbildes. a) Die Probe wird Schritt für Schritt abgerastert, wobei es eine schnelle und eine langsame Scanrichtung gibt. b) Über die Software „WinSpec“ werden die Spektren jedes Punkts aufgenommen und als Sequenz abgespeichert. c) Mit der Software Spectra Analyzer wird über ausgewählte Bereiche des Spektrums integriert und d) die Integrationswerte als farbkodiertes Bild gegen x und y aufgetragen. Bild nach [139]

sequentiell in der Software 'WinSpec' gespeichert. Neben dem üblichen xy -Scan können auch Linienscans, bei denen die Probe nur in einer Raumrichtung abgerastert wird, oder Schichttopografiebilder, bei denen alle drei Achsen variiert werden, aufgenommen werden. Die Einzelspektren können in der Software 'Spectra Analyser' (WITec) durch Integration über ausgewählte spektrale Banden als orts aufgelöstes PL-Bild dargestellt werden, indem die Fläche der Banden farbig kodiert gegen x und y aufgetragen wird (siehe Abb. 3.3). Typische Parameter zur Abbildung von Kohlenstoffnanoröhren auf Silizium waren eine Schrittweite von 0,2-0,5 μm und Messdauern von 5-20 s. Die Aufnahme eines Bildes kann unter diesen Bedingungen mehrere Stunden dauern. Für ein Bild der Größe 10 x 5 μm und einer Schrittweite von 0,3 μm bei einer Aufnahmezeit von 10 s werden beispielsweise fünfeinhalb Stunden benötigt.

3.1.5. Aufnahme von Photolumineszenzkonturkarten

Eine PL-Konturkarte stellt PL-Emissionsspektren in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge dar. Die automatisierte Durchstimmung der Laserwellenlängen erfolgt über ein Labviewprogramm, das anhand der Parameter Aufnahmezeit, Schrittweite, Start- und Endwellenlänge den Servomotor am Laser (vgl. Absch. 3.1.1) schrittweise auf die zu den Wellenlängen korrespondierenden Motorpositionen fährt und dabei an jeder Position einen TTL-Puls zur Aufnahme eines Spektrums an den InGaAs-Detektor (2) schickt. Darüber hinaus gibt das Programm auch den Sollwert der einzustrahlenden Laserleistung an den LLC (18) weiter und steuert das Filterradd (5). Die in 'WinSpec' aufgenommenen Spektren können dort als .txt-Dateien exportiert werden und in 'Origin' (OriginLab Corporation) als farbige Konturkarte der Emissionsintensität als Funktion von Anregungs- und Emissionswellenlänge dargestellt werden.

3.2. Herstellung von Kohlenstoffnanoröhrenproben

Kohlenstoffnanoröhren werden nach drei generellen Verfahren hergestellt, nach der Lichtbogenentladung [140], nach der PLV-Methode (*Pulsed Laser Vaporization*, [141]) oder nach der CVD-Methode (*Chemical Vapour Deposition*, [142]). Der CVD-Prozess ist für diese Doktorarbeit der relevanteste, da vornehmlich mit entsprechend hergestellten Röhren gearbeitet wurde. So sind HiPco- (*High-Pressure CO Disproportionation*, [143]) und CoMoCat-Prozesse (*Co-Mo-catalyzed*, [144]) zur Herstellung von HiPco- und CoMoCat-SWNTs spezielle Varianten des CVD Prozesses, die Rohmaterial mit einer engen Durchmesser-Verteilung produzieren. Auch die ultralangen, horizontal und geordnet auf einem Siliziumsubstrat aufgewachsenen Röhren aus der Zusammenarbeit mit der Gruppe von Yan Li der Peking-Universität werden über einen CVD-Prozess hergestellt [145]. Daneben kamen Röhren aus eigener PLV-Herstellung zum Einsatz [146].

Ein wichtiger Aspekt der Forschung zur Herstellung von Kohlenstoffnanoröhren ist einerseits, Materialien mit möglichst geringen Defekten und Verunreinigungen (z. B. durch Fullerene oder amorphen Kohlenstoff) herzustellen, wobei der CVD-Prozess hier besonders gute Ergebnisse erzielt [147]. Andererseits ist es erwünscht, ausschließlich metallische bzw. ausschließlich halbleitende Kohlenstoffnanoröhren herzustellen, oder eine enge Durchmesser-Verteilung der Röhren zu erhalten, bzw. idealerweise einen einzigen (n, m) -

Typ anzureichern. Bisher können beispielsweise halbleitende Röhren bis zu 95% [148, 149] angereichert werden. Doch es ist noch nicht gelungen, die Parameter d und θ so zu bestimmen, dass gezielte (n, m) -SWNTs hergestellt werden. Gegenwärtig werden daher zur Auftrennung des Rohmaterials vor allem nasschemische Methoden unter Verwendung von Nanoröhrendispersionen eingesetzt. Auf die Techniken für die in dieser Doktorarbeit hergestellten Dispersionen wird in Abschn. 3.2.3 näher eingegangen. Auf die Ausführung weiterer Trennmethode soll im Rahmen dieser experimentellen Einführung aufgrund der Breite des Spektrums verzichtet werden, die Übersichtsartikel von Hirsch *et al.* [150] und Hersam *et al.* [151] geben jedoch einen guten Überblick über den Stand der Forschung.

Ein drittes Ziel bei der Herstellung von CNT-haltigen Proben ist die Kontrolle über die Ausrichtung der Röhren, entweder direkt während des Wachstums, wie es Yan Li *et al.* gelang, oder nach der nasschemischen Aufbereitung, z.B. über die in Kapitel 5 zur Anwendung kommende dielektrophoretische Abscheidung von Röhren zwischen Elektroden [152].

3.2.1. Herstellung ultralanger horizontal ausgerichteter SWNTs

Die ultralangen, horizontal auf einem Si/SiO₂-Substrat aufgewachsenen Kohlenstoffnanoröhren werden im Arbeitskreis von Yan Li der Peking-Universität in einem CVD-Ofen hergestellt. Der Prozess wird detailliert in [145] vorgestellt und soll hier nur kurz umrissen werden. Dazu wird ein Streifen einer Katalysatorlösung (Fe-Mo-Nanopartikel von 6,1 nm Größe) an einem Ende des Substrats aufgetropft und dieses zunächst unter Anwesenheit von Ar und 100 sccm H₂ für 20 min bei ~ 900 °C getempert. Dann wird die Temperatur des Ofens auf ~ 970 °C erhöht und ein C-haltiges Gasgemisch (CH₄:H₂ oder C₂H₄:H₂ = 1:2) mit einer sehr geringen Strömungsgeschwindigkeit von nur 1,5 sccm für 30 min durch den Reaktor geleitet. Es resultieren SWNTs, deren Durchmesser-Verteilung über das AFM zu 0,9 - 3,3 nm mit einem Mittelwert bei 2,0 nm bestimmt wurde.

3.2.1.1. Das Probendesign

Für die in dieser Arbeit verwendeten Proben wurde das Si/SiO₂-Substrat über Photolithografie vorstrukturiert. Dabei wurden Gräben und Marker in das Substrat hineingätzt. Abb. 3.4 a) zeigt das Substrat-Design mit Gräben von der Breite 2 μm in einem Abstand

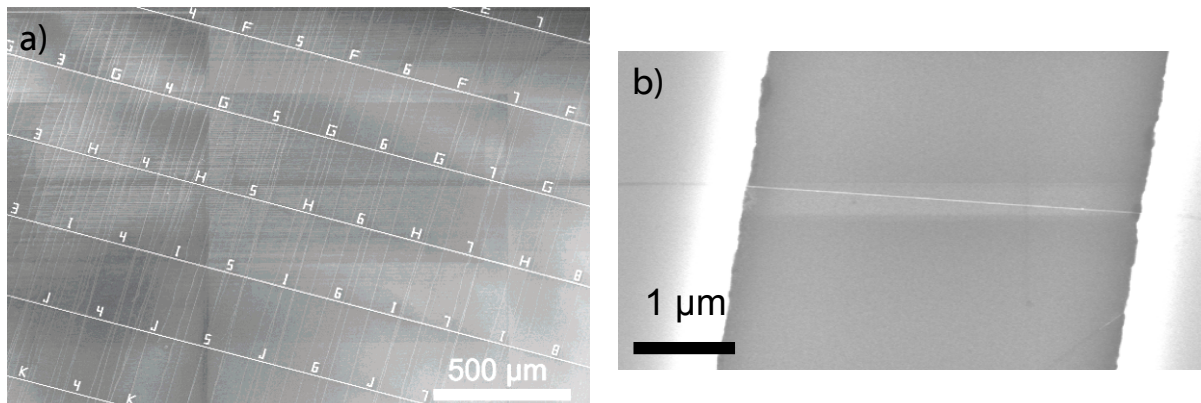


Abbildung 3.4.: a) SEM-Bild einer typischen Probe von ultralangen, auf Si/SiO₂-gewachsenen SWNTs und SWNT-Bündeln. Die SWNTs wachsen gut ausgerichtet nahezu senkrecht zu den geätzten Gräben. b) SEM-Bild einer einzelnen SWNT, die über einem Graben aufgehängt ist. Aus [145].

von 300 µm, die von A bis P benannt werden. Die Marker entlang des Grabens besitzen einen Abstand von 200 µm und sind von 1 bis 15 durchnummeriert. Die Marker ermöglichen es, bestimmte SWNTs in verschiedenen experimentellen Aufbauten wiederzufinden, in dieser Arbeit im AFM, SEM, FIB-, PL- und Raman-Mikroskop. Ein weiterer Vorzug des Designs sind die Gräben, über denen freihängende Röhrensegmente gemessen werden können, wie in Abb. 3.4 b) gezeigt.

3.2.1.2. Wachstumsmechanismus

Als Wachstumsmechanismus, der dem CVD-Prozess zugrunde liegt, wird von einer großen Mehrheit der Forscher der sogenannte VLS-Mechanismus (*Vapor Liquid Solid*, Dampf-Flüssigkeit-Feststoff) akzeptiert. In diesem Prozess besitzt der Katalysator zwei Schlüsselfunktionen zur Bildung von SWNTs. Zum einen katalysiert er die Zersetzung des C-haltigen Gases, zum anderen bietet er den Nukleationskeim des Röhrenwachstums, indem er zunächst das Gas aufnimmt, bis er vollständig gesättigt ist. Aus diesem Grund spielen Eigenschaften wie elementare Zusammensetzung, Morphologie, Größe und Struktur des Katalysators eine wesentliche Rolle für die Festlegung der Qualität und Struktur der gebildeten Röhren [153]. Wie in Abb. 3.5 a) dargestellt kommt es ganz entscheidend auf die Größe des Katalysatorpartikels an, ob er das Röhrenwachstum bei den eingestellten Prozessparametern katalysieren kann.

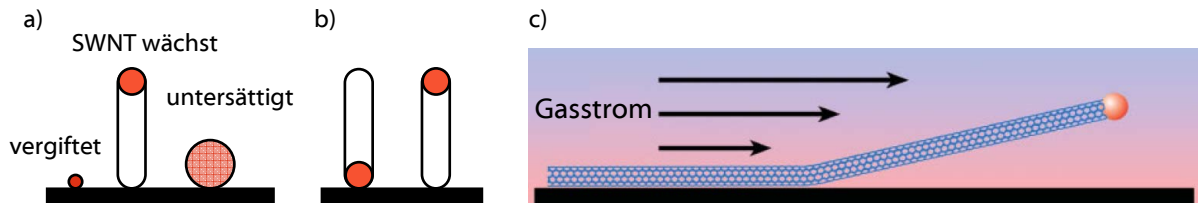


Abbildung 3.5.: a) Die Größe des Katalysatorpartikels spielt eine entscheidende Rolle dafür, ob er inaktiv ist (links), eine Röhre wächst (mitte) oder er die Sättigungskonzentration des kohlenstoffhaltigen Gases nicht überschreitet (rechts). b) Der Katalysatorpartikel bleibt während des Wachstums auf dem Substrat (*Bottom Growth*, links) oder bewegt sich mit dem oberen Ende mit (*Top Growth*, rechts). c) Darstellung des Drachenflugmechanismus, bei dem der Katalysatorpartikel vom laminaren Luftstrom in die Höhe gerissen wird und so die Röhre der Länge nach auf dem Substrat ausbreitet. Nach [153].

Zur Erklärung, wie sich der Katalysator nach begonnener Nukleation weiterhin verhält, wurde für die in dieser Doktorarbeit eingesetzten Proben der sogenannte Drachenflugmechanismus (*Kite Mechanism*, [154]) angenommen. Hier wird davon ausgegangen, dass der Katalysator beim Wachstum nicht an der ursprünglichen Position auf dem Substrat liegen bleibt, sondern sich mit dem Vorderende der Röhre mitbewegt (*Top Growth*, Abb. 3.5 b)) und im umgebenden Strom des Gasgemischs einen Auftrieb erhält, der ihn über das Substrat hinwegträgt. Werden nun Gasstrom und Temperatur des Ofens so gewählt, dass eine laminare Strömung und keine Turbulenzen resultieren, können entlang der Strömungsrichtung geordnete Kohlenstoffnanoröhren wachsen [145]. Der Drachenflug ist schematisch in Abb. 3.5 c) dargestellt. Wird der Gasstrom zu stark gewählt, treten Turbulenzen auf und die Röhren wachsen ungeordnet auf dem Substrat. Ähnlich geschieht es, wenn die Bedeckungsdichte der Katalysatoren zu hoch gewählt wird. Dann weichen die Röhren in die Höhe aus und bilden Röhrenwälder [155–157].

Als Katalysatorpartikel für das Kohlenstoffnanoröhrenwachstum werden oft zwei verschiedene Metalle gemischt, wie z. B. im CoMoCat-Prozess, in dem Kobalt und Molybdän eingesetzt werden [144], oder Kobalt und Nickel im PLV-Prozess dieses Arbeitskreises [146]. Im Falle der ultralangen Kohlenstoffnanoröhren von Yan Li wird Mo-Fe oder Cu verwendet. Cu wird zwar eine schlechtere katalytische Wirkung zugeschrieben, mit ihm kann jedoch eine bessere Durchmesserselektion erzielt werden, vermutlich weil gemäß Abb. 3.5 a) die Spanne, in der der Katalysatorpartikel die richtige Größe hat, dadurch verhältnismäßig schmal wird [145, 153].

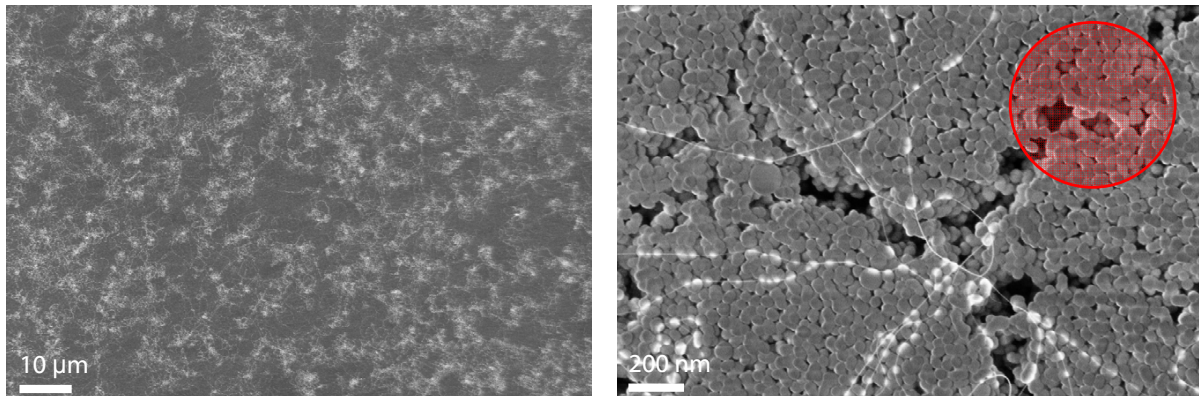


Abbildung 3.6.: a) und b) SEM-Bilder verschiedener Vergrößerung von einer CNT-Probe mit auf Siliziumdioxidpartikeln von ~ 100 nm Durchmesser gewachsenen CNTs. Der rote Kreis in b) verdeutlicht die typische Größe eines Laserpunkts während der Raman- oder PL-Spektroskopie.

3.2.2. Herstellung von SWNTs auf Siliziumdioxid-Kugeln

Weitere Proben aus der Kollaboration mit der Li-Gruppe bestanden aus auf Siliziumdioxid-Kugeln aufgewachsenen SWNTs. Dazu werden vor dem CVD-Prozess mit Katalysatorpartikeln vermischte Siliziumdioxid-Kugeln auf das Si/SiO₂-Substrat aufgegeben. Die Herstellung der Proben wird in [158] näher erläutert. Abb. 3.6 zeigt SEM-Bilder der resultierenden Proben. Anders als im vorangegangenen Abschnitt wachsen die Röhren hier oft nicht geordnet, sondern bilden netzartige Strukturen wie in a) zu sehen. Offenbar strömt das Gas aufgrund der unebenen Oberfläche unkontrollierter. b) zeigt nun einen größeren Ausschnitt aus a), wobei die SWNT-Segmente, die die Siliziumdioxid-Partikel berühren aufgrund des besseren elektronischen Kontakts heller leuchten als die aufgehängten Segmente. In diesem Beispiel sieht man Siliziumdioxid-Kugeln von Durchmessern um die 100 nm. Es wurden jedoch auch Proben mit Kugeln von 300 nm und 450 nm Durchmesser hergestellt. In b) ist als roter Kreis zusätzlich der Durchmesser eines für unsere Experimente typischen Laserpunkts gezeigt. Anders als in den wohlgeordneten Strukturen des vorangegangenen Abschnitts ist es hier sehr wahrscheinlich, mehr als eine Röhre oder ein Röhrenbündel gleichzeitig anzuregen. Ob diese Röhren dann jedoch gebündelt oder einzeln vorliegen, lässt sich aufgrund der hohen Bedeckungsdichte nicht entscheiden. Es konnten aber auch Proben mit einer niedrigeren Bedeckungsdichte hergestellt werden und somit einzelne Röhren abgebildet werden, was in Abschn. 6.3 demonstriert wird.

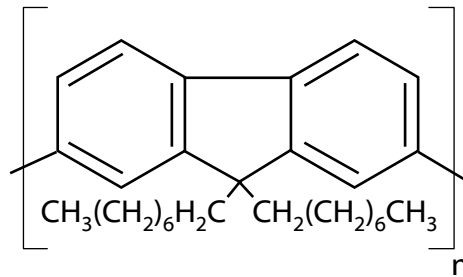


Abbildung 3.7.: Strukturformel des Polymers Polyoctylfluoren. Andere Polyfluorenderivate können durch eine Variation der Seitenketten oder das Einfügen einer weiteren funktionellen Gruppe zwischen die Fluorenmonomere im Hauptstrang des Polymers erhalten werden.

3.2.3. Herstellung von SWNT-Lösungen in Toluol

(n, m)-selektierte Lösungen von Kohlenstoffnanoröhren wurden in dieser Doktorarbeit über die selektive Dispersion von Röhrenrohmaterial durch Polyfluorene im Lösungsmittel Toluol und anschließender Ultrazentrifugation hergestellt. Diese Methode wurde zuerst von Nish *et al.* entwickelt [108] und in unserem Arbeitskreis unter Variation verschiedener Parameter wie Art des Polymers, des Rohmaterials und der Zentrifugationsgeschwindigkeit verfeinert [159, 160]. Abb. 3.7 zeigt exemplarisch die Strukturformel des am häufigsten verwendeten Polymers Polyoctylfluoren (POF). Dieses Polymer umwickelt bevorzugt und sehr effizient halbleitende Röhren nahe der *Armchair*-Konfiguration in einem engen Durchmesserbereich ($< 1,1$ nm). Der Mechanismus dieser selektiven Umwicklung konnte bislang noch nicht aufgeklärt werden. In Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis von Marcel Mayor wurden weitere Polymere synthetisiert und untersucht [161, 162], wobei jedoch bisher keines der Selektivität des POFs gleichkommt. Die übrigen Kohlenstoffnanoröhren verbleiben als Bündel in der Dispersion und werden im anschließenden Zentrifugationsschritt abgetrennt.

Für die SWNT-Lösung werden 1 – 5 mg Röhrenmaterial [HiPco-SWNTs von Unidym oder Rohmaterial aus eigener Herstellung über das Laserverdampfungsverfahren (*Pulsed Laser Vaporization*, PLV, [163])] mit 10 mg des Polymers [Sigma Aldrich oder American Dye Source] in 16 mL Toluol [Sigma Aldrich] vermischt und für ein bis zwei Stunden durch einen Ultraschallfinger [Bandelin, 'HD2200'] bei 20 kHz und 40 W im gepulsten Betrieb behandelt, um Nanoröhrenbündel in Einzelröhren oder kleinere Bündel zu zerlegen. Dabei werden die Röhren auf 0,5 - 1 μm Länge geschnitten. Die erhaltene Dispersion wird in Zentrifugenröhrchen [Beckman Coulter, Quick Seal, 8 mL] gefüllt und für eine Stunde in einer Ultrazentrifuge [Beckman Coulter, 'OptimaTM MAX-E'] bei 40 000 rpm zentrifugiert.

Als Rotor wird der MLA-80 [Beckman Coulter] mit einem Neigungswinkel von 26° , einem minimalen Radius $r_{\min} = 29,5$ mm und einem maximalen Radius $r_{\max} = 61,9$ mm eingesetzt. So ergibt sich bei 40 000 rpm eine maximale relative Zentrifugalkraft von $\sim 110\,000$ g am unteren Ende des Zentrifugenröhrchens, an dem sich Verunreinigungen und Nanoröhrenbündel absetzen. Nach der Zentrifugation werden die Zentrifugenröhrchen am unteren und oberen Ende mit einer Kanüle eingestochen. Das Zentrifugat, welches die einzeln oder in kleinen Bündeln dispergierten Röhren enthält, wird nun über eine am oberen Loch ange setzte, mit Luft gefüllte Spritze durch das untere Loch eluiert.

3.3. Manipulation von Kohlenstoffnanoröhren mit dem Rasterkraftmikroskop

Die von der Gruppe Yan Li erhaltenen ultralangen, über CVD hergestellten Kohlenstoffnanoröhren auf Si/SiO₂ [145] wurden für einige Experimente (Siehe Kapitel 7) mithilfe eines Rasterkraftmikroskops (*Atomic Force Microscope*, AFM) verformt oder zerrissen.

Zu Beginn der Doktorarbeit wurde dazu das 'Veeco CPII'-AFM des hiesigen Arbeitskreises im intermittierenden Modus mit einem *xyz*-Piezoscanner von 100 μm und AFM-Spitzen vom Typ 'NSC15/AIBS' [Mikro Masch] mit einer Federkonstante von $k \sim 40$ N/m verwendet. Der intermittierende Modus wurde für die Aufnahme eines AFM-Bildes und damit für die Auffindung einer zu manipulierenden Nanoröhre eingesetzt. Für die Manipulation selbst ist er allerdings nicht geeignet, da die *z*-Position der Spitze in diesem Modus über einen Regelkreis so gesteuert wird, dass sie Objekten auf dem Substrat ausweicht. Während der Messung erlaubt das CPII jedoch keinen Wechsel zwischen intermittierendem und Kontaktmodus, weshalb der Kontaktmodus manuell eingestellt werden muss. Dazu wird die Oszillation des Federarms, an dessen Ende die Spitze aufgewachsen ist, auf Null gesetzt und der Abstand zur Probe bei abgeschaltetem Regelkreis solange verringert, bis vertikale Kräfte von 100 nN auf das Substrat ausgeübt werden. Dann wird ein langsamer Linien-scan (3 s/ μm) entlang der Scanrichtung durchgeführt und die Röhre dadurch verschoben, verbogen oder zerrissen. Das Resultat der Manipulation wird durch die Länge der Röhre, die Größe der durch die AFM-Spitzenbewegung vorgegebene Auslenkung der Röhre, sowie Rauheit und Sauberkeit des Substrats bestimmt. Zur Wiederfindung einer Röhre über Marker auf der Probe kann das Substrat relativ zur Spitzenposition über manuelle

xy -Mikrometerschrauben verschoben werden, wobei die Positionierung mithilfe eines von oben auf die Probe fokussierten Okulars verfolgt werden kann. Die Probe darf aufgrund des kleinen Piezotischs Abmessungen von $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ nicht überschreiten, doch auch dann kann nur ein Bereich in der Mitte des Substrats von $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$ erreicht werden.

Im Lauf der Doktorarbeit wurde ein 'Dimension Icon' der Firma Bruker am Institut für Mikrostrukturtechnik des KITs zugänglich, das mit einer gegenüber dem CPII stark verbesserten Nutzerfreundlichkeit besticht. Nach der Justage der AFM-Spitze kann es vollständig über den Computer angesteuert werden, da die Probe sich auf einer über Servomotoren steuerbaren Bühne befindet. Das System ist für Wafergrößen bis zu 20 cm Durchmesser konzipiert, sodass auf den in dieser Doktorarbeit üblichen Probendimensionen von maximal $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ jede Position angesteuert werden und über eine Video-Camera am Computer verfolgt werden kann. Das Besondere des Dimension Icon ist der sogenannte „*Nanoman*“-Modus, welcher eigens zur AFM-Manipulation entwickelt wurde. Ein Wechsel zwischen intermittierendem Modus und Nanoman-Modus ist hier mit einem Mausklick möglich. Zur Manipulation wird zunächst ein Bild über den intermittierenden Modus aufgenommen, anschließend kann der Benutzer mit dem Mauszeiger Linien direkt auf das AFM-Bild zeichnen, die später von der AFM-Spitze nachgezogen werden. Die AFM-Spitze kann dabei beliebig viele Bewegungen in alle Richtungen auf der xy -Ebene ausführen, sodass auch Kreise oder Zickzackbewegungen möglich sind. Genau wie im vorherigen Modus muss eine geeignete z -Position je nach Spitze und Probe selbst ermittelt werden, doch speichert das Programm sie und steuert sie automatisch an, wenn die Spitze die vorgegebenen Linien abfährt. Für die Manipulation einer auf einem Si/SiO₂-Substrat liegenden Kohlenstoffnanoröhre mithilfe einer bei 300 mV betriebenen NSC15/AlBS-Spitze liegt der Wert für die Reduktion der z -Position typischerweise bei 40 nm.

4. Neuentwickelte Techniken zur PL- und Raman-Spektroskopie

In den folgenden drei Abschnitten werden die in dieser Doktorarbeit zur Charakterisierung von Kohlenstoffnanoröhren neu entwickelten spektroskopischen Techniken vorgestellt. In Abschn. 4.1 wird zunächst beschrieben, wie der Detektionsbereich in der Raman-Spektroskopie zu Signalen nahe der Rayleigh-Linie hin ausgedehnt werden kann. Im darauffolgenden Abschnitt wird eine Kombination aus PL- und Raman-Mikroskop gezeigt, wobei die komplementären Spektren simultan aufgenommen werden können. In Abschnitt 4.3 schließlich wird ein Einblick in die Entwicklung eines Raman-Mikroskops gegeben, bei dem über durchstimmbare Bandpassfilter die Aufnahme von Bildern beschleunigt werden kann und damit Raman-Images des kompletten Rasterbereich des Piezotischs von $200 \times 200 \mu\text{m}^2$ in weniger als 20 min erstellt werden können.

4.1. Raman-Mikroskopie im niederfrequenten Bereich

4.1.1. Motivation

Raman-Spektroskopie im niederenergetischen Bereich von weniger als 100 cm^{-1} ist eine wertvolle Methode zur Untersuchung von Materialien verschiedenster Art. So besitzen amorphe Strukturen wie Gläser, Aerogele oder Polymere einen sogenannten Bosonen-Schwingungspeak zwischen 10 und 100 cm^{-1} [164, 165]. Aber auch andere Materialien wie Proteine [166], Pharmazeutika [167] und Nanopartikel [168–170] zeigen zum Teil sehr intensive Schwingungen in diesem Bereich.

Nicht minder interessant ist der Bereich unterhalb 100 cm^{-1} für die Untersuchung von Kohlenstoffnanoröhren. Wie in Abschn. 2.2.2 auf S. 24 bereits erläutert, werden hier ver-

schiedene Raman-aktive Schwingungen erwartet, darunter RBMs von Röhren mit großen Durchmessern, LMs und LELOMs [4, 19, 20]. Aufgrund ihrer experimentell schwierigen Zugänglichkeit wurden sie jedoch bislang nur wenig untersucht [18]. Möglicherweise treten in diesem Bereich auch Bündelschwingungen, die sogenannte Librationsmode, auf, die von Sauvajol und Mitarbeitern für eine hexagonal dichteste Packung von (9,9)-Röhren zu 48 cm^{-1} berechnet wurde [21]. Dieser Peak wurde bislang noch nicht experimentell bestätigt, es wurde jedoch in mehrlagigem Graphen ein Peak bei ca. 40 cm^{-1} gefunden, der über gekoppelt schwingende Lagen verursacht wird [80].

Zur Untersuchung dieser niederfrequenten Schwingungen wurde ein kommerzielles Raman-Mikroskop [WiTec, CRM200] so modifiziert, dass Raman-Signale bis zu 10 cm^{-1} relativ zur Anregungswellenlänge detektiert werden können. Die nötigen optischen und mechanischen Veränderungen wurden durch den Aufbau des WiTec-Systems begünstigt. Dieses besteht aus einem optischen Mikroskop mit Köhlerscher Beleuchtung ähnlich dem Zeiss AxioTech Vario, welches über Single- und Multimode-Fasern mit einem Laser und einem Spektrografen verbunden ist. Der schematische Aufbau des Gesamtsystems ist in Abb. 4.1 zu sehen.

4.1.2. Technische Anforderungen

Eine besondere Herausforderung für diesen Aufbau stellt die effiziente Unterdrückung des Anregungslichts im Detektionskanal dar. Je niederfrequenter die zu untersuchende Mode schwingt, desto geringer ist auch die durch inelastische Streuung verlorene oder hinzugekommene Energie des Lichts und somit die Verschiebung des Streulichts in Relation zur Anregungswellenlänge, sodass der Filter zum Abschwächen des Anregungslichts eine besonders scharfe Kante und eine besonders hohe optische Dichte besitzen muss (für manche Messungen $> \text{OD } 10$). Bislang wurden daher für Raman-Messungen bei niedriger Frequenz standardmäßig hochauflösende Tripelmonochromatoren eingesetzt, von denen die ersten beiden als spektrale Filter und der dritte zur Aufspaltung des Streulichts vor dem Detektor genutzt wurde. Dieser Aufbau ermöglicht zwar Messungen bis zu 5 cm^{-1} und kann flexibel für verschiedene Anregungswellenlängen eingesetzt werden, doch ist er technisch aufwendig, teuer und schwächt durch sein geringes Transmissionsvermögen die Intensität des Streulichts sehr stark ab. Besonders für Anwendungen mit einem Bedarf an hoher Empfindlichkeit, wie bei der Charakterisierung einzelner Mikrostrukturen und Nanoparti-

kel oder bei nahfeld- und oberflächenverstärkter Mikroskopie, stellt die niedrige Effizienz des Tripelmonochromators ein großes Problem dar, da mit langen Aufnahmezeiten und hoher Anregungsleistung gearbeitet werden muss, was zur Erhitzung oder gar Zerstörung von Proben führen kann. Für solche Messungen wird daher in der Regel ein auf eine bestimmte Wellenlänge festgelegter sogenannter „Notchfilter“ (für die Messung von Stokes- und Anti-Stokes-Signalen) oder Langpassfilter (in diesem Fall sind nur Stokes-Signale zugänglich) vor dem Spektrografen in den Stahlgang positioniert. Notchfilter werden holografisch oder über die dielektrische Dünnschichttechnik hergestellt. Diese Filter wiesen jedoch bisher, bedingt durch noch nicht genügend ausgereifte Herstellungsmethoden, ungeeignet flach ansteigende Filterkanten auf, sodass Untersuchungen von Wellenzahlen kleiner 70 cm^{-1} und somit des niederfrequenten Schwingungsbereichs bislang unmöglich waren. Der technische Fortschritt im Bereich der Herstellung holografischer Filter hat jedoch neue Lösungsansätze hervorgebracht [171, 172]. So haben Moser und Havermeyer mehrschichtige holografische Volumengitter (VHG, *Volume Holographic Gratings*) beschrieben, die die drei Hauptkriterien eines für niederfrequente Raman-Spektroskopie geeigneten Notchfilters erfüllen: eine sehr schmale Bandbreite von $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$, eine hohe Transmission von bis zu 80 % außerhalb und eine optische Dichte von $OD \sim 5-6$ innerhalb dieses Bereichs [171]. Im hier beschriebenen Aufbau kommen zwei Mehrfachschichten-VHG-Filter der Firma Ondax zum Einsatz, welche von Moser und Havermeyer bereits zur Charakterisierung von Volumenproben von Schwefel und L-Cystin verwendet wurden [173]. Wie in ihrer Publikation angeregt, werden für den folgenden Aufbau jedoch zur Verbesserung der optischen Dichte auf $OD \sim 10-11$ zwei Filter übereinander in das Mikroskop eingebaut.

4.1.3. Anregung, Strahlführung und Detektion

Ein Helium-Neon-Laser der Wellenlänge $632,8 \text{ nm}$ und einer stabilisierten Leistung von bis zu 17 mW [Spectra Physics 127, Abb. 4.1 (2)] wird über eine polarisationserhaltende Singlemode-Faser (5) in das Mikroskop eingekoppelt. Über ein manuell steuerbares Filterrad (3) kann die Leistung des Laserstrahls variiert, über die Verschlussklappe (4) der Strahl zugeschaltet oder abgeblockt werden. Nach dem Austritt aus der Faser wird der Strahl über eine achromatische Linse (25 mm Brennweite) aufgeweitet und im 80° -Winkel über einen planen Spiegel (6) auf einen holografischen Filter [Ondax, ASE632.8-10, (7)] gelenkt. Dieser Filter besitzt für $632,8 \text{ nm}$ einen Bragg'schen Winkel von 10° mit 90% Reflexion und dient in diesem Aufbau somit einerseits als Strahlteiler, der den Strahl in Richtung

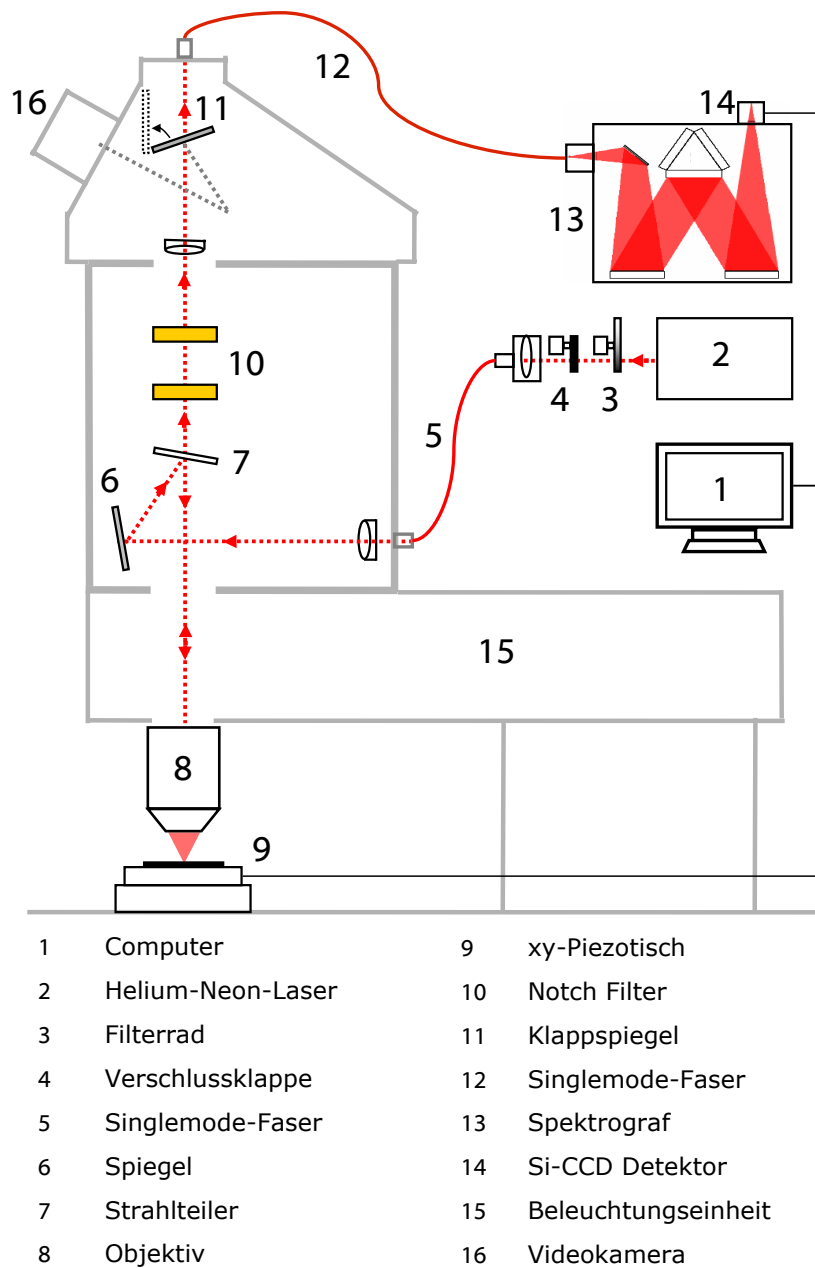


Abbildung 4.1.: Schematischer Aufbau des niederfrequenten Raman-Mikroskops. Die Beschreibung der Strahlführung erfolgt im Text.

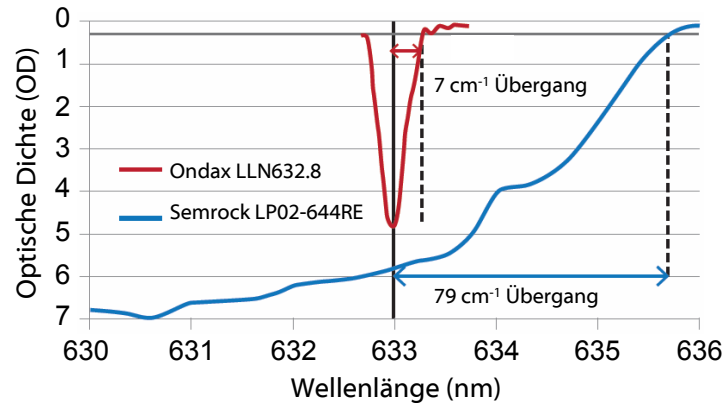


Abbildung 4.2.: Verlauf der optischen Dichte des Ondax-Filters im Vergleich mit einem typischen Langpassfilter der Firma Semrock gemäß Hersteller [174].

Objektiv (8) und Probe umlenkt, andererseits aber auch als sehr schmaler Bandpassfilter zur Reinigung des Anregungslichts. Das rückreflektierte Licht wird durch dasselbe Objektiv wieder gesammelt, durch den holografischen Filter (7) und zwei mehrfach beschichtete VHGF-Filter [Ondax, LLN632.8-10, (10)] geleitet und über die Tubuslinse des Mikroskops in eine Multimode-Faser (12) eingekoppelt. Diese führt das Streulicht über den Spektrographen (13) zu einer rückseitig belichteten CCD-Kamera [Andor DV401A, (14)] mit 1024 x 127 Pixeln, die über ein Peltier-Element auf -60° abgekühlt wird. Der Spektrograph, von 300 mm fokaler Länge [Acton SP2300i], ist mit zwei auf 500 nm optimierten Gittern, eines mit 600 g/mm, eines mit 1800 g/mm, ausgestattet. Die Detektionseinheit liefert bei einer Anregungswellenlänge von 632,8 nm einen spektralen Bereich von $\sim 2500 \text{ cm}^{-1}$ und eine spektrale Auflösung von $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$ für das 600 g/mm-Gitter sowie $\sim 350 \text{ cm}^{-1}$ und eine spektrale Auflösung von $\sim 3 \text{ cm}^{-1}$ für das 1800 g/mm-Gitter.

Die beiden VHGF-Filter haben eine Bandbreite von $\sim 15 \text{ cm}^{-1}$ mit $\text{OD} \sim 5,5$ und eine Streulichttransmission von bis zu 80 % im Falle eines stark kollimierten Strahls. Ihr kleiner Bragg-Winkel von weniger als 5° führt dazu, dass sie als Strahlteiler anstelle des holografischen Filters (7) wenig geeignet sind. Die drei Filter zusammen können, auf diese Weise kombiniert, im Idealfall die Rayleigh-Linie um den Faktor 10^{12} , also $\text{OD} \sim 12$ unterdrücken, was nicht nur ermöglicht, Ramansignale sehr dicht an der Rayleigh-Linie zu erfassen, sondern auch Stokes- und Anti-Stokes-Signale gleichzeitig zu messen. Abb. 4.2 zeigt die vom Hersteller bereitgestellte Optische Dichte des VHGF-Filters (10) im Vergleich mit einem herkömmlichen Langpassfilter. Die Kante des Filters ist mit einem Übergangsbereich von ca. 7 cm^{-1} deutlich schärfer als diejenige des Langpassfilters.

4.1.4. Justage des Raman-Mikroskops

Der Spiegel (6) und der holografische Filter werden zunächst über Schrauben angepasst, sodass eine optimale Bragg-Reflexion des eingekoppelten Laserstrahls und des rückreflektierten Streulichts an den Filtern gewährleistet ist. Der Strahl muss also linear und zentriert entlang der vertikalen optischen Achse des Mikroskops verlaufen. Im Videomodus des Mikroskops wird dann mithilfe eines Si/SiO₂-Substrats oder einer anderen geeigneten Probe über die Form des Laserpunkts im Bild der Videokamera geprüft, ob der Strahl korrekt fokussiert ist. Die Position des Laserpunkts wird für zukünftige Messungen im Videobild markiert und über die WiTec-Software gespeichert, da nach vollständiger Justage des Systems kein Anregungslicht mehr über die Videokamera beobachtet werden kann. Es wird angenommen, dass die Verschiebung des Laserpunktes durch die anschließende Feinjustage der Filter vernachlässigbar klein ist. Zur Feinjustage werden die Filter abwechselnd über Drehschrauben verkippt, um die Unterdrückung der Rayleigh-Linie zu maximieren. Die Unterdrückung wird über das Verhältnis der Intensität der Rayleigh-Linie zur Intensität eines gut sichtbaren Silizium-Signals unter Zuhilfenahme der CCD-Kamera verfolgt. Über *xy*-Schrauben kann schließlich der Fasereinkoppler, der wie im vorangegangenen Aufbau auch die Funktion einer Lochblende trägt, zur Signalmaximierung des Silizium-Signals relativ zur Strahlenführung verschoben werden.

Bei der Durchführung von Messungen wurden ein 10x-Objektiv mit einer numerischen Apertur $NA = 0,25$ und ein 100x-Objektiv [beide Nikon] mit $NA = 0,9$ verwendet, wobei ersteres vorwiegend zur Untersuchung rauher Oberflächen und multikristalliner Puder, letzteres zur Aufnahme von Raman-Spektren fein strukturierter Proben eingesetzt wurde. Die Effizienz der Unterdrückung der Rayleigh-Linie steigt generell sowohl bei einer Verkleinerung der Lochblende (und damit dem Faserdurchmesser) als auch bei der Erhöhung des Vergrößerungsfaktors des Objektivs. In Abb. 4.3 ist das Verhältnis der Rayleigh-Linienintensität zur Raman-Intensität eines Si/SiO₂-Substrats für Multimode-Fasern mit einem Durchmesser von 100, 50 und 25 μm dargestellt, wobei das 100x-Objektiv verwendet wurde. Für Proben mit schwacher Raman-Intensität ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis jedoch bei einer Faser von 25 μm zu klein. Die Wahl der am besten geeigneten Faser war daher stets ein Kompromiss aus einem guten Signal-zu-Rausch-Verhältnis und einer möglichst stark unterdrückten Rayleigh-Linie. Die Dicke der Multimode-Faser und die Vergrößerung des Objektivs sind nicht nur für die Unterdrückung der Rayleigh-Linie von großer Bedeutung, sondern auch für die erreichbare spektrale und räumliche Auflösung des Mikroskops.

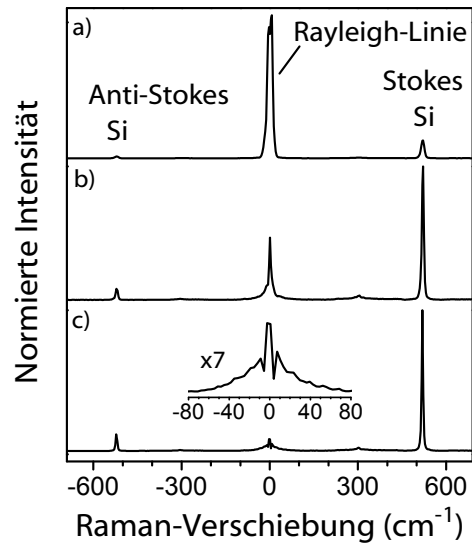


Abbildung 4.3.: Unterdrückung der Laserlinie als Funktion der Multimode-Faserdurchmessers im Detektionskanal unter Verwendung eines 100x Objektivs mit der numerischen Apertur NA 0,9. Als Referenz dienen die Ramansignale eines Si/SiO₂-Substrats. a) 100 μm, b) 50 μm, c) 25 μm Faserdurchmesser.

4.1.5. Aufnahme von Raman-Bildern

Die Aufnahme der Raman-Bilder erfolgt, analog zu Abschn. 3.1.4, indem die Probe mithilfe des *xyz*-Piezotischs (8) schrittweise relativ zum Objektiv verschoben wird und an jedem Verweilpunkt ein Spektrum aufgenommen wird. Anders als in Abschn. 3.1.4 übernimmt hier die Software 'WiTec Project' die Funktionen aller drei zur Erstellung von PL-Bildern nötigen Programme: die Steuerung des Piezotischs und seine Synchronisation mit dem Spektrometer, die Aufnahme und Speicherung der Spektren, sowie die Konstruktion des Bildes aus den einzelnen Spektren. Zunächst werden die Parameter Aufnahmedauer, Bildposition, Abmessung und Schrittweite vorgegeben. Die erhaltenen Spektren können nun zu einem orts aufgelösten Raman-Bild zusammengefügt werden, indem die Spektren über ausgewählte Bereiche integriert werden. Die erhaltenen Integrationswerte werden dann farbig kodiert gegen *x* und *y* aufgetragen. Es gibt auch die Möglichkeit, sogenannte „Linienscans“ durchzuführen, bei denen die Probe nur in einer Raumrichtung abgerastert wird. Die *z*-Achse kann in diesem Aufbau nur manuell verändert werden, sodass keine automatisierte Schichttopografie möglich ist. Typische Parameter zur Abbildung von Kohlenstoffnanoröhren auf Silizium waren, unter Verwendung des 600 g/mm-Gitters, des 100x-Objektivs und einer Faser von 50 μm, eine Schrittweite von 0,2 - 0,3 μm und Messdauern von 0,5 - 10 s.

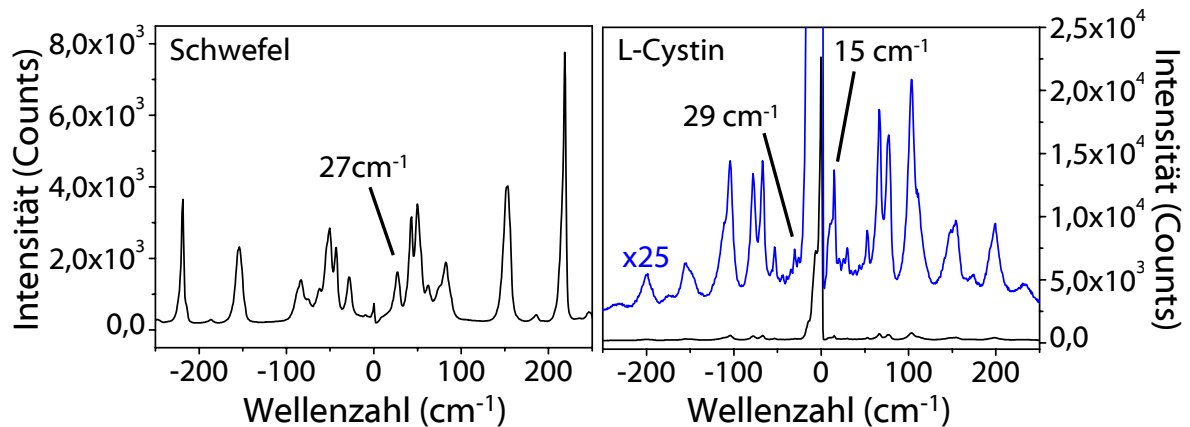


Abbildung 4.4.: Niederenergetischer Bereich des Raman-Spektrums von Schwefel (links) und von L-Cystin (rechts). Die Spektren wurden mit dem 10x-Objektiv, dem 1800 g/mm Gitter, einer Anregungsleistung von 0,5 mW bzw. 5 mW und einer Aufnahmedauer von 5 s bzw. 30 s für Schwefel bzw. L-Cystin aufgenommen.

4.1.6. Charakterisierung des Detektionsbereichs über die Referenzsysteme Schwefel und L-Cystin

Zum Abstecken der Grenzen des in dieser Arbeit verwendeten niederfrequenten Raman-Aufbaus wurden Raman-Spektren der Referenzsysteme Schwefel und L-Cystin [beide Sigma-Aldrich] gemessen, deren niederfrequente Peaks bereits von Moser und Havermeyer charakterisiert wurden [173]. In Abb. 4.4 sind die Spektren der beiden Proben zu sehen. Sie liegen in guter Übereinstimmung mit den Werten aus [173] und zeigen zudem eine bessere spektrale Auflösung. Sehr gut aufgelöst sind die niederenergetischen Stokes- und Anti-Stokes-Peaks bei 27 und -27 cm^{-1} . Darüber hinaus sieht man deutlich die erfolgreiche Unterdrückung der Rayleigh-Linie, welche bei Schwefel sehr intensiv gestreut wird, hier aber um ein Vielfaches schwächer als die niederenergetischen Raman-Signale ist. Im Spektrum von L-Cystin kann auf der Stokes-Seite selbst der niederfrequente Peak bei 15 cm^{-1} noch abgebildet werden, aufgrund der asymmetrischen Unterdrückung der Rayleigh-Linie ist das auf der Anti-Stokes-Seite allerdings nicht mehr der Fall. Hier kann als erste niederfrequente Schwingung der Peak bei -27 cm^{-1} aufgelöst werden. Die Messungen zeigen also, dass mit diesem Aufbau eine Raman-Charakterisierung von bis zu 10 bzw. 20 cm^{-1} für die Stokes- bzw. Anti-Stokes-Seite möglich ist. Dies gilt natürlich nur für besonders stark streuende Substanzen. Durch die Ausläufer der Rayleigh-Linie werden die Grenzen für schwächer streuende Proben erhöht auf ~ 20 bzw. 40 cm^{-1} für Stokes- bzw. Anti-Stokes-Signale.

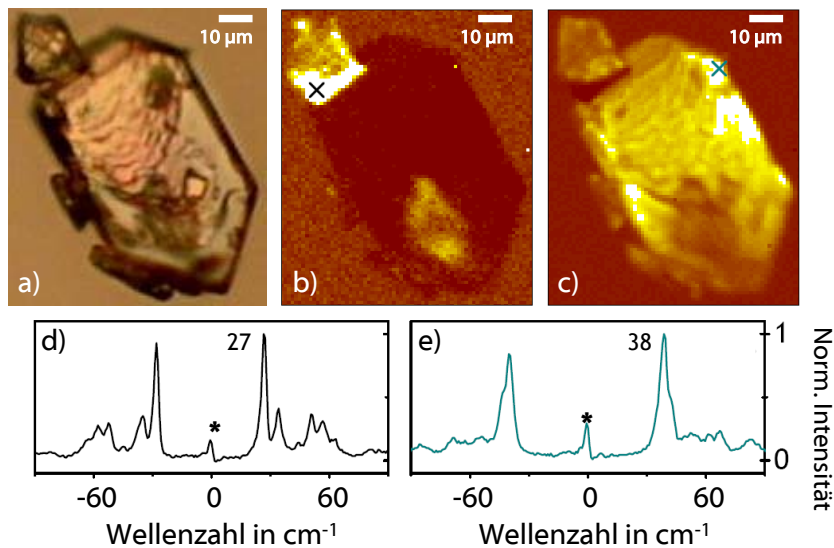


Abbildung 4.5.: a) Videokamerabild eines Sulfathiazolkristalls mit 20x-Objektiv. b) Korrespondierendes Raman-Image ($70 \times 90 \mu\text{m}^2$) bei 633 nm Anregungswellenlänge und einer Integration über das Spektrum von 24 bis 30 cm^{-1} und c) von 31 bis 45 cm^{-1} . Die Spektren d) und e) zeigen repräsentativ die jeweiligen Spektren an den mit schwarz in b) und mit türkis in c) gekennzeichneten xy -Positionen. In d) ist ein niederfrequenter Peak bei 27 cm^{-1} zu sehen, der nur bei der Morphologie IV auftritt, in e) ein niederfrequenter Peak bei 38 cm^{-1} , der für Morphologie III typisch ist. Die Rayleigh-Linie ist durch ein Sternchen beschriftet.

4.1.7. Ein Beispiel für die Leistungsfähigkeit des niederfrequenten Raman-Mikroskops: Messungen an polymorphen Pharmazeutika

Die Durchführung von niederfrequenten Raman-Messungen an Kohlenstoffnanoröhren gab den Anstoß zur Entwicklung des vorgestellten Mikroskops und wird separat in Kapitel 6 behandelt. Mit dem hiesigen niederenergetischen Raman-Aufbau lassen sich jedoch auch eine Vielzahl anderer Materialien untersuchen. Sehr interessant sind dabei polymorphe pharmazeutische Wirkstoffe, die je nach Kristallstruktur unterschiedliche biologische Wirkungsweisen entfalten können [175]. Üblicherweise werden die einzelnen Morphologien über Röntgenstreuung untersucht. Sie können aber auch mithilfe der Raman- und Infrarotspektroskopie unterschieden werden, was unter anderem zu einer verhältnismäßig guten Ortsauflösung und einer verhältnismäßig hohen Messgeschwindigkeit führt [176]. Im niederfrequenten Bereich unter 200 cm^{-1} sind die größten spektralen Unterschiede und darüber hinaus eine besonders hohe Raman-Intensität zu erwarten. Bislang konnten diese Vorteile jedoch

aufgrund der schlechten Transmission des im Detektionskanal eingesetzten Tripelmonochromators nicht ausgeschöpft werden, da für ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu lange Aufnahmezeiten nötig waren. Mit dem in diesem Abschnitt entwickelten Aufbau wird die mikroskopische Abbildung einzelner solcher Kristalle und der darin enthaltenen Domänen der verschiedenen Morphologien nun aufgrund der hervorragenden Signal-Transmission möglich. Eine solche Charakterisierungsmethode ist für die Pharmazie aufgrund der Einfachheit ihrer Durchführung und der Schnelligkeit zur Analyse von Tabletten sicherlich von großem Interesse.

Die räumliche Auflösung verschiedener morphologischer Domänen. Zur Demonstration der hohen Leistungsfähigkeit unseres neu entwickelten Aufbaus wurden drei Pharmazeutika untersucht, an denen bereits zuvor Raman-Studien zur Morphologie durchgeführt worden waren, nämlich das in der Human- und Veterinärmedizin eingesetzte Antibiotikum Sulfathiazol mit fünf Morphologien [177, 178], das Antirheumatikum Indomethacin mit drei Morphologien [167], sowie das Schmerzmittel Aspirin mit einer erst kürzlich bewiesenen zweiten Morphologie [179, 180]. Die zu erwartenden niederfrequenten Raman-Signale der einzelnen Strukturen waren daher bereits bekannt, es lagen jedoch noch keine orts aufgelösten Messungen vor. Dies konnte nun mit dem hiesigen Aufbau erreicht werden und soll hier am Beispiel von Sulfathiazol gezeigt werden. Die Messungen an Aspirin und Indomethacin befinden sich im Anhang A. In Abb. 4.5 sind die Messergebnisse an einem Sulfathiazolkristall zusammengestellt. Das von uns verwendete Sulfathiazol [Sigma Aldrich, Reinheit 98 %] wurde in den Veröffentlichungen von Zeitler und Apperley [177, 178] als Struktur III bestimmt. Die verschiedenen Morphologien des Sulfathiazols unterscheiden sich durch die Stapelfolge ihrer Schichten. In Typ III sind die Schichten AB-gestapelt. Das Videokamerabild der Gruppierung von einigen kleinen Kristallen um einen großen Kristall herum ist in a) gezeigt. An dieser Stelle wurde unter Verwendung des 20x-Nikon-Objektivs und des 1800 g/mm-Gitters ein Raman-Image mit einer Schrittweite von 1 μm und einer Geschwindigkeit von 1 Pixel/s aufgenommen. Bei einer abgerasterten Fläche von $70 \times 90 \mu\text{m}^2$ dauerte die Aufnahme des Bildes weniger als zwei Stunden. Die erhaltenen Spektren wurden über zwei spektrale Bereiche integriert. Das Raman-Image in b) resultiert aus der Integration über den Raman-Peak bei 27 cm^{-1} , welcher charakteristisch für Strukturtyp III ist, c) über den Peak bei 38 cm^{-1} , welcher charakteristisch für Strukturtyp IV mit der Stapelfolge AA ist [178]. Für jeden der beiden Strukturtypen ist ein Spektrum in d) und e) gezeigt, das an der jeweils durch ein Kreuz auf Image b) und c) markierten Stelle aufgenom-

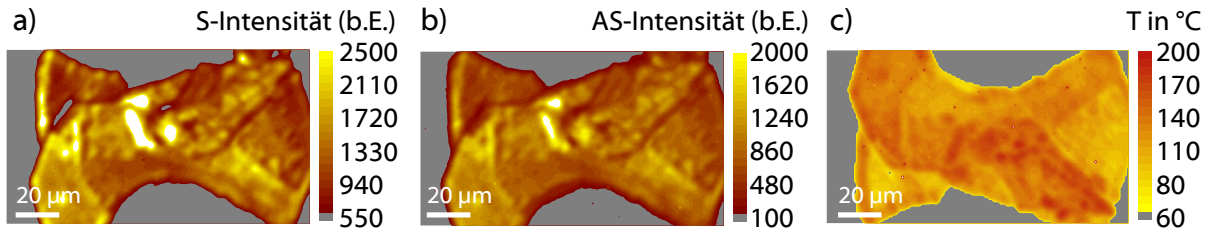


Abbildung 4.6.: $140 \times 80 \mu\text{m}$ -Images von einem Sulfathiazol-Kristall mit einer Schrittweite von $1 \mu\text{m}/\text{Pixel}$. a) Integration über den Stokes-Peak bei 38 cm^{-1} von 31 bis 45 cm^{-1} . b) Integration über den Anti-Stokes-Peak bei -38 cm^{-1} von -31 bis -45 cm^{-1} . c) Berechnung der Temperatur aus dem Stokes/Anti-Stokes-Verhältnis gemäß Formel 4.1.

men wurde. Die beiden Strukturen sind im niederfrequenten Bereich deutlich voneinander zu unterscheiden. Wie zu sehen ist, dominiert hier der Strukturtyp III, wie aufgrund der Spezifikation des Ausgangsstoffs zu erwarten war. Es sind jedoch auch Bereiche des Strukturtyps IV zu finden. Dieser konnte in den vorangegangenen Publikationen erst durch das Umkristallisieren in Acetonitril nach vollständiger oder überwiegender Umwandlung von III nach IV beobachtet werden. Mit dem hiesigen Aufbau sind also auch Strukturen zu sehen, die aufgrund ihres kleinen Beitrags ansonsten in der Mittelung über den gesamten Kristall verschwindend gering werden.

Wir konnten gemäß der Versuchsvorschrift aus [177] durch das Erhitzen des Ausgangsgemischs bei $180 \text{ }^\circ\text{C}$ für 60 min auch eine Umwandlung in Phase I beobachten. Indem der Ausgangsstoff in Wasser gelöst wurde und die wässrige Lösung bei 112°C verdampft wurde, konnten Kristalle mit Strukturtyp II gewonnen werden. Eine Zusammenstellung der Spektren der vier gemessenen Morphologien findet sich im Anhang A.

Simultane Aufnahme von Stokes- und Anti-Stokes-Signalen. Eine weitere Stärke unseres Aufbaus liegt darin, dass aufgrund der starken Unterdrückung der Rayleigh-Linie Stokes- und Anti-Stokes-Signale im niederfrequenten Bereich simultan aufgenommen werden können. Über das Stokes/Anti-Stokes-Verhältnis lässt sich die Temperatur einer Probe über die Gleichung

$$I_{S(\nu)}/I_{AS(\nu)} = \exp(h \nu/k T) \quad (4.1)$$

näherungsweise bestimmen. Dabei ist $I_{S(\nu)}$ die Intensität des Stokes-Peaks, $I_{AS(\nu)}$ die Intensität des Anti-Stokes-Peaks, h das Planck'sche Wirkungsquantum, k die Boltzmann-Konstante, T die Temperatur und ν die Frequenz der Schwingung. Dieses Verhältnis liegt

bei einer Temperatur von $T = 300$ K für 50 cm^{-1} bei 1,27 und für 100 cm^{-1} bei 1,63. Diese Formel lässt sich zwar im Falle der SWNT-Proben nicht anwenden, weil hier RRS-Spektroskopie betrieben wird, jedoch für alle anderen Systeme, die nicht-resonant angeregt werden. Für Peaks im mittleren und höherfrequenten Bereich ist aufgrund der niedrigen Besetzungswahrscheinlichkeit des angeregten Zustands die Intensität des Anti-Stokes-Peaks bei Raumtemperatur sehr klein und kann gewöhnlich gar nicht beobachtet werden. Bei den Schwingungsniveaus der niederfrequenten Schwingungen ist jedoch die Energiedifferenz gering genug, sodass die Zustände auch bei Raumtemperatur besetzt sind. Für das System Sulfathiazol wurden Stokes- und Anti-Stokes-Peaks simultan aufgenommen und daraus die Temperatur des Kristalls berechnet. Die Ergebnisse sind in Abb. 4.6 dargestellt. Die auf diese Weise berechneten Temperaturen sind allerdings sehr breit gestreut. Dies liegt vermutlich an den Schwankungen der Empfindlichkeit der CCD-Kamera. Da die Temperatur logarithmisch vom $I_{S(\nu)}/I_{AS(\nu)}$ -Verhältnis abhängt, bringen bereits Intensitätsschwankungen von nur wenigen Promille erhebliche T-Unterschiede. Für eine präzise Temperaturbestimmung über das S/AS-Verhältnis muss daher eine stabiler ausgelesene CCD-Kamera verwendet und zudem die Aufnahmedauer des Spektrums für ein sehr gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis verlängert werden.

4.2. Kombinierte Raman- und Photolumineszenzmikroskopie

Zur simultanen Aufnahme von Raman- und PL-Spektren bei einer Anregungswellenlänge von 785 nm wurde ein weiteres spektroskopisches Modul zum Einbau in das WiTec CRM200-Raman-Mikroskop entwickelt (schematischer Aufbau siehe Abb. 4.7). Im Folgenden sollen die Unterschiede zum Aufbau in Abschn. 4.1 erläutert werden.

4.2.1. Motivation

PL- und Raman-Messungen werden gewöhnlich in getrennten Aufbauten durchgeführt, die auf die Anforderungen der jeweiligen Methode optimiert sind. Zur Charakterisierung einer Probe kann es nötig sein, die Messdaten beider Spektroskopiearten miteinander zu korrelieren (vgl. Abschn. 5). Für die Mikroskopie an einer nanostrukturierten Probe erfor-

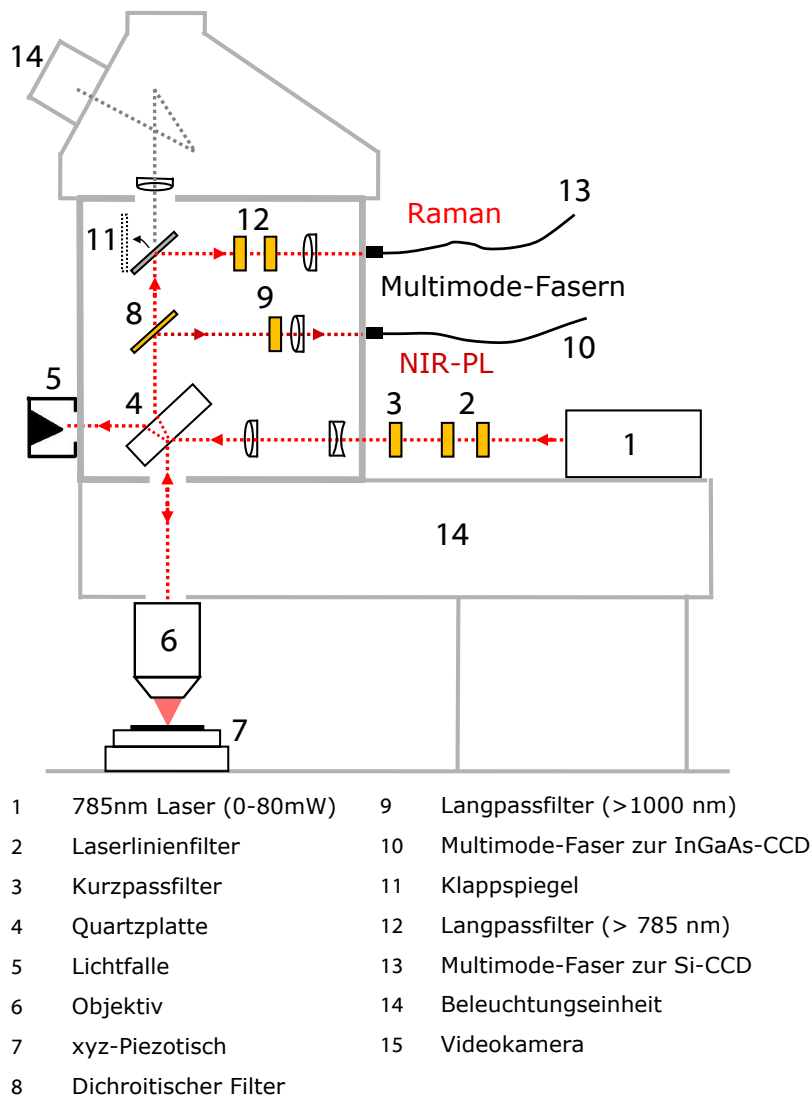


Abbildung 4.7.: Schematischer Aufbau des konfokalen kombinierten Raman- und Photolumineszenzmikroskops. Hellrote Linien stellen das Licht von Anregungs- und Raman-Kanal (785-1000 nm), dunkelrote das Licht des Photolumineszenzkanals (>1000 nm) dar. Computer und Detekti- onseinheit werden nicht gezeigt.

dert dies, eine Stelle auf der Probe präzise, z. B. über Marker, wiederfinden zu können. Doch auch dann lassen sich die Datenwerte häufig nicht räumlich miteinander in Übereinstimmung bringen, zum Beispiel aufgrund thermischer Drifts während der Bildaufnahme. Der Vergleich von PL- und Raman-Mikroskop aus Abschn. 3.1 und 4.2 zeigt, dass beide Aufbauten viele konzeptionelle Gemeinsamkeiten aufweisen und sich hauptsächlich im Detektionskanal unterscheiden. Es ist also möglich, ein Mikroskop zu entwickeln, welches beide Kanäle unterstützt. Dazu gibt es bereits einige kommerziell erhältliche Beispiele, wie das 'LabRam Aramis' von Horiba, welches automatisiert zwischen Raman- und PL-Kanal umschalten und so ohne eine Repositionierung der Probe Raman- und PL-Spektren messen kann. Doch auch hier müssen die Bilder nacheinander aufgenommen werden, was Ungenauigkeiten wegen thermischer Drifts oder Schwankungen anderer Umgebungsparameter hervorrufen kann. Auch Experimente, die optische Veränderungen als Funktion der Zeit verfolgen, sind auf diese Weise nicht durchführbar. So ist es beispielsweise von Interesse, die strukturelle Veränderung der Reaktanden während schneller chemischer Reaktionen simultan über PL- und Raman-Spektren zu untersuchen. Ein Aufbau, der beide Detektionskanäle simultan betreibt, ist aus der Literatur bislang nicht bekannt. Dies liegt unter anderem daran, dass der Strahl in einem solchen Mikroskop unter möglichst geringem Intensitätsverlust durch einen Strahlteiler in zwei Komponenten aufgespalten werden muss, die dem jeweils abzufragenden Spektralbereich entsprechen. Zur Untersuchung von Nanoröhren bei 785 nm Anregungswellenlänge sind dies für den Raman-Kanal $\sim 787\text{-}980$ nm (dies entspricht einer Stokes-Verschiebung zwischen $\sim 40\text{-}2500$ cm^{-1}) und für den NIR-PL-Kanal $\sim 1000\text{-}1550$ nm. Die Herstellung eines so beschaffenen Strahlteilers, der ausreichend breitbandig transmittiert und reflektiert, ist erst durch jüngste technische Fortschritte im Bereich der Dünnschichttechnik möglich geworden und wurde in Form des dichroitischen Filters 'DMSP1000' von Thorlabs im folgenden Aufbau zur gleichzeitigen Aufnahme von Raman- und PL-Spektren eingesetzt. Damit wird eine Aufnahme von räumlichen und zeitlichen Raman/PL-Datenpaaren möglich, sodass sichergestellt ist, dass Pixel für Pixel Probenposition, Anregungsleistung und Umgebungsbedingungen der Raman- und PL-Bilder identisch sind.

4.2.2. Anregung, Strahlführung und Detektion

Als Anregungsquelle dient ein horizontal polarisierter 785 nm-Festkörperlaser [Qioptic, 'Nano 250 Raman', Abb. 3.1.4 (1)] mit einer Höchstleistung von 85 mW und einer Lini-

enbreite kleiner $0,02 \text{ cm}^{-1}$. Anders als in den vorangegangenen Aufbauten wird sein Licht nicht über eine Faser, sondern direkt in den Mikroskopkörper eingekoppelt, da seine kompakten Abmessungen es möglich machen, ihn direkt auf dem Mikroskop zu montieren. Die Wahl fiel dabei auf diese Wellenlänge, weil hier viele halbleitende Kohlenstoffnanoröhren in einem für die eingesetzten SWNT-Proben typischen Durchmesserbereich resonant sind.

Über zwei 785 nm-Laserlinienfilter [Iridian, (2)] und einen 1100 nm-Kurzpassfilter [Edmund Optics, (3)] wird der Laserstrahl von störender Hintergrundlumineszenz zwischen 1300 und 1600 nm befreit. Der Strahl wird durch eine Linse mit negativem Brennpunkt auf ~ 6 mm aufgeweitet, mit einer zweiten Linse mit positiver Brennweite kollimiert und über eine Quartzplatte (4) durch das Objektiv (6) auf die Probe (7) reflektiert. Der reflektierte Anteil des Anregungsstrahls liegt nur bei $\sim 8 \%$, sodass der Großteil des Anregungslichts verloren geht und über eine Lichtfalle (5) zur Vermeidung parasitärer Strahlung dem Strahlengang entzogen wird. Dennoch ist diese Konstruktion für den hiesigen Aufbau günstig, da das rückgestreute Raman- und PL-Licht die Quartzplatte mit einer Transmission von über 90 % passieren kann, womit die Quartzplatte als hervorragender breitbandiger Strahlteiler fungiert. Zudem werden bei der Raman- und PL-Mikroskopie zur Vermeidung einer Überhitzung der Probe üblicherweise Anregungsenergien von nur wenigen Milliwatt benötigt, die durch die hohe Anfangsleistung des Lasers problemlos erreicht werden können (bis zu 7 mW). Nach der Quartzplatte trifft das Licht in einem Winkel von 45° auf den dichroitischen Filter (9), der mit einer Effizienz von fast 100 % die PL-Signale (1000-1580 nm) reflektiert und die Raman-Signale (500-980 nm) transmittiert, wobei er auf diese Weise keine nennenswerten Polarisierungseffekte verursacht (Transmissionskurve siehe Abb. 4.8).

Das abgezwigte NIR-PL-Emissionslicht wird durch einen RG850 Glasfilter [(10)] als zusätzlichen Langpassfilter über eine achromatische Linse (100 mm Fokallänge) in eine Multimode-Faser (11) geführt, die es zur im Abschn. 3.1.3 beschriebenen Detektionseinheit aus Spektrograf und InGaAs-CCD-Kamera leitet. Das Raman-Streulicht wird über einen Spiegel (12) umgelenkt und durch zwei 785 nm-Langpassfilter [Iridian, (13)] zum Entfernen des Anregungslichts geführt, bevor es ebenfalls über eine Multimode-Faser (14) Spektrograf und CCD-Kamera (siehe Abschn. 4.1.3) erreicht. Damit können Raman-Signale selbst in der niederfrequenten Region bis zu 40 cm^{-1} gemessen werden, was nicht an das Limit von 10 cm^{-1} des Aufbaus des vorangegangenen Kapitels heranreicht, jedoch deutlich über der üblichen Begrenzung von $150\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$ liegt.

Wie im vorangegangenen Abschnitt hängt die räumliche Auflösung des Mikroskops in die-

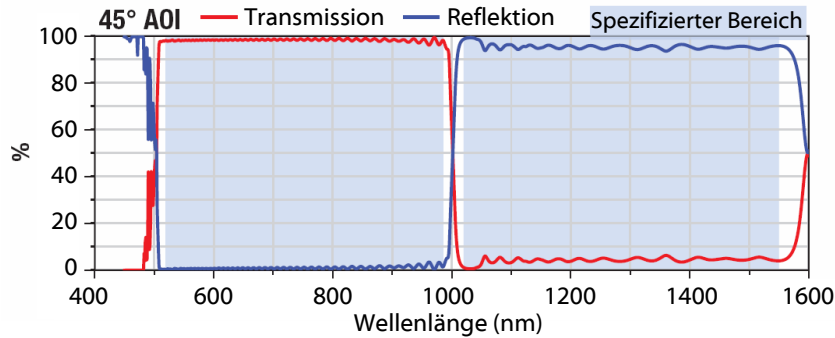


Abbildung 4.8.: Transmissions- und Reflexionskurven des Filter 'DMSP1000' als Funktion der Wellenlänge und der Polarisation gemäß des Herstellers Thorlabs. Bei einem Einfallswinkel von 45° relativ zum Filter wird der Lichtstrahl in einem spektralen Bereich von ~ 500 - 980 nm transmittiert, in einem Bereich von ~ 1000 - 1580 nm reflektiert, sodass Raman- und Photolumineszenzsignale bei einer Anregungswellenlänge von 785 nm voneinander getrennt werden können.

sem Versuchsaufbau vom Durchmesser der Multimode-Fasern und damit von der Lochblende des konfokalen Mikroskops ab. Gewöhnlich wurde für den PL-Detektionskanal eine $100\ \mu\text{m}$ -Faser, für den Raman-Kanal eine $50\ \mu\text{m}$ -Faser verwendet. Spektraler Bereich und spektrale Auflösung sind dabei für den PL-Kanal ~ 550 nm und ~ 3 nm, für den Raman-Kanal $\sim 1800\ \text{cm}^{-1}$ und $\sim 7\ \text{cm}^{-1}$. Als Objektiv wurde überwiegend das für den NIR-Spektralbereich optimierte Olympus MPlan IR 100x/0,95 verwendet, doch auch ein gewöhnliches planes 100x/0,9-Objektiv [Nikon] konnte eingesetzt werden, wobei die PL-Signale im Vergleich mit Signalen unter Verwendung eines NIR-Objektivs nur wenig abgeschwächt wurden.

4.2.3. Aufnahme von PL- und Raman-Bildern

Das Verfahren zur Aufnahme und anschließenden Analyse und Darstellung der PL- und Raman-Bilder erfolgt analog zu Abschn. 3.1.4 über die Software Winspec und Spectra Analyser (PL-Kanal) und Abschn. 4.1.5 über WiTec Project (Raman-Kanal). WiTec Project übernimmt in diesem Aufbau für beide Kanäle das Triggern der Detektoren zur Synchronisation der Spektrenaufnahme mit der Bewegung des Piezotischs. Aufgrund der von WiTec programmierten Triggermethode werden für den PL-Kanal am Anfang jeder Zeile zwei zusätzliche Spektren aufgenommen, die PL-Bilder besitzen also bei einem Raman-Bild mit $a \times b$ Pixeln $(a + 2) \times b$ Pixel. Die beiden ersten Pixel jeder Zeile werden später in Origin entfernt.

4.2.4. Ein Anwendungsbeispiel: Messungen an Cadmiumselenid

Das kombinierte Raman- und PL-Mikroskop wurde speziell in Hinblick auf die Charakterisierung von Kohlenstoffnanoröhren entwickelt. Es können jedoch auch andere Systeme damit charakterisiert werden, deren Raman- und PL-Eigenschaften im selben Anregungs- und Detektionsbereich liegen. Ein interessantes Beispiel für das simultane Imaging von niederfrequenten Raman- und PL-Signalen gelang in dieser Doktorarbeit an einem Cadmiumselenid-Mikrokristall (Sigma Aldrich, *Electronic Grade*). Die Messergebnisse sind in Abb. 4.9 zusammengestellt. In a) und b) sind simultan aufgenommene Raman- und b) NIR-PL-Spektren eines ca. $20 \times 10 \mu\text{m}^2$ großen CdSe-Kristalls dargestellt, die bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 785 \text{ nm}$, 5 mW Laserleistung und 20 s/Pixel Messdauer gemessen wurden. Im Raman-Spektrum können neben dem intensivsten Peak bei 209 cm^{-1} auch die niederfrequenten Schwingungen von 73, 84 und 137 cm^{-1} sehr deutlich aufgelöst werden. Der breite PL-Peak ohne Struktur ist charakteristisch für den CdSe-Wurzitkristall und auch für nanokristalline Formen von CdSe. Er wird mit Übergängen tiefer liegender Defektzustände $E1$ und $E2$ in Verbindung gebracht [181]. So wurde der sogenannte $E2$ -Peak für die Wurzit-Struktur zu 1,05 eV bestimmt, es konnte jedoch an CdSe-Nanokristallen gezeigt werden, dass sein Wert linear von der CdSe-Bandlücke E_{Ex} über $E_{E2} = E_{Ex} - (0,73 \pm 0,2) \text{ eV}$ abhängt. Bei der Verringerung der Nanokristallgröße wird E_{Ex} gemäß der Einengung des Exzitonenradius größer, sodass E_{E2} für einen Nanokristall mit einem Durchmesser von 1,5 nm beispielsweise auf $E_{E2} = 1,44 \text{ eV}$ ansteigt. Aus den Beobachtungen wurde geschlossen, dass dieser Übergang durch die Rekombination eines tief liegenden Elektrons mit einem in einem noch tieferen Defektzustand gefangenen Loch hervorgerufen wird. Dieser Defekt ist vermutlich eine Cd-Leerstelle und keine Verunreinigung. Für die Raman-Peaks wurde für Nanokristalle theoretisch vorhergesagt, dass sie für kleinere Nanokristalle zu niederfrequenten Signalen hin verschoben werden [182]. Für die Zukunft wäre es daher sehr interessant, entsprechende CdSe-Nanokristalle mit dem hiesigen Aufbau zu untersuchen.

In Abb. 4.9 c) und d) sind die gleichzeitig aufgenommenen Raman- und NIR-PL-Images, gemessen mit 5 mW und 0,5 s/Pixel, dargestellt. Es wurde ein Bereich von $30 \times 15 \mu\text{m}^2$ ($60 \times 30 = 1800$ Pixel) abgerastert, sodass die gesamte Aufnahmedauer etwa 15 min entsprach. Die Raman-Intensität bildet hier die Topografie des Kristalls ab.

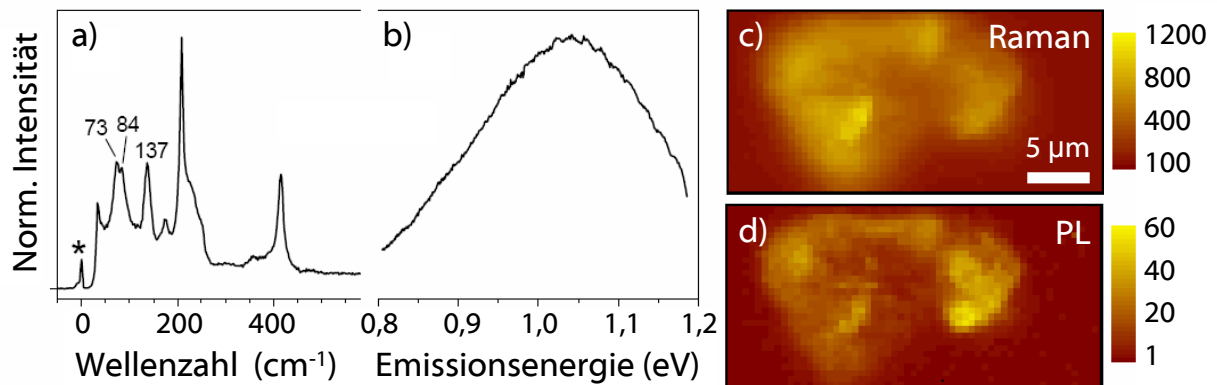


Abbildung 4.9.: Simultan aufgenommene a) Raman- und b) NIR-PL-Spektren eines CdSe-Kristalls bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 785$ nm, 5 mW Laserleistung und 20 s/Pixel Messdauer. Im Raman-Spektrum können die niederfrequenten Schwingungen von 73, 84 und 137 cm^{-1} aufgelöst werden. Gleichzeitig aufgenommene c) Raman- und d) NIR-PL-Images des Cadmiumselenid-Kristalls von $30 \times 15\ \mu\text{m}^2$ (60×30 Pixel) mit einer Aufnahmedauer von 0,5 s pro Pixel. Für c) wurde über den Ramanpeak bei 209 cm^{-1} integriert, für d) über die PL-Signale von 0,95-1,1 eV.

4.3. Raman-Imaging mit durchstimmbaren Bandpassfiltern

4.3.1. Motivation

Bandpassfilter der 'VersaChrome'-Serie von Semrock Inc. wurden für die Fluoreszenzspektroskopie entwickelt und machen es möglich, den Mittelpunkt des Bandpasses durch eine Verkippung des Filters zwischen 0° und 60° relativ zum Lichtstrahl (*Angle of Incident*, AOI), um ~ 70 - 100 nm zu verschieben. In Abb. 4.10 c) sind die Transmissionskurven eines solchen Filters beispielhaft für Maximal- und Minimalwinkel gezeigt (~ 620 - 700 nm). Laut Herstellerangaben sind dabei die Flanken sehr steil, bei einer Breite von ~ 12 - 15 nm und einer Transmission von mehr als 90 %. Semrock bietet Filter für verschiedene Wellenlängenbereiche an, die einen spektralen Bereich von ~ 350 - 900 nm abdecken. Kombiniert man nun zwei Filter so miteinander, dass sie einen leicht verschiedenen Winkel und damit auch einen leicht verschiedenen Bandpassmittelpunkt besitzen, und leitet einen Lichtstrahl durch beide hindurch, kann man den Filterbereich im Idealfall auf bis zu $\sim 1,5$ nm eingengen und behält dabei eine Transmission von über 80 %. Über diesen engen Filter kann nun zum Beispiel eine charakteristische Ramanbande ausgewählt werden, sodass über 80

% des Streulichts dieser Bande direkt auf einen Detektor geleitet werden können, ohne sie durch einen Spektrografen vorselektieren zu müssen, dessen Transmission typischerweise bei 20-30 % liegt.

4.3.2. Das Konzept des durchstimmbaren Bandpassfiltersystems

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde ein Bandpassfiltersystem entwickelt, wie es in Abb. 4.10 b) zu sehen ist. Bandpassfilter von zwei verschiedenen spektralen Bereichen [VersaChrome '700/12' und '800/13'] werden nebeneinander auf einem Drehantrieb [Hitec, 'M7990TH'] montiert, um die Filter zwischen einem AOI von 0° und 60° ausrichten zu können. Hitec-Drehantriebe wurden zwar für den Modellbau entwickelt, überzeugen aber gegenüber optomechanischen Konkurrenten durch ihre Kompaktheit. Der Drehantrieb kann über einen Schubantrieb [Firgelli Technologies Inc.] linear zwischen drei Stellungen verschoben werden (Filter A, B oder kein Filter). Bei einer Raman-Anregung von 633 nm kann man so zwischen 620 und 800 nm Wellenlänge Bandpass variieren, was Raman-Shifts von -200 bis 3180 cm^{-1} entspricht. Der Bereich umfasst damit alle Schwingungen, die für die Analyse chemischer Substanzen relevant ist, einschließlich der C-H-Schwingung bei $\sim 2800\text{-}3200 \text{ cm}^{-1}$. Zur Ausweitung des zugänglichen Spektralbereichs für andere Anregungswellenlängen könnten zusätzlich weitere Filter neben die Filter A und B platziert werden.

Gemäß des theoretischen Filterdesigns des Herstellers wären Linienbreiten von bis zu 1,5 nm bei einer geschickten Kombination zweier Filter zu erwarten. Die in dieser Doktorarbeit durchgeführten Messungen zeigten jedoch um den Faktor $\sim 1,5$ schlechtere Eigenschaften, sodass bestenfalls Filterbreiten von $\sim 2 \text{ nm}$ erreicht werden (bei einer Transmission von $\sim 70 \%$), was umgerechnet einer Linienbreite von 40 cm^{-1} entspricht und somit relativ breit für einige sehr scharfe Raman-Banden ist. Für eine weitere Einengung des Bandpasses müssten präziser gefertigte Bandpassfilter mit steileren Kanten im Handel erhältlich sein.

Um Platz im Gehäuse zu sparen wäre auch eine Konfiguration wie in a) dargestellt denkbar. Dann würde jedem Filter 180° zur Verfügung stehen. Die hier verwendeten Drehantriebe können jedoch nur einen Gesamtdrehbereich von 150° abdecken, weshalb die Konfiguration b) verwendet wurde.

Pro Filtersatz werden zwei Dreh- und zwei Schubantriebe über ein in Labview geschriebenes Programm angesteuert, in welchem man die Parameter Anregungswellenlänge, relative

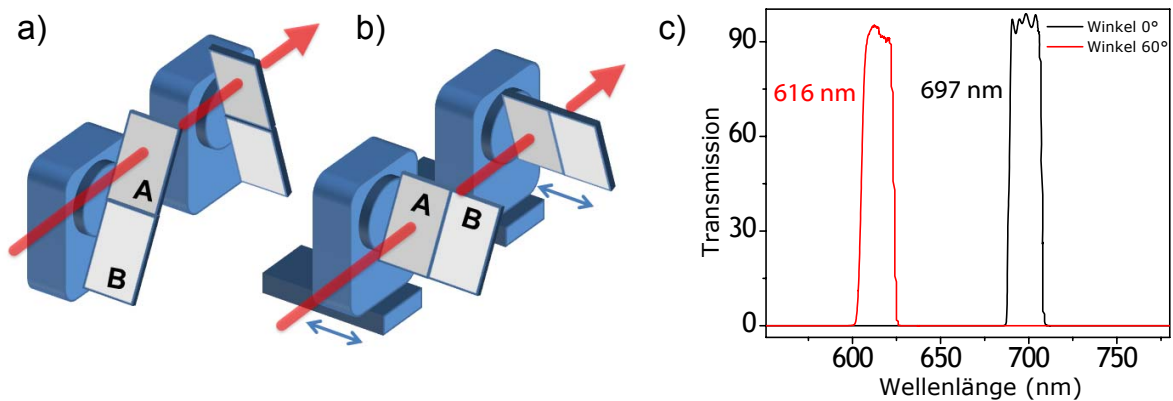
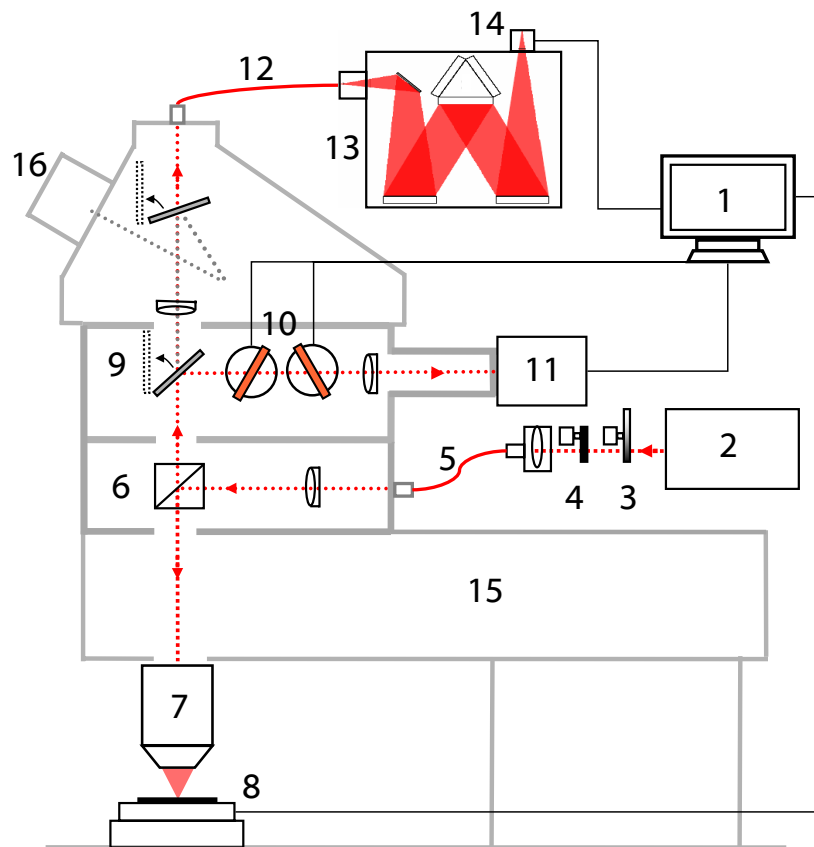


Abbildung 4.10.: Schematische Darstellung zweier Varianten des Bandpassfiltersystems. In diesem Beispiel werden durchstimmbare Bandpassfilter für verschiedene Wellenlängenbereiche (A für $\sim 620\text{-}700\text{ nm}$, B für $\sim 700\text{-}800\text{ nm}$) auf einem Drehantrieb befestigt. In a) werden A und B übereinander montiert, sodass der jeweilige Filter durch den Drehantrieb in den Laserstrahl (roter Pfeil) gedreht wird. Für jeden Filter steht so ein Drehbereich von 180° zur Verfügung. In b) werden sie nebeneinander montiert, sodass Filter A oder B über einen zusätzlichen Schubantrieb in den Strahl hineingeschoben wird. Der gewünschte Bandpassfilterbereich wird durch einen ihm zugehörigen Drehwinkel zwischen 0° und 60° eingestellt. In c) sind die Transmissionskurven des VersaChrome-Filters [Semrock] laut Herstellerangaben bei 0° (schwarz) und 60° (rot) dargestellt. Die Kippung der Filter erfolgt in beiden Fällen spiegelverkehrt, um eine Verschiebung des Laserstrahls zu minimieren.

Wellenzahl und Linienbreite festlegen kann. In einem Mikroskop können auch mehrere Filtersätze eingesetzt werden, z. B. wenn ein Filtersatz als sehr schmaler Bandpassfilter zur Reinigung der Anregungslichtquelle verwendet wird.

4.3.3. Aufbau zur Aufnahme eines Bildes durch punktwises Rastern

Die Anregung erfolgt analog zu dem Aufbau in Abschn. 4.1.3 durch einen Helium-Neon-Laser (Abb. 4.11, (2)), der über eine Singlemode-Faser (5) in das Mikroskop (wie in den vergangenen Abschnitten das 'WiTec CRM200') eingekoppelt wird und dessen Leistung über ein Filterrad (3) angepasst werden kann. Er kann über eine Verschlussklappe (4) vor dem Fasereingang zu- oder abgeschaltet werden. Über einen würfelförmigen holografischen Bandpassfilter (6), auf $632,8\text{ nm}$ optimiert, wird das Anregungslicht durch ein Objektiv (7) auf die Probe geleitet, welche über den xyz -Piezotisch (8) relativ zum Laserstrahl bewegt



- | | | | |
|---|--------------------|----|----------------------|
| 1 | Computer | 9 | Klappspiegel |
| 2 | Helium-Neon-Laser | 10 | Bandpassfiltersystem |
| 3 | Filtrerrad | 11 | APD |
| 4 | Verschlussklappe | 12 | Singlemode-Faser |
| 5 | Singlemode-Faser | 13 | Spektrograf |
| 6 | Strahlteilerwürfel | 14 | Si-CCD Detektor |
| 7 | Objektiv | 15 | Beleuchtungseinheit |
| 8 | xyz-Piezotisch | 16 | Videokamera |

Abbildung 4.11.: Schematischer Aufbau des Ramanmikroskops mit durchstimmbarem Bandpassfiltermodul.

werden kann. Der Piezotisch wird über die Software 'WiTec Project' am Computer (1) gesteuert. Das reflektierte Licht tritt durch den holografischen Bandpassfilter und wird dabei bereits von einem Teil des Anregungslichts befreit.

Nun stehen zwei Spektroskopiemodi zur Auswahl, die über einen Klappspiegel (9) eingestellt werden. Steht der Klappspiegel 45° zum Einfallswinkel des Strahls, wird der Strahl durch das Bandpassfiltersystem (10), welches im vorangegangenen Abschnitt erläutert wurde und zur Selektion einer spektralen Bande verwendet wird, geführt und über eine Linse auf eine photonenzählende Lawinenphotodiode (*Avalanche Photodiode*, APD, (11)) fokussiert. Die APD gibt ihr Signal mit den Bewegungen des Piezotischs synchronisiert an die Software 'WiTec Project' weiter, welche die Zählerwerte als farbig kodiertes Bild darstellt. Dies ist der sogenannte „Modus zur schnellen Bildaufnahme“, wobei Geschwindigkeiten von bis zu 3 ms/Pixel erreicht werden können, was im Vergleich zu den Methoden aus Abschn. 3.1-4.2 10- bis 100-mal so schnell ist. Die Aufnahmedauer eines Bildes können so für einen Rasterbereich von $200 \times 150 \mu\text{m}^2$ bei einer Auflösung von $0,3 \mu\text{m}$ auf ~ 15 min gesenkt werden. In den anderen Aufbauten wäre das Abbilden eines entsprechend großen Bildes aufgrund der langen Messzeiten nicht möglich.

Für den zweiten Modus zur Aufnahme von Spektren über die aus Abschn. 3.1-4.2 bekannte Detektionseinheit aus Spektrograf (13) und CCD (14) wird der Klappspiegel (9) zurückgeklappt. Das von der Probe rückreflektierte Licht wird hier mithilfe eines Notchfilters, der über einen Schieber über dem holografischen Würfel (6) in den Strahl hineingeschoben werden kann, von restlichem Anregungslicht gereinigt (in Abb. 4.11 nicht gezeigt). Alternativ kann in dieser Spiegelstellung ohne Notchfilter über die kommerzielle Beleuchtungseinheit (15) und die Videokamera (16) der Videomodus zum Justieren des Mikrokops und zur Auffindung der richtigen Probestelle verwendet werden.

4.3.4. Erste Messungen an CVD-SWNTs

Mit dem vorgestellten durchstimmbaren Bandpassfiltermodul konnten bereits erste Raman-Bilder aufgenommen werden. Dank der hohen Transmission der Filter und der Empfindlichkeit der APD sind nun Rasterbereiche möglich, die vorher aufgrund der langen Messzeiten nicht hätten abgebildet werden können. Abb. 4.12 zeigt die Messungen an zwei einen Graben überquerenden SWNT-Bündeln, wobei das Bandpassfiltermodul auf eine mittlere spektrale Position von 1580 cm^{-1} mit einer Halbwertsbreite von ca. 40 cm^{-1} gefahren wur-

de, um die G-Mode der Röhren aufzunehmen. Zum Vergleich wurde ein kleinerer Ausschnitt sowohl mit der konventionellen Detektionseinheit (Abb. 4.12 a)) als auch dem Bandpassfiltermodul (Abb. 4.12 b)) aufgenommen. Abb. 4.12 c) zeigt ein typisches Spektrum dieser Röhre, wobei die G-Mode blau unterlegt ist. In d) ist nun das großflächige $178 \times 104 \mu\text{m}^2$ -Raman-Bild (594×312 Pixel) dargestellt, welches in weniger als 10 min gemessen wurde. Das Bandpassfilter-Modul wurde hierfür wie oben auf den Bereich der G-Mode, also ein Intervall von $1560 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ eingestellt. Dies ist im Vergleich mit der Aufnahme über Spektrometer und CCD-Kamera mehr als 100-mal so schnell, im Vergleich mit der Rasterung mit Spektrometer und APD immer noch 10-mal so schnell. Die Röhren sind deutlich zu sehen. Auch die Kanten des Grabens werden schwach abgebildet, vermutlich erhöht sich aufgrund der Streuung an den Kanten die Hintergrundstreuung des Substrats. In allen Raman-Images lässt sich die in Abschn. 2.2.2.5.3 vorgestellte Erhöhung des RRS beim Übergang von einem freitragenden zu einem auf dem Substrat liegenden Röhrensegment sehen.

Weitere Messungen wurden an den ungeordnet über Siliziumdioxid-Kugeln aufgehängten SWNTs durchgeführt, die aus Abschn. 3.2.2 bekannt sind. Abb. 4.13 a) zeigt ein $180 \times 180 \mu\text{m}^2$ -Raman-Bild (540×540 Pixel), welches wie oben bei spektraler Mitte von 1580 cm^{-1} des Bandpassmoduls mit 1 mW Anregungsleistung und 3 ms/Pixel aufgenommen wurde und damit in weniger als 15 min erstellt werden konnte. b) und c) zeigen den in a) über vier Kreuze festgelegten Ausschnitt des Übersichtsscans, diesmal gemessen mit Spektrometer und CCD-Kamera, wobei in a) über den G-Modenbereich des Spektrums, in b) über den Silizium-Peak bei 520 cm^{-1} integriert wurde, um korrelierte Informationen über die Verteilung der Siliziumdioxid-Partikel auf dem Si/SiO₂-Substrat zu erlangen. Dies ist der größte Nachteil des hiesigen Aufbaus: durch das schmale Transmissionsfenster kann nur ein Peak pro Bild analysiert werden. Meist sind jedoch nur wenige Peaks in einem Spektrum interessant. So wird die Aufnahmedauer selbst bei fünf interessanten Peaks eines Spektrums und somit fünfmaligem Rastern der Fläche mit unterschiedlich eingestellten Filterpositionen von 25 Stunden auf 1,5 Stunden reduziert.

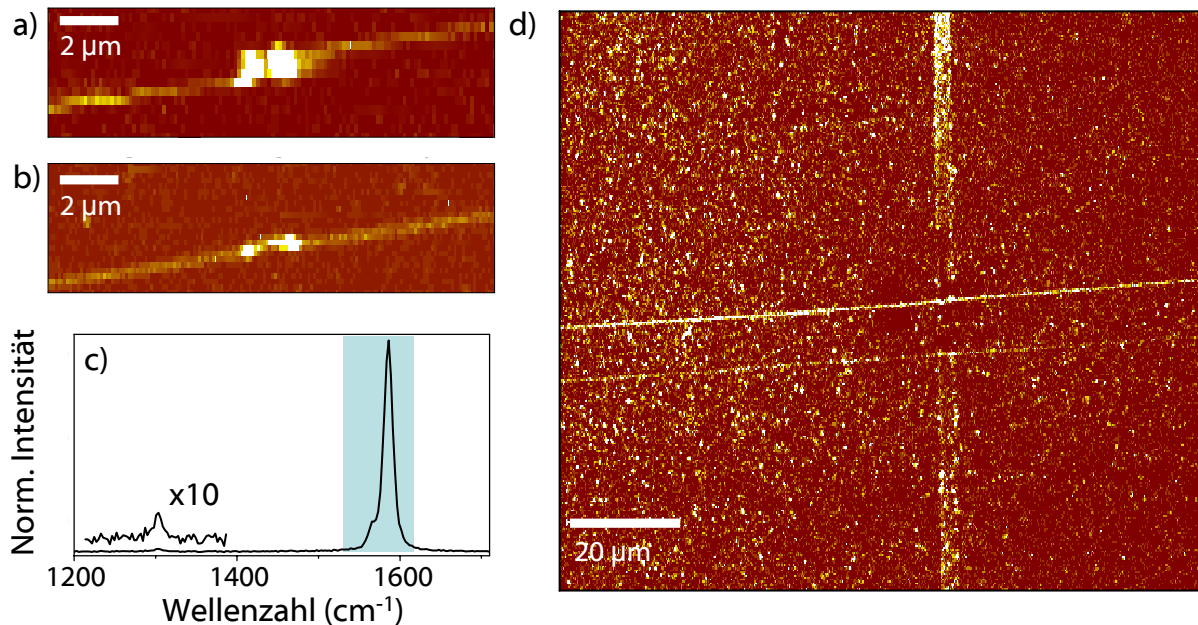


Abbildung 4.12.: a) Über die konventionelle Detektionseinheit des WiTec-Raman-Mikroskops bei $\lambda = 632,8$ nm und 1mW Leistung sowie einer Messdauer von 0,5 s/Pixel aufgenommenes $10 \times 5 \mu\text{m}^2$ -Raman-Bild (30×15 Pixel), integriert über den Bereich 1520 bis 1620 cm^{-1} . In der Mitte des Bildes sieht man einen besonders hellen Bereich der Röhre, wo sie über einen Graben aufgehängt ist. b) An derselben Stelle über die durchstimmbare Bandpasseinheit aufgenommenes Bild mit analoger Abmessung bei $\lambda = 632,8$ nm und 1mW Leistung. c) Typisches Raman-Spektrum der oberen Röhre. Der blau unterlegte Bereich markiert das spektrale Fenster, über das in a) integriert wurde und das in b) durch das Bandpassfiltermodul ausgeschnitten wurde. d) Großflächiges $178 \times 104 \mu\text{m}^2$ -Raman-Bild (593×312 Pixel), gemessen in weniger als 10 min, wobei das Bandpassfiltermodul auf eine Wellenlänge von 1560 bis 1600 cm^{-1} , den G-Moden-Bereich, eingestellt wurde.

4.4. Zusammenfassung der Resultate

Im ersten Abschnitt wurde ein niederfrequentes Raman-Mikroskop mit einer Anregungswellenlänge von 632,8 nm entwickelt, welches erlaubt Raman-Signale bis zu 10 cm^{-1} für die Stokes- und 20 cm^{-1} für die Anti-Stokes-Seite zu detektieren, sowie Stokes- und Anti-Stokes-Signale simultan aufzunehmen. Dies wurde durch den Einbau von spektral ultraschmalen VHG-Filtern in ein kommerzielles konfokales Raman-Mikroskop der Firma WiTec erreicht, womit die Rayleigh-Linie um einen Faktor von mehr als 10^{10} unterdrückt wurde. Die Grenzen des Detektionsbereichs wurden anhand der Referenzen Schwefel und L-Cystin bestimmt. Darüber hinaus wurden die pharmazeutischen Wirkstoffe Sulfathiazol, Imida-

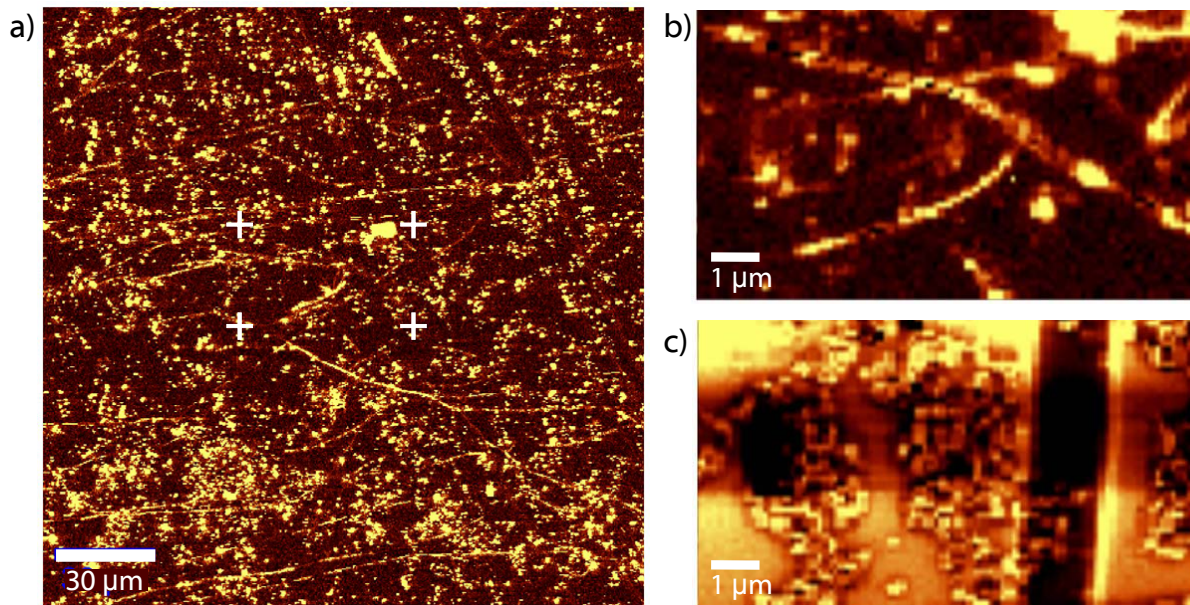


Abbildung 4.13.: a) Übersichtsscan $180 \times 180 \mu\text{m}^2$ -Raman-Bild (540×540 Pixel), gemessen bei einer spektralen Mitte von 1580 cm^{-1} ($\sim 40 \text{ cm}^{-1}$ Halbwertsbreite) in ca. 15 min. b) Mit der CCD-Kamera in ca. 20 min aufgenommener Ausschnitt von $30 \times 20 \mu\text{m}^2$ (90×60 Pixel), der in a) über die vier weißen Kreuze markiert ist, integriert über die G-Mode von 1550 bis 1620 cm^{-1} und c) integriert über den Silizium-Peak von 510 - 540 cm^{-1} .

zol und Aspirin, welche mehrere polymorphe Kristallstrukturen mit starken Signalen im niederfrequenten Bereich besitzen, untersucht. In solchen Kristallen konnten über die niederfrequenten Raman-Signale zum ersten Mal verschiedene strukturelle Domänen aufgelöst werden und damit auch Strukturtypen nachgewiesen werden, die aufgrund ihres kleinen Beitrags sonst nicht detektiert werden. Die niederfrequente Raman-Mikroskopie ist daher eine Methode, die in der Zukunft bei der Untersuchung polymorpher Stoffe und Materialien einen wichtigen Beitrag leisten kann.

Der zweite Abschnitt stellte die Entwicklung eines kombinierten Raman-NIR-PL-Mikroskops bei 785 nm Anregungswellenlänge vor, welches das simultane Imaging von Raman- und PL-Bildern möglich macht. Dies erlaubt erstmals die Korrelation von Raman- und PL-Signalen Pixel für Pixel und verdoppelt zugleich die Geschwindigkeit der Bildaufnahme. Darüber hinaus können bei der Raman-Detektion niederfrequente Stokes-Signale bis zu 40 cm^{-1} gemessen werden. Dazu wurde ein dichroitischer Filter in das WiTec-Raman-Mikroskop eingebaut, der beinahe zu 100% die PL-Signale (1000 - 1550 nm) reflektiert und die Raman-Signale (787 - 980 nm) transmittiert. Neben der Charakterisierung von SWNT-

Proben ermöglicht dieser Aufbau auch die Untersuchung anderer lumineszierender Systeme, was in diesem Kapitel am Beispiel von CdSe-Materialien gezeigt wurde. Die Technik ist auch auf andere spektrale Bereiche übertragbar und könnte im UV-Bereich für Messungen an Halbleitern mit großen Bandlücken, zum Beispiel ZnO-Nanodrähten, hilfreich sein, da spektral hochaufgelöste Raman-Signale mit einem breiten PL-Detektionsbereich kombiniert werden können.

Im letzten Abschnitt wurde die Entwicklung eines durchstimmbaren Bandpassfiltermoduls für das schnelle Raman-Imaging von SWNTs und anderen Materialien dargestellt, mit dem zukünftigen Ziel auf diese Weise auch Weitfeldmessungen durchzuführen und die Grundlagen für einen günstigen, hoch transmittierenden und durchstimmbaren Raman-Filter auszuarbeiten. Ein solches Modul konnte durch den Einsatz von durchstimmbaren Bandpassfiltern, die ihr spektrales Fenster je nach AOI ändern, realisiert werden, wobei zwei gepaarte Filter versetzt ausgerichtet wurden, sodass das spektrale Fenster auf 40 cm^{-1} Halbwertsbreite eingengt werden konnte. Durch die Kombination zweier Filterpaare mit unterschiedlichen spektralen Fenstern wurde ein Bandpassbereich von 620-800 nm Wellenlänge und damit bei 623,8 nm Anregungswellenlänge ein Detektionsbereich von -200 - 3180 cm^{-1} zugänglich. Dieser umfasst damit alle Schwingungen, die für die Analyse chemischer Substanzen relevant sind. Im diesem Kapitel wurden Beispielmessungen an kleinen SWNT-Bündel auf Si/SiO₂ und Si/SiO₂-Kugeln durchgeführt, die anhand ihrer G-Mode ohne Gitter über eine APD abgebildet werden konnten. Mit einer Transmission von mehr als 80 % führte der Einsatz des Filtermoduls zu einer Verzehnfachung der Abbildungsgeschwindigkeit im Vergleich mit dem kommerziellen Aufbau, wodurch sich der komplette Rasterbereich des hier verwendeten 20×20 - μm^2 -Piezotischs in $0,3 \mu\text{m}$ -Schritten bei einer Geschwindigkeit von 3 ms/Pixel in weniger als 20 min aufzeichnen ließ.

5. Photolumineszenzmessungen an einzelnen (9,7)-SWNTs in Transistoren

5.1. Motivation

Die außergewöhnlichen elektronischen und optischen Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren machen sie zu vielversprechenden Kandidaten im elektronischen, optoelektronischen und sensorischen Anwendungsbereich [1–3]. Je nach Wunsch können die Röhren sowohl halbleitende, als auch metallische Funktionen in den Schaltkreisen übernehmen. Wie bereits im Kapitel 3.2 angeschnitten, besteht eine große Herausforderung hier einerseits noch immer im kontrollierten Einsatz bestimmter (n, m) -Spezies, andererseits in der gezielten Anordnung der Röhren innerhalb der Schaltkreise.

Im folgenden Kapitel werden Bau und Charakterisierung eines MOSFET-Transistors (Metall-Oxid-Halbleiter-Feldeffekttransistor) in Kollaboration mit der Arbeitsgruppe von Ralph Krupke (INT, KIT) dargestellt. Dabei wurden die obengenannten Hürden überwunden, indem Röhrenrohmaterial selektiv dispergiert und die erhaltene Dispersion dielektrophoretisch auf einem Si/SiO₂-Substrat zwischen zwei Elektroden abgeschieden wurde. Eine Anwendung solcher Transistoren konnte in Form eines Wasserstoffsensors in der Diplomarbeit von Marc Ganzhorn umgesetzt werden, wobei die Untersuchungen zeigen, dass nicht nur das Leitverhalten der Röhren, sondern auch ihre genaue (n, m) -Struktur ausschlaggebend für den Erfolg solcher Sensoren ist [22, 23].

Meine Beteiligung an dieser Kollaboration umfasste hier sowohl die Herstellung der Ausgangslösung und ihre optische Charakterisierung als auch die anschließende Untersuchung mithilfe des Photolumineszenzaufbaus aus Abschn. 3.1. Es wurden jedoch auch von Frank

Hennrich des hiesigen Arbeitskreises AFM-Messungen an der Ausgangslösung sowie von Aravind Vijayaraghavan, Michael Engel und Martin Pfeiffer der Krupke-Gruppe SEM-, Raman- und Transportmessungen auf den Transistoren durchgeführt. Die Ergebnisse der Zusammenarbeit wurden bereits veröffentlicht [183, 184].

5.2. Herstellung der Transistoren über Dielektrophorese

5.2.1. Herstellung und Charakterisierung der (9,7)-angereicherten Lösung

Gemäß der Methode aus Abschn. 3.2.3 wurde mit dem Polymer POF eine Dispersion aus PLV-Material in Toluol hergestellt. Das PLV-Material wurde über Graphitstäbe mit je 1 Atom % Nickel und Kobalt als Katalysatoren bei 1000 °C gewonnen und besaß eine Durchmesser-Verteilung von $\sim 1,0 - 1,4$ nm. Nach der Dispersion und Zentrifugation blieb eine zu $\sim 84\%$ mit (9,7) angereicherte Lösung zurück, deren PL-Konturkarte in Abb. 5.2 a) auf S. 81 dargestellt ist. Daneben liegen (8,5) und (8,6) zu ~ 1 und 15% vor. Zur Bestimmung der Prozentanteile wurden die integrierten Intensitäten der Signale durch eine Gaußanpassung ermittelt und unter Zuhilfenahme der von Tsyboulski *et al.* bestimmten Quantenausbeute [123] (siehe Tabelle B.1 im Anhang B) in die prozentualen Anteile umgerechnet. Über Absorptionsmessungen an einem Varian 'Cary 500' wurde bestätigt, dass weniger als 1% metallische SWNTs im Gemisch enthalten sind.

In Abb. 5.4 b) auf S. 84 ist in blau das zugehörige Ramanspektrum bei einer Anregungswellenlänge $\lambda = 785$ nm dargestellt, welches über ein kommerzielles Ramanspektrometer [Kaiser Optical Systems, 'Holospec'] aufgenommen wurde. Die *RBM* befindet sich bei $\nu_{RBM} = 218$ cm^{-1} und schwingt damit hochfrequenter als die *RBM* einer freitragenden Röhre, welche für die (9,7) bei 212 cm^{-1} zu erwarten wäre [12]. Das Verhältnis der Intensitäten von der *D*- zur *G*-Mode liegt mit $I(D)/I(G) = 0,04$ sehr niedrig und weist auf eine sehr geringe Defektkonzentration hin.

Anhand einer AFM-Charakterisierung durch ein 'Multimode SPM' von Digital Instruments wurde eine Längenverteilung von 300 ± 150 nm mit einer mittleren Länge von 500 nm ermittelt, sowie bestätigt, dass vorwiegend Einzelröhren in der Dispersion vorlagen, wobei Durchmesser von $1,4 \pm 0,2$ nm gefunden wurden. Dieser ist größer, als der Durchmesser

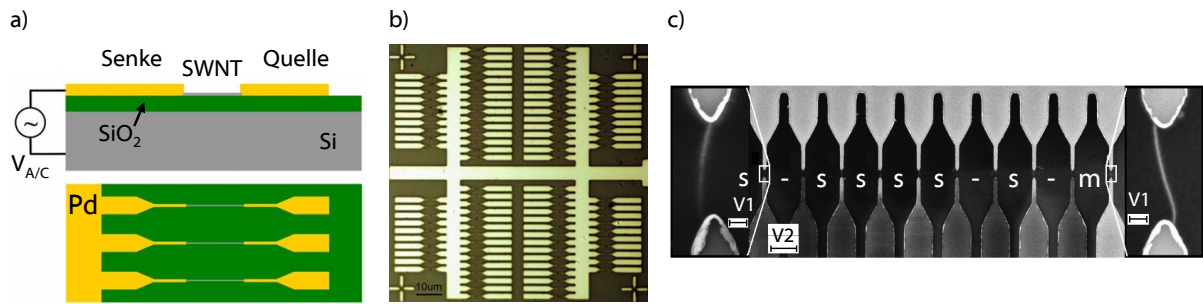


Abbildung 5.1.: a) Schematische Darstellung des Dielektrophoreseaufbaus. Die Palladium-Elektroden sind 50 nm hoch und haften durch eine darunter liegende 10 nm dicke Titanschicht auf dem Si/SiO₂-Substrat. Über eine Stromquelle wird eine Wechselspannung V_{AC} angelegt. b) Lichtmikroskopbild des Layouts eines Transistor-Arrays mit 100 Elektrodenpaaren. c) SEM-Bild von zehn Elektrodenpaaren (Quelle und Senke). Metallische Röhren sind mit „m“ gekennzeichnet, halbleitende Röhren mit „s“, Elektrodenpaare ohne Röhre mit einem Minus. Die linke Vergrößerung zeigt eine halbleitende Kohlenstoffnanoröhre, was sofort aus dem SEM-Bild ersichtlich ist, da die Senke-Elektrode nicht leitend verbunden ist und damit im SEM-Bild dunkel erscheint. Die rechte Vergrößerung zeigt eine metallische Kohlenstoffnanoröhre, wobei durch ihre gute Leitfähigkeit die Senke verbunden ist und somit hell dargestellt wird. Die mit V1 gekennzeichneten Balken sind 100 nm lang, die mit V2 beschrifteten 2 μm .

der nackten SWNT mit 1,1 nm und gibt Aufschluss über die Dicke der Polymerschicht.

5.2.2. Dielektrophoretische Abscheidung

Krupke und Mitarbeiter haben gezeigt, dass über Dielektrophorese Kohlenstoffnanoröhren großflächig zwischen Elektroden durch elektrische Felder ausgerichtet werden können [152]. Aufgrund der hohen Polarisierbarkeit der Röhren gegenüber dem Umgebungsmedium ändert sich das elektrische Feld um die erste zwischen den Doppelelektroden abgeschiedene Röhre so, dass keine weitere Röhre die Position belegt. In Abb. 5.1 a) ist schematisch der dielektrophoretische Aufbau dargestellt. Für einen SWNT-MOSFET werden zunächst über Elektronenlithografie 50 nm hohe Pd-Elektroden (Quelle und Senke) auf das als FET-Gate fungierende Si/SiO₂-Substrat geschrieben, wobei vor dem Aufdampfen von Pd zur Haftung auf dem Substrat eine 10 nm dicke Ti-Schicht aufgedampft wird. Die Abstände zwischen Quelle und Senke betragen 500 nm, da dies der durchschnittlichen Röhrenlänge entspricht. Zur Abscheidung der SWNTs wird nun die (9,7)-Dispersion aufgegeben und eine Wechselspannung V_{AC} angelegt. Abb. 5.1 b) zeigt das Layout der Probe, auf dem hundert SWNT-Transistoren Platz finden. Auf diese Weise können bis zu eine Million MOSFETs

pro cm^2 hergestellt werden. Bei geeigneten Prozessparametern erfolgt gezielt und sehr effizient die Abscheidung von ausschließlich metallischen Röhren. Für den Transistorbau sind jedoch die halbleitenden Röhren relevant, die, unter anderen Bedingungen, nach diesem Verfahren nur gemeinsam mit den metallischen Röhren abgeschieden werden. Aufgrund des geringen Anteils in der Dispersion ist dies allerdings nur auf wenigen Transistorplätzen der Fall, wie das SEM-Bild (aufgenommen mit einem Leo 1530 [Zeiss]) in Abb. 5.1 c) deutlich zeigt. Hier liegen bei zehn Doppelektroden sechs halbleitende Röhren und nur eine metallische Röhre vor. Zur Abscheidung wurde eine Wechselfspannung von $2 \text{ V}/\mu\text{m}$ mit 300 kHz Frequenz angelegt. Abb. 5.1 c) zeigt rechts und links jeweils die Vergrößerung einer Doppelektrode mit halbleitender und metallischer SWNT. Anhand des elektronischen Kontrasts und der damit verbundenen Helligkeit der Senke kann auf einen Blick gesehen werden, ob eine halbleitende Röhre (nicht leitend verbunden und damit dunkel) oder eine metallische Röhre (leitend verbunden und damit hell) abgeschieden wurde.

5.3. Charakterisierung der Transistoren

Abb. 5.2 b) zeigt eine typische Photolumineszenz-Konturkarte einer (9,7)-Transistor-SWNT, die am NIR-PL-Mikroskop aus Abschn. 3.1 unter Verwendung des Olympus-100x-Objektivs und einer $400 \mu\text{m}$ -Faser gemessen wurde. Eine Veränderung der Signatur der (9,7)-Röhre beim Übergang von der POF/Toluol-Dispersion zu der auf der Oberfläche zwischen den Elektroden auf dem Si/SiO₂-Substrat liegenden POF-umwickelten Röhre ist offensichtlich. Zwar ändert sich die Lage des Peaks von $(E_{11}, E_{22}) = (1350 \text{ nm}, 800 \text{ nm})$ in Lösung zu $(1347 \text{ nm}, 801 \text{ nm})$ auf dem Substrat nur sehr schwach, was darauf hinweist, dass die Polymerschicht der die Röhrenumgebung dominierende Faktor ist und sie sehr effizient vom Substrat abschirmt. Deutlich zu sehen ist jedoch der verstärkte DE_2 -Peak. An der Probe wurde eine Reihe mit zehn Transistorplätzen vermessen, deren PL-Konturkarten in Abb. 5.3 dargestellt sind. E_{11} und DE_2 -Peaks wurden dann über eine Gaußanpassung analysiert. Abb. 5.2 c) zeigt für die sieben intensivsten der zehn (9,7)-Röhren das jeweilige $I(E_{11})/I(DE_2)$ -Verhältnis, welches zu $0,18 \pm 0,02$ bestimmt wurde und damit um ein Fünffaches höher liegt als dasjenige in Lösung (0,04).

Hier stellt sich nun die Frage, woher diese erhöhte Intensität für den dunklen Exzitonenzustand herrührt. Wie bereits aus dem Grundlagenkapitel bekannt, wird die Sichtbarkeit dieses dunklen Zustands auf Defekte in der Röhre zurückgeführt. Diese Defekte können

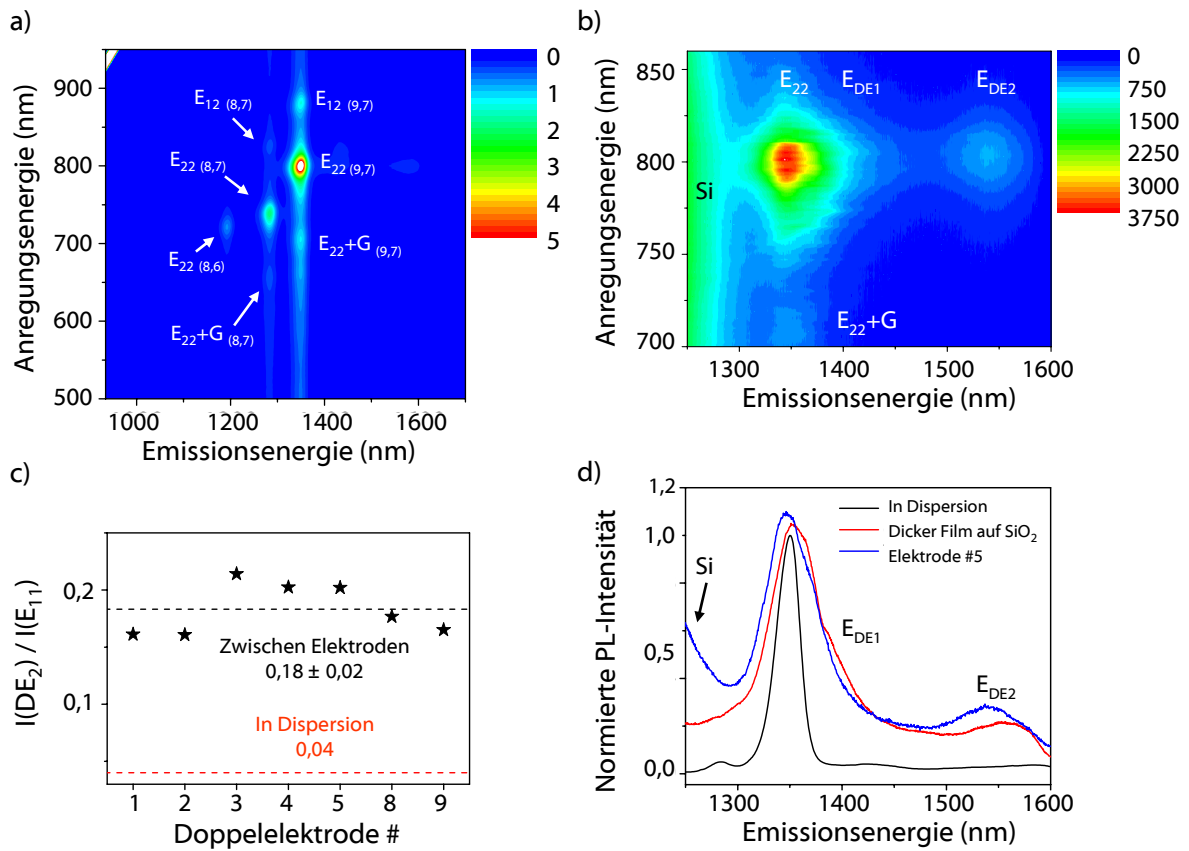


Abbildung 5.2.: a) PL-Konturkarte der zu 85 % mit (9,7)-SWNTs angereicherten Dispersion. Neben den (9,7)-Signalen sind auch Beiträge der (8,6) und (8,7) mit 1 % und 14 % zu sehen. b) Beispiel einer PL-Konturkarte einer (9,7)-SWNT zwischen den Elektroden. Ihre PL-Emission weist gegenüber der Dispersion stark erhöhte DE-Peaks auf. c) Darstellung der Verhältnisse I_{DE}/I_{E11} von 7 Transistoren (schwarze Sterne), sowie des Werts der Dispersion (rot gestrichelte Linie). d) Schnitt durch die Konturkarten einer Dispersion (schwarz), eines dicken (9,7)-Films auf SiO_2 (rot), sowie der Transistorröhre aus b) bei $\lambda_{exc} = 800$ nm.

durch eine Wechselwirkung der Röhrendenden mit den Elektroden, durch die Wechselwirkungen mit den auf dem Si/SiO_2 -Substrat vorhandenen OH-Gruppen, durch die abscheidungsbedingte Krümmung der Röhren und durch die Konfiguration des Polymers auf dem Substrat entstehen. Es wurde daher ein Kontrollexperiment durchgeführt, um herauszufinden, welche Rolle die Elektroden in diesem Fall spielen. Dazu wurde ein dünner Film der (9,7)-Dispersion auf einem unstrukturierten Si/SiO_2 -Substrat hergestellt, der eingetrocknet wurde. Ein Schnitt durch die PL-Konturkarte entlang der Anregungswellenlänge $\lambda = 800$ nm ist in Abb. 5.2 d) mit roter Linie im Vergleich mit den Messungen auf dem Transistor (blau) und den Messungen an der Dispersion (schwarz) dargestellt. Eine veränderte Umge-

bung vom dünnen Film zu den Elektroden-SWNTs lässt sich hier anhand der Verschiebung der Übergangsenergien von 5 meV erkennen, von $E_{11} = 1355$ nm auf $E_{11} = 1347$ nm, wobei die Elektroden-SWNT damit genau den E_{11} -Wert der Dispersion innehat. Der DE_2 schiebt ebenfalls um 5 meV von 1552 nm zu 1542 nm. Die beiden Spektren haben jedoch, was die dunklen Exzitonenpeaks betrifft, Gemeinsamkeiten: der DE_2 -Peak und auch die vom DE_1 -Peak herrührende Schulter sind beim dünnen Film und der Transistor-SWNT im Gegensatz zu dem Signal in Lösung ähnlich stark ausgeprägt. Vergleichbar sind auch ihre Linienbreiten von E_{11} und DE_2 mit ~ 50 meV, wohingegen der E_{11} -Übergang in Lösung mit einer Breite von ~ 15 meV deutlich schmaler und das Verhältnis $I(E_{11})/I(DE_2)$ deutlich kleiner ausfällt. Offenbar haben die Änderungen im Emissionsverhalten ihren Ursprung also nicht in der Wechselwirkung mit den Pd-Elektroden, sondern in der Wechselwirkung von Röhre und Polymer mit dem Substrat.

Um diese Vermutung zu untermauern wurden die drei Systeme Lösung, Transistor-SWNT und dünner SWNT-Film auch mithilfe der Raman-Spektroskopie untersucht, wobei für die Untersuchung der Dispersion und des dünnen Films das Ramanspektrometer von Kaiser Optical Systems mit einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 785$ nm verwendet wurde, weil hier Ensemblemessungen durchgeführt werden können. Da die Untersuchung der Transistor-SWNTs nur in Form von Einzelrohrmessungen möglich ist, wurde das WiTec-Raman-Mikroskop aus Abschn. 4.1 in seiner kommerziellen Form mit dem Nikon-100x-Objektiv bei einer Wellenlänge von $\lambda = 632,8$ nm eingesetzt, obwohl diese Wellenlänge für die RRS der (9,7) mit einer $E_{22} = 800$ nm nicht sehr gut geeignet ist. So befindet sich die *RBM* der (9,7)-SWNT nicht mehr im Resonanzfenster, *D*- und *G*-Mode können allerdings noch resonant angeregt werden. In Abb. 5.4 a) sind zunächst sieben an Transistor-SWNTs gemessene Raman-Spektren dargestellt, wobei alle eine deutliche *D*-Mode zeigen. Abb. 5.4 b) stellt nun vergleichend die Raman-Spektren der beiden Referenzsysteme gegenüber, wobei auch hier die Spektren von SWNT-Film und Transistor-SWNT einen hohen *D*-Peak aufweisen, während die Lösung dieses Charakteristikum nicht zeigt. Auf der einen Seite wird also die Vermutung erhärtet, dass die Interaktion zwischen Röhre, Polymer und Substrat der Grund für die Veränderung der optischen Eigenschaften von der Dispersion zur Einzelröhre im Transistor ist und nicht ein Grenzflächeneffekt durch die Röhrenenden in Interaktion mit den Pd-Elektroden. Auf der anderen Seite unterstreichen diese Beobachtungen darüber hinaus die mittlerweile weitgehend akzeptierte Lehrmeinung, dass die Sichtbarmachung des dunklen Exzitonenzustands mit einem defektinduzierten Exziton-Phonon-Streuprozess durch ein Phonon mit $q = k$ verbunden ist. Ähnlich hohe *D*-Moden-

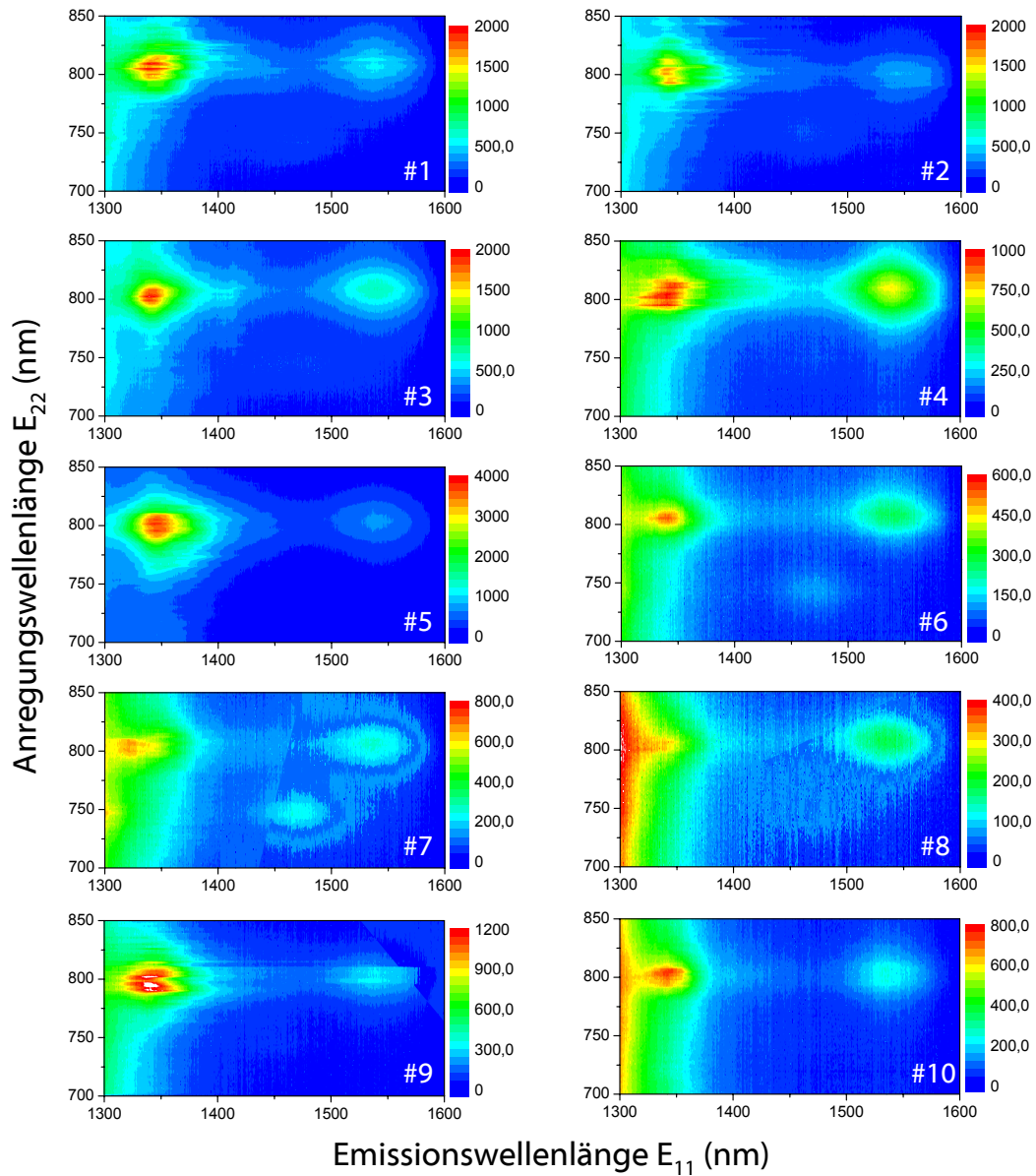


Abbildung 5.3.: Photolumineszenzkonturkarten von SWNTs an zehn nebeneinander liegenden Doppelelektroden. Die SWNTs wurden aus einer (9,7)-angereicherten SWNT-POF-Lösung in Toluol hergestellt. Acht der Transistoren zeigen ausschließlich eine Emission der (9,7)-Röhre, zwei der Transistoren zeigen, dass neben der (9,7)-Röhre auch eine (8,7)-Röhre abgeschieden wurde.

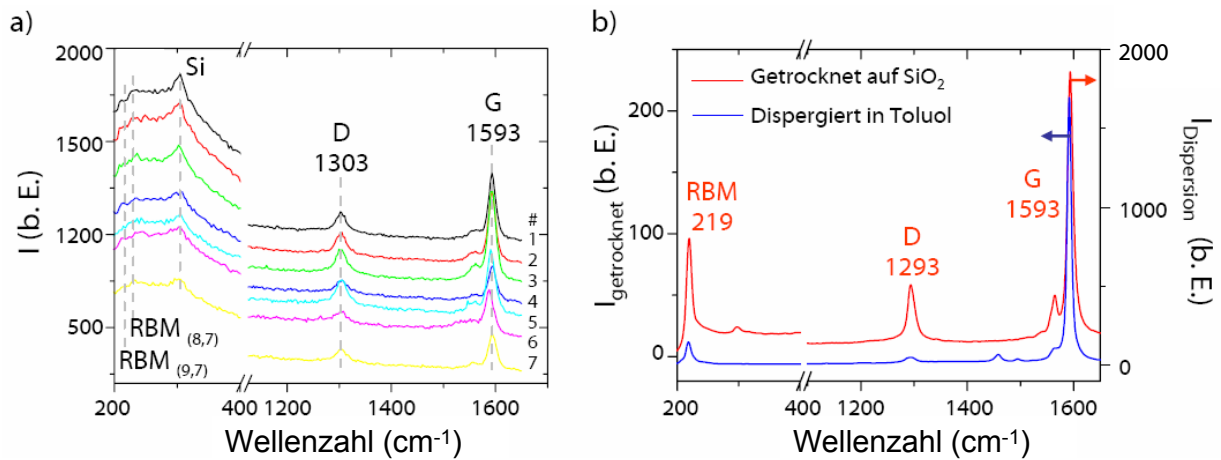


Abbildung 5.4.: a) Ramanspektren der (9,7)-SWNTs von sieben verschiedenen Elektroden bei einer Anregung von $\lambda_{exc} = 632,8$ nm, wobei λ_{exc} zwar innerhalb des Resonanzfensters für die *D*- und *G*-Mode liegt, jedoch nicht mehr innerhalb desjenigen der *RBM*. b) Ramanspektren der (9,7)-SWNT-Dispersion (blau) und derselben Dispersion getrocknet nach dem Auftropfen auf ein Si/SiO₂-Substrat (rot) bei einer Anregung von $\lambda_{exc} = 632,8$ nm. Es ist deutlich erkennbar, dass die SWNTs nach der Trocknung ein höheres Verhältnis der *D*- zur *G*-Mode aufweisen. Die *RBM* liegt hier im Resonanzfenster. Es sind auch Beiträge der (8,6)-Röhre zu sehen.

Intensitäten wurden in der Krupke Gruppe auch auf analog hergestellten (7,5)-SWNT-Transistoren gemessen [183]. Korrelierte Raman- und PL-Messungen an denselben Röhren wurden jedoch für diese Proben nicht durchgeführt. Wir werden im Abschn. 5.5 nochmals darauf zurückkommen.

Typische Strom-Spannungskennlinien der (9,7)-SWNT-Transistoren sind in Abb. 5.5 a) dargestellt und zeigen, dass Lochleitung stattfindet. Der E-Zustand liegt gewöhnlich bei einer Spannung von 1 V zwischen Senke und Quelle bei 5 nA, was einem Widerstand von $R \sim 200$ M Ω entspricht und sehr groß ist im Vergleich zu vergleichbaren Transistoren, die mit SWNTs in wässriger Dispersion über Tenside hergestellt wurden (~ 1 M Ω) [185]. Auch das Ein/Aus-Verhältnis ist ihnen gegenüber stark reduziert, nämlich von 10^6 auf $10^3 - 10^4$. Dieses Verhalten wird darauf zurückgeführt, dass die Polymerschicht um die Röhre herum den Kontaktwiderstands zwischen den Pd-Elektroden und der Röhre erhöht. Die Verringerung des Kontaktwiderstand konnte am oben genannten Beispiel der über Tenside funktionalisierten Röhren gezeigt werden. Diese zeigten einen sehr hohen Kontaktwiderstand, solange das Tensid um die Röhren noch vorhanden war. Wurde die Probe hingegen bei 200 °C getempert, konnte das Tensid entfernt werden und die Transistoren erreichten die oben erwähnten Werte. Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurde daher ver-

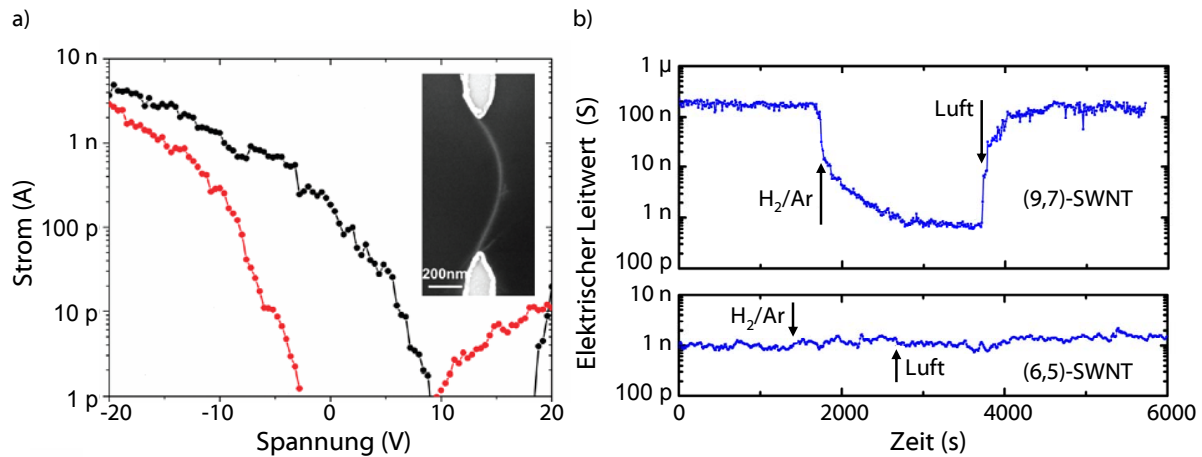


Abbildung 5.5.: a) Transistorkennlinie $I(U)$ zwischen Senke und Quelle und zugehöriges SEM-Bild eines (9,7)-Transistors mit den typischen Eigenschaften der Lochleitung, einem reduzierten Strom im E-Zustand und einer hohen Steigung im Bereich unterhalb der Schwelle. Rot zeigt den Vorwärts-, schwarz den Rückwärtssweep. b) Darstellung von $I(t)$ zwischen Senke und Quelle bei Adsorption und Desorption von H_2 -Molekülen an einer (9,7)-SWNT und darunter einer (6,5)-SWNT bei einem H_2 -Druck von 100 ppm. Nach [22]

sucht, bei höheren Temperaturen von bis zu $800\text{ }^\circ\text{C}$ das Polymer zu entfernen, was ohne Erfolg blieb. Es ist jedoch bislang nicht sinnvoll, auf SWNTs von wässrigen Dispersionen überzugehen, da durch dieses System bislang keine hochkonzentrierte Anreicherung von einzelnen (n, m) -Spezies abgesehen von den (6,4)- und (6,5)-Röhren möglich ist (dabei bis zu 88 % [186]). Diese Röhren sind aufgrund ihres kleinen Durchmessers und ihrer damit verbundenen Röhrenkrümmung reaktiver als die dickeren Spezies und besitzen zudem verhältnismäßig große Bandlücken, was bei Anwendungen wie dem weiter oben erwähnten Wasserstoffsensordazu führt, dass der elektrische Leitwert keine sensorische Empfindlichkeit mehr besitzt. In Abb. 5.5 b) ist die Veränderung des elektrischen Leitwerts im Falle der Adsorption und Desorption von H_2 für eine (9,7)- und eine (6,5)-Röhre, beide POF-umwickelt, aufgetragen. In Zusammenarbeit mit der Gruppe von Marcel Mayor (INT, KIT) wurde daher versucht, ein photospaltbares Fluorenpolymer zu entwickeln, um auf der einen Seite die selektiven Vorteile zu nutzen, es auf der anderen Seite entfernen zu können. Leider wies jedoch das bisher entsprechend synthetisierte photospaltbare Fluorenpolymer keine mit dem POF vergleichbar hohe Selektivität für *Armchair*-nahe (n, m) -SWNTs auf [161]. Eine weitere Möglichkeit, die Leistungsfähigkeit der Transistoren zu erhöhen, ist die Deposition mehrerer Nanoröhren nebeneinander zwischen einem Elektrodenpaar. Dazu muss gewährleistet sein, dass die Nanoröhren zwischen diesem Elektrodenpaar homogen sind,

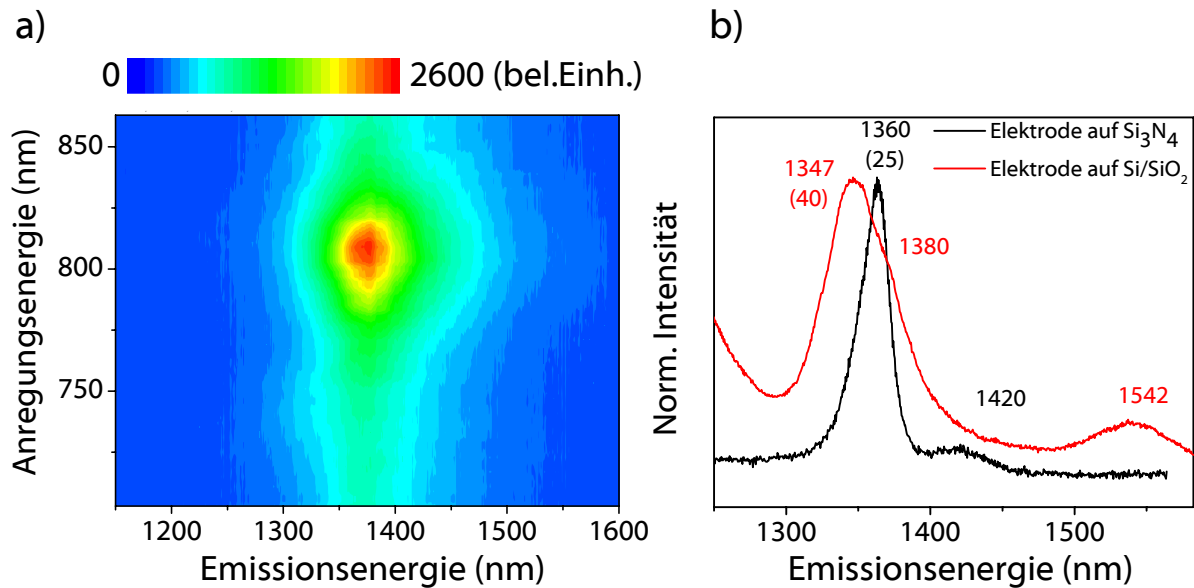


Abbildung 5.6.: a) Darstellung einer typischen PL-Konturkarte einer SWNT auf Si_3N_4 mit $(E_{11}/E_{22}) = (1460/806)$ nm. Es ist kein DE_2 -Peak zu sehen. b) PL-Spektren im Vergleich: PL-Spektrum einer Transistor-SWNT auf einem Si_3N_4 -Substrat bei 806 nm Anregungswellenlänge (schwarz) und PL-Spektrum einer Transistor-SWNT auf einem Si/SiO_2 -Substrat bei 800 nm Anregungswellenlänge (rot). In beiden Fällen ist ein DE_1 -Peak zu erkennen, für die Si/SiO_2 -SWNT jedoch nur als Schulter.

also alle den selben (n, m) -Index besitzen. Dies ist aufgrund der guten Probenqualität der hier benutzen Dispersion der Fall. Entsprechende Transistoren mit 5 bis 10 (9,7)-SWNTs konnten hergestellt werden, die einen höheren E-Zustand von 50 nA für 1V Spannung zwischen Senke und Quelle und damit Ein/Aus-Verhältnisse von 10^4 - 10^5 aufwiesen [183].

5.4. Substrateffekte der (9,7)-SWNTs

Um die Effekte des Si/SiO_2 -Substrats durch seine OH-Gruppen auf Röhre und Polymer zu vermeiden, wurde vom Si/SiO_2 - auf das Si_3N_4 -Substrat übergegangen, die übrigen Parameter hingegen beibehalten. Für Transistoren aus Röhren, die in wässrigem Medium mithilfe von Tensiden angereichert worden waren, lieferte das neue Design sehr zufriedenstellende Ein/Aus-Verhältnisse und eine Grenzfrequenz von bis zu 150 GHz [187]. Entsprechende Transistoren wurden auch mit polymerumwickelten (9,7)-SWNTs hergestellt. Abb. 5.6 a) zeigt eine typische PL-Konturkarte für eine solche Transistor-SWNT, wobei sich die Über-

gangsennergien auf $E_{11} = 1460$ nm und $E_{22} = 806$ nm verschoben. Deutlich zu sehen ist das Fehlen des DE_2 -Peaks. In Abb. 5.6 b) sind die Spektren einer Transistor-SWNT auf Si/SiO₂ bei 800 nm Anregungsenergie und Si₃N₄ bei 806 nm Anregungsenergie einander gegenübergestellt. Hier fällt zunächst auf, dass die Emission der auf dem Si₃N₄-Substrat liegenden Röhre deutlich schmaler (25 nm Halbwertsbreite) ist als diejenige einer Röhre auf Si/SiO₂ (40 nm Halbwertsbreite). Darüberhinaus verschwindet der DE_1 -Peak auf der Si/SiO₂-Röhre als Schulter im Hauptemissionspeak, während der DE_1 -Peak der Si₃N₄-Röhre deutlich aufzulösen ist.

Die niedrigen Werte des Ein-Stroms der Transistoren ließen allerdings die Vermutung aufkommen, dass sich die Polymerschicht um die SWNT herum im Laufe des Alterungsprozesses der Dispersion vergrößert hat und dass aus diesem Grund die Polymerschicht die SWNT sowohl vom Einfluss des Substrats auf seine optischen Eigenschaften, als auch von der am Gate anliegenden Spannung abschirmt. Frische (9,7)-Proben konnten aufgrund der veränderten Produktqualität des POF-Polymers von Sigma-Aldrich jedoch leider bislang nicht mehr hergestellt werden.

5.5. Korrelation von Raman- D -Peak und PL- DE -Peak

Durch die Entwicklung des korrelierten Raman- und NIR-PL-Mikroskopaufbaus aus Abschn. 4.2 sind nun simultane Messungen von Raman- und PL-Spektren möglich, die eine neue Art der Untersuchung der dunklen Exzitonenzustände DE_1 und DE_2 möglich machen. Diese Zustände wurden, wie bereits in Abschn. 2.2.3.2 eingeführt und weiter oben in Abschn. 5.3 nochmals aufgegriffen, mit der Streuung von Exzitonen am für die D -Mode verantwortlichen K -Phonon in Verbindung gebracht [16, 106]. Bisher sind allerdings noch keine Experimente aus der Literatur bekannt, bei denen Informationen aus Raman- und PL-Spektren auf diesen Sachverhalt hin miteinander verknüpft wurden. Im folgenden Abschnitt werden solche Messungen an polymerumwickelten (9,7)-SWNTs auf Si₃N₄ gezeigt. Mit seiner Anregungswellenlänge von 785 nm ist das Raman-NIR-PL-Mikroskop für die Charakterisierung sowohl der PL- als auch der Ramanspektren der (9,7)-Röhre bestens geeignet.

Um einen größeren Datensatz zur Korrelation zu erhalten, wurden Experimente an einem dicken Film von (9,7)-SWNTs durchgeführt. Dazu wurde die (9,7)-Lösung auf Si₃N₄

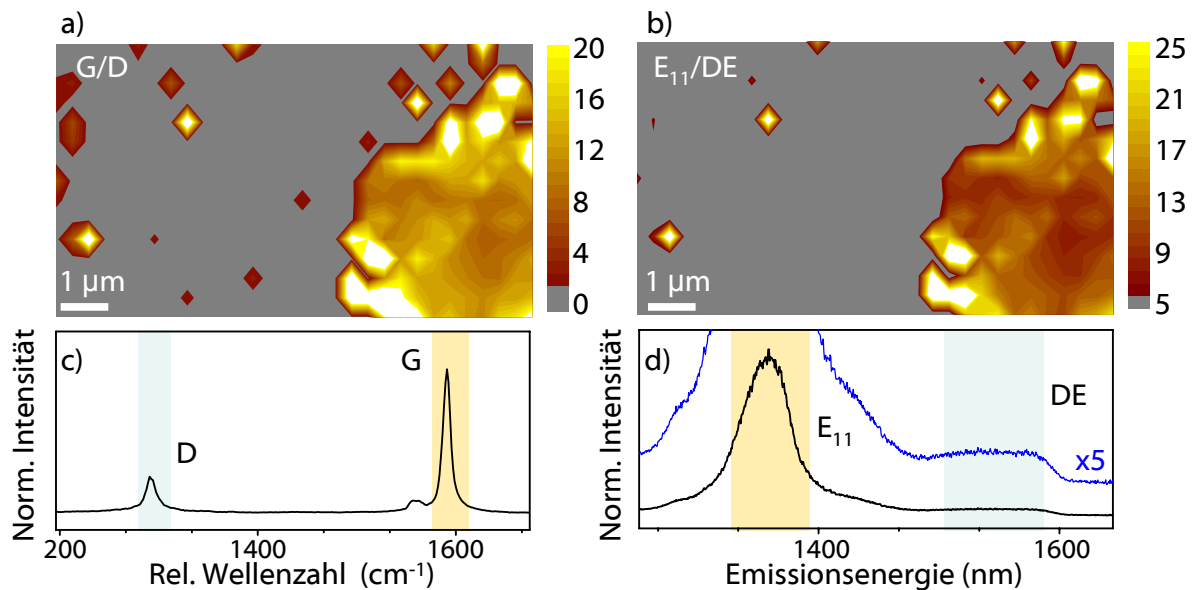


Abbildung 5.7.: $10 \times 5 \mu\text{m}^2$ -Images (30×15 Pixel) an einem Film von (9,7)-SWNTs auf Si_3N_4 , aufgenommen am kombinierten Raman- und NIR-PL-Mikroskop mit der Anregungswellenlänge $\lambda = 785 \text{ nm}$ und 1 sec Messdauer. a) Raman-Image dargestellt als Verhältnis von G - zu D -Peak. b) Korrespondierendes PL-Image dargestellt als Verhältnis von E_{11} - zu DE -Peak. c) Repräsentatives Raman-Spektrum im höherfrequenten Bereich mit den Peaks G (orange) und D (blau). d) Repräsentatives PL-Spektrum mit den Peaks E_{11} (orange) und DE (blau).

aufgetropft und eintrocknen gelassen. Im Randbereich des Tropfens wurde ein $30 \times 15 \mu\text{m}^2$ -Raman-PL-Image aufgenommen, sodass ein Teil des Images den (9,7)-SWNT-Film und ein weiterer Teil das reine Substrat als Referenz abbildet. Durch die Dicke des Films wurde davon ausgegangen, dass das Substrat keine Wechselwirkung mehr mit der Röhre eingeht. Bei der schnellen Trocknung durch das Verdampfen des Toluols werden jedoch viele Röhren im Film eine Verspannung erfahren, was Defekt-Peaks hervorrufen kann. Die 450 Raman-Spektren wurden über den Bereich der G -Mode und den Bereich der D -Mode integriert, die im Raman-Spektrum Abb. 5.7 c) orange und blau markiert sind. Die Integrationswerte der G -Mode wurden dann durch die der D -Mode geteilt und die resultierenden Werte als G/D -Image ausgegeben, das in 5.7 a) zu sehen ist. Dabei wurde ein Intensitätsschwellenwert für die Peaks festgelegt, unterhalb von dem die Pixel verworfen werden und den Pixeln der Wert Null zugewiesen wird. Diese Pixel (67% aller Bildpixel) sind im Bild grau dargestellt und repräsentieren den Bereich außerhalb des (9,7)-SWNT-Tropfens. Analog wurde mit den PL-Spektren verfahren. Hier wurde über den E_{11} -Bereich und den DE_2 -Peak integriert, die im PL-Spektrum in 5.7 d) orange und blau unterlegt sind. Das entsprechende

E_{11}/DE_2 -Image ist in b) gezeigt. Die Korrelation zwischen beiden Verhältnissen ist deutlich zu sehen. Es muss an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, dass hier in jedem Pixel mehrere SWNTs vorliegen, da wir einen dicken Film betrachtet haben. Die Ergebnisse haben jedoch einen statistischen Wert und zeigen deutlich den Zusammenhang zwischen E_{11} - und DE_2 -Peak. Um andere Effekte wie eine Verschiebung des E_{11} -Peaks auszuschließen, wurde in allen Spektren das Maximum über einen Gauß-Fit bestimmt. Der Wert ist im gesamten Film mit $0,914 \pm 0,023$ eV stabil. Dies gilt auch für die Halbwertsbreite (*Full Width at Half Maximum*, FWHM) mit $FWHM = 22,5 \pm 1,4$ meV. Physikalisch gesprochen sehen wir eine Vergrößerung des niederenergetischeren dunklen Exziton-Zustands relativ zum Hauptemissionspeak E_{11} bei einer Vergrößerung der D -Mode relativ zur G -Mode. Diese wiederum findet Verwendung als Indikator für die Defektkonzentration von graphitischen Materialien. Mit dieser Untersuchung kann also der Zusammenhang zwischen DE -Peak und Defekten in SWNTs direkt gezeigt werden.

5.6. Zusammenfassung der Resultate

Im vergangenen Kapitel wurde gezeigt, dass sich mit einer (9,7)-angereicherten SWNT-Dispersion über dielektrophoretische Abscheidung zwischen zwei Elektroden auf den Substraten Si/SiO₂ oder Si₃N₄ Transistoren herstellen lassen. Diese Transistoren können als Wasserstoffsensoren verwendet werden, was aufgrund ihrer Krümmung und großen Bandlücke nicht für entsprechend hergestellte (7,5)-SWNT-Transistoren gilt. Die so hergestellten Transistoren lieferten zwar eine zufriedenstellende Homogenität aufgrund der hohen Anreicherung einzelner (n, m) s, doch birgt die Herstellung der Dispersion durch die dadurch zum Einsatz kommenden Fluorenpolymere Schwierigkeiten, weil das Polymer nicht mehr entfernt werden kann. Dies führt zu im Vergleich zu nackten Röhren höheren Kontaktpotentialen zwischen Pd-Elektrode und SWNT, was in niedrigen Einschaltströmen resultiert und damit das Ein/Aus-Verhältnis um den Faktor 100 gegenüber vergleichbaren Bauteilen aus Tensid-funktionalisierten SWNTs abschwächt.

Photolumineszenz- und Ramanmessungen lieferten die zur Aufklärung der Problematik nötigen Informationen und machten es damit möglich, die bisherigen Probleme gezielt anzugehen. Die (9,7)-angereicherten Proben eigneten sich darüber hinaus zur Untersuchung der Korrelation des DE -Peaks im PL-Spektrum und des D -Peaks im Raman-Spektrum. Es konnte gezeigt werden, dass bei einem höheren G/D -Verhältnis auch ein höheres E_{11}/DE -

Verhältnis beobachtet wird und somit die Sichtbarmachung der DE -Zustände über Defekte ermöglicht wird. Dies wurde bislang in der Literatur noch nicht auf diese Weise untersucht, jedoch aus PL-Daten abgeleitet [16, 106].

Für die Zukunft ist geplant, die Leistungsfähigkeit der Transistoren zu erhöhen und zu optimieren, indem viele Röhren nebeneinander zwischen einem Elektrodenpaar abgeschieden werden. Dies soll zunächst, bis weitere (n, m) -SWNTs anhand der Aufreinigung über reversible Funktionalisierung zugänglich werden, am Beispiel der $(6,5)$ -SWNT demonstriert werden. Eine weitere Möglichkeit ist der Übergang zu herstellungsbedingt scharf durchmesserverteilten SWNT-Rohmaterialien, die Durchmesser größer 1,5 nm besitzen. In diesem Bereich nehmen die Einflüsse des chiralen Winkels auf die Bandstruktur der Röhre ab, sodass möglicherweise für eine gute Transistorcharakteristik keine (n, m) -reine Präparation der Ausgangsdispersion nötig ist. Solche SWNTs können allerdings aufgrund ihrer niedrigen Übergangsenergien nicht mehr über die PL-Spektroskopie charakterisiert werden und damit auch nicht für optosensorische Anwendungen verwendet werden, da die bislang verfügbaren Detektoren wie Si oder InGaAs dort nicht mehr empfindlich sind.

6. Niederenergetische Schwingungen von Kohlenstoffnanoröhren

Im folgenden Kapitel werden die Messungen an Kohlenstoffnanoröhren mithilfe des neu entwickelten niederfrequenten Raman-Mikroskops aus Abschn. 4.1 dargestellt und diskutiert. Das Kapitel beginnt mit Messungen an unbehandelten SWNT-Rohmaterialien, geht dann über zu der Charakterisierung der geordnet und horizontal auf Si/SiO₂ aufgewachsenen CVD-Röhren aus Abschn. 3.2 und schließt mit einer Studie an auf Siliziumdioxidkugeln aufgewachsenen CVD-Röhren ab.

6.1. Raman-Messungen an Volumenproben

Die Raman-Spektroskopie ist neben der Absorptionsspektroskopie die am besten geeignete spektroskopische Methode, um auch unaufgereinigte CNT-Proben zu untersuchen. Da Rohmaterialien gewöhnlich aus riesigen CNT-Bündeln bestehen, sind die Raman-Signale an diesen Proben sehr intensiv. Andererseits überlagern sich hierbei die Signaturen aller anwesenden (n, m) -Spezies. Zum Testen des neuen niederfrequenten Raman-Aufbaus ist ein solches System jedoch zunächst gut geeignet. Für den folgenden Abschnitt wurden HiPco-SWNTs [Unidym, [143]], sowie in diesem Arbeitskreis hergestellte PLV-SWNTs mit NiCo- und NiY-Katalysator [146] verwendet, die jeweils Durchmesser in unterschiedlichen Bereichen aufweisen, wie in Abb. 6.1 an den jeweiligen *RBM*s zu sehen ist. „NiCo1000“ bezeichnet dabei Röhrenmaterial, das bei 1000 °C hergestellt wurde, „NiCo1150“ bei 1150°C hergestelltes Material.

In der Mitte des Spektrums ist für jedes Rohmaterial ein starkes niederfrequentes Signal (*low frequency*, LF) zu sehen. Dies hat ungefähr eine Glockenform mit einem Maximum auf der Rayleigh-Linie, die jedoch aufgrund des Notch-Filters in den Grenzen von -20 bis 10

cm^{-1} stark unterdrückt wird. Es ist zu sehen, dass das LF -Signal für das HiPco-Material länger zum Ausklingen benötigt als es in den anderen drei Röhrenmaterialien der Fall ist. Gemäß der Gleichungen 2.10 bis 2.13 auf S. 24 des Grundlagenkapitels kann dies damit erklärt werden, dass die RM -Moden ω_{RM} , die in diesem Bereich erwartet werden und proportional zu den ω_{RMB} sind, bei kleineren Röhrendurchmessern und damit höheren ω_{RMB} entsprechend höher liegen. Wie in den Spektren zu sehen, weist das HiPco-Rohmaterial in der Tat deutlich höher liegende RBM -Peaks auf. In Abb. 6.1 b) ist der LF -Bereich des Spektrums von HiPco im Detail gezeigt. Auf der Glockenkurve lassen sich Schultern erkennen, deren ungefähre spektrale Werte in Wellenzahlen angegeben sind. Es ist jedoch nicht möglich, die einzelnen Werte genauer zu bestimmen und einander überlagernde Werte aufzulösen. In Tabelle 6.1 sind die intensivsten RBM -Peaks des HiPco-Materials sowie die daraus gemäß [79] errechneten Durchmesser aufgetragen. Anhand der Relationen 2.10 bis 2.13 aus [19] und [72] wurden die dadurch zu erwartenden spektralen Signaturen für die RM - und $LELOM$ -Moden errechnet. Es ist deutlich zu sehen, dass die erwarteten Peaks dicht beieinander liegen und es somit nicht möglich ist, diese Werte im Spektrum in Überlagerung mit der Glockenkurve durch Lorentz-Fits zu extrahieren. Dies gilt auch für die anderen Materialien, deren RBM s sich noch viel stärker überlagern als die des HiPco-Materials. Das Erscheinen dieser strukturlosen LF -Signale beruht sicherlich zum Teil auf der Bündelung der Röhren, da an den einzelnen, mit Gold dekorierten VANTA-SWNTs aus [18] solche LF -Signale nicht beobachtet wurden. Dies lässt sich so verstehen, dass die Bündelung der Röhren und die damit verbundenen Wechselwirkungen zwischen den Röhren zu einer signifikanten Verbreiterung der LF -Signale und damit zu ihrer Überlagerung führen. Ein weiterer Beitrag zu diesem strukturlosen LF -Signal könnte auch die aus Abschn. 2.2.2.5.1 bekannte Librationsmode sein [21]. Die Glockenform wird auch in den Spektren der folgenden Abschnitte zu sehen sein.

6.2. Mikroskopie an ultralangen CVD-SWNTs auf Si/SiO₂

Für die im kommenden Unterkapitel gezeigten Ergebnisse wurden Röhren auf vier gemäß Abschn. 3.2 bei identischen Versuchsbedingungen hergestellten Proben LF1 bis LF4 untersucht. Die Motivation war zunächst, nach den unsortierten, in riesigen Bündeln vorliegenden SWNT-Rohmaterialien Messungen an einzelnen, aufgehängten und unbehandelten SWNTs vorzunehmen. Das Ziel hierbei war es die breiten Untergrundsignale um die

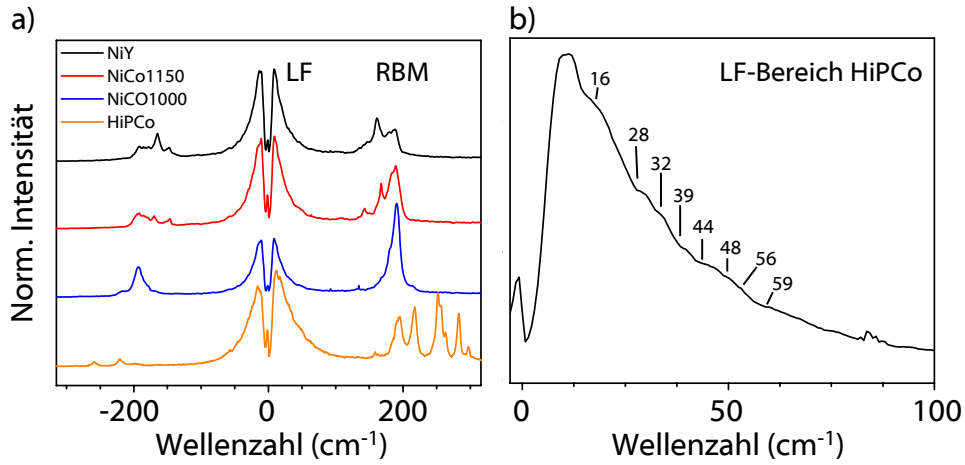


Abbildung 6.1.: a) Raman-Spektren der vier Rohmaterialien NiY, NiCo1000, NiCo1150 und HiPco mit Signalen im *LF*-Bereich und *RBM* mit Anregungswellenlänge, gemessen bei $\lambda = 632,8$ nm, 1 mW Leistung, 1800 g/mm-Gitter und 5 min Messdauer pro Spektrum. b) Fokus auf die *LF*-Region am Beispiel des Rohmaterials HiPco. Die Zahlen bezeichnen spektrale Positionen, an denen eine Schulter auf der Glockenkurve zu sehen ist.

ω_{RBM} (cm^{-1})	d (nm)	ω_{RM}^a (cm^{-1})	ω_{RM}^b (cm^{-1})	ω_{LELOM}^a (cm^{-1})	ω_{LELOM}^b (cm^{-1})
190,7	1,253	25	25	109	125
194,2	1,231	26	26	111	127
216,5	1,104	32	29	124	142
252,2	0,948	44	34	144	165
256,1	0,933	45	34	146	167
261,8	0,913	47	35	150	171
282,2	0,847	55	38	161	184
296,8	0,805	60	40	170	194

Tabelle 6.1.: Tabelle der intensivsten *RBM*-Peaks des HiPco-SWNT-Spektrums aus Abb. 6.1, der daraus errechneten Durchmesser d gemäß $d = 239/RBM$ für gebündelte Röhren aus [79], sowie der erwarteten ω_{RM} und ω_{LELOM} nach a [19] und b [72] (berechnet für Einzelröhren).

Rayleigh-Linie herum als einzelne *LF*-Schwingungen auflösen zu können. Oft wurden jedoch auch hier die im vergangenen Abschnitt gemessenen breiten *LF*-Signale beobachtet. Über Raman-, AFM- und SEM-Messungen stellte sich im Laufe der Studie heraus, dass, entgegen der anfänglichen Vermutung überwiegend Einzelröhren vorliegen zu haben, auf allen drei Proben kleine SWNT-Bündel gemessen wurden. Diese Bündel enthalten gegenüber den Rohmaterialien des vorangegangenen Abschnitts mit einem Durchmesser von 3-8 nm zwar deutlich weniger SWNTs, sodass zum Teil einzelne *RBM*- und *LF*-Signale aufgelöst

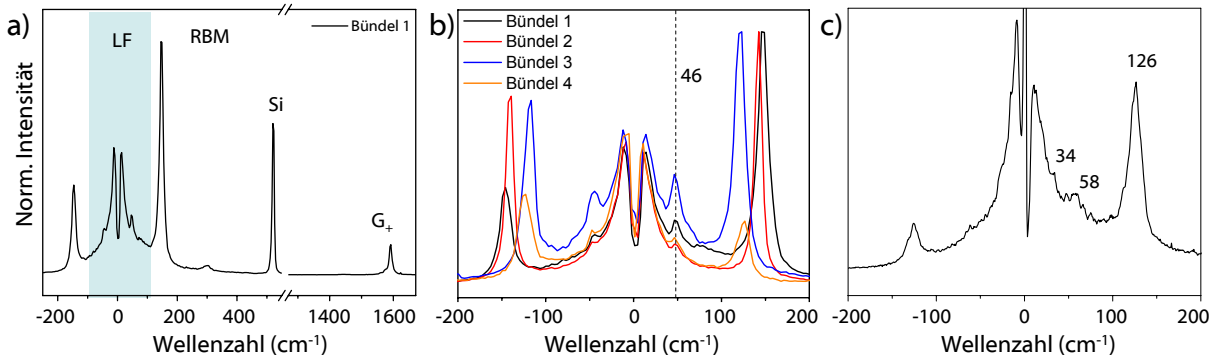


Abbildung 6.2.: a) Raman-Spektrum des niederfrequenten und des G -Moden-Bereichs von Bündel 1. Die RBM -Mode liegt in diesem Beispiel in ihrer Intensität deutlich höher als die G -Mode. b) Raman-Spektren von vier Bündeln, deren RBM -Intensität jeweils höher liegt als die der G -Mode und bei denen nur ein RBM -Peak aufzulösen ist. Es ist jeweils eine intensive LF -Glocke zu sehen, sowie in allen vier Spektren ein Peak bei 46 cm^{-1} . c) Spektrum eines Bündels mit LF -Peaks bei 33 und 58 cm^{-1} . Alle Spektren wurden mit $\lambda = 632,8\text{ nm}$, 1 mW , dem 600 g/mm -Gitter und 40 s Messdauer aufgenommen.

werden können, die Zuordnung dieser Signale ist jedoch schwierig. So kann beispielsweise bei der Kombination eines Peaks bei 126 und 72 cm^{-1} der 72 cm^{-1} -Peak entweder eine RBM -Mode einer Röhre des Durchmessers $d \sim 3,3\text{ nm}$ sein oder aber der LELOM-Peak der Röhre, die der RBM bei 126 cm^{-1} zugeordnet wird. Diese Zuordnung kann im Bündel nicht über den G_- -Peak geprüft werden, da dieser Peak für große Durchmesser steigt und sich mit dem G_+ -Peak zu überlagern beginnt. Für Signale kleiner 60 cm^{-1} kann die Zuordnung zu einer RBM jedoch ausgeschlossen werden: Zum Einen gibt es bislang in der Literatur nur spärliche Indizien von SWNTs mit entsprechend hohen Durchmessern, was andeutet, dass die Darstellung solcher Röhren untypisch und selten sind. Dies untermauern auch theoretische Berechnungen, welche ergaben, dass Röhren mit entsprechenden Durchmessern bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck kollabieren [188]. Zum anderen werden wir in den kommenden Abschnitten sehen, dass Signale in diesem Frequenzbereich nur gepaart mit höherfrequenten RBM s in Erscheinung treten.

Im Folgenden werden nur Signale von aufgehängten Röhren gezeigt, eine Substratwechselwirkung kann daher ausgeschlossen werden. Möglich sind also ausschließlich Wechselwirkungen zwischen den Röhren innerhalb der Bündel.

6.2.1. Das Auftreten von LF -Signalen

Abb. 6.2 a) zeigt das Ramanspektrum von Bündel 1. Im Spektrum sind die typischen Signaturen von Kohlenstoffnanoröhren zu sehen, die in Resonanz mit der Wellenlänge des Anregungslichts liegen. Einerseits im hochfrequenten Bereich die G -Mode, die in diesem Fall nur eine G_+ -Komponente enthält, sowie die RBM im niederfrequenten Bereich. Die D -Mode ist in den Proben der Li-Gruppe stets sehr schwach oder gar nicht gegenüber dem Signal-zu-Rausch-Verhältnis aufzulösen. Neben den typischen SWNT-Peaks sieht man hier auch bei $\sim 520 \text{ cm}^{-1}$ den Silizium-Peak des Substrats, obgleich die Röhre aufgehängt ist. Dies liegt daran, dass der Graben nur $0,5 \mu\text{m}$ tief ist und sich daher noch im Randbereich des z -Fokus des Lasers befindet.

Das hier gezeigte Spektrum zeigt mehrere Besonderheiten. Zum einen sind die RBM -Signale außergewöhnlich stark, deutlich stärker als die Intensität der G -Mode und des Silizium-Substrats. Dies war bei der Messung an LF1 bis LF4 mit insgesamt 185 Bündel-Spektren 12 mal zu sehen und widerspricht theoretischen Berechnungen, wonach die Intensität der G -Mode um 6-mal höher erwartet wird als die Intensität der RBM [189].

Zum anderen zeigt das Spektrum ein sehr intensives LF -Signal, das wie im Beispiel der Rohmaterialien glockenförmig mit der Rayleigh-Linie als Mittelpunkt auftritt und dabei die verbliebene Rayleigh-Linie an Intensität übertrifft. Intensive LF -Signale mit Glockenform wurden in 56 von 185 Fällen beobachtet, wobei die Glockenform in 34 Fällen so intensiv war, dass die übrig gebliebene Rayleigh-Linie unterdrückt wurde, wie beispielhaft in Abb. 6.2 b) an den vier Spektren der Bündel 1 bis 4 gezeigt.

Die 34 glockenförmigen LF -Signale wurden nur dann beobachtet, wenn entweder der G -Moden-Peak (in 22 Fällen) oder der RBM -Moden-Peak (in zwölf Fällen) intensiv gegenüber Silizium- und Rayleigh-Peak waren. In drei weiteren Fällen waren niederfrequente Signale zu sehen, ohne dass eine Glockenform beobachtet wurde. Ein Beispielspektrum ist in Abb. 6.3 dargestellt.

6.2.2. Signal bei 46 cm^{-1}

Schaut man sich die vier Spektren in Abb. 6.2 b) genauer an, lässt sich in jedem dieser Spektren ein niederfrequenter Peak bei ungefähr 46 cm^{-1} ausmachen. Dieser behält immer

dieselbe Position bei, obwohl die *RBM*s der Einzelspektren an jeweils verschiedenen Positionen liegen (147, 142, 119 und 122 cm^{-1} für Bündel 1 bis 4). Alle vier Spektren weisen hier nur einen *RBM*-Peak auf, es wird hier jedoch davon ausgegangen, dass diese Röhren gebündelt vorliegen, da die Anpassungen über Lorentzfunktionen Linienbreiten zwischen 10 und 18 cm^{-1} ergaben. Im Vergleich mit den Linienbreiten der Einzelröhren aus [18], die bei 1-2 cm^{-1} liegen, ist dieser Wert deutlich breiter. Entweder liegen mehrere Röhren mit ähnlichem Durchmesser vor oder es sind weitere Röhren mit von der hier verwendeten Laseranregung $\lambda = 632,8$ nm verschiedenen Übergangsenergien im Bündel vorhanden, was jedoch in Ermangelung einer durchstimmbaren Anregungswellenlänge nicht geprüft werden konnte.

Eine Erklärung für den Peak bei 46 cm^{-1} zu geben ist zu diesem Zeitpunkt schwierig. Es kann ausgeschlossen werden, dass er eine *RBM* einer dickwandigen SWNT mit einem Durchmesser von ca. 5,5 nm ist (siehe oben). Eine plausible Erklärung ist die Librationsmode, die nur in Bündeln existiert und auf der Wechselwirkung von Röhren miteinander beruht. Rechnungen von Sauvajol *et al.* haben gezeigt, dass diese Librationsmode für hexagonal dichtest gepackte (9,9)-SWNTs einen Wert von 49 cm^{-1} annimmt [21]. Dies ist vergleichbar mit den Schermoden zwischen einzelnen Graphenlagen, die je nach Graphenlagenzahl Peaks von 31 bis 43 cm^{-1} zeigen [80] (vgl. Abschn. 2.2.2.5.1). In den meisten anderen *LF*-Signalen war dieser Peak auch bei ausgeprägter *LF*-Glockenform weniger deutlich zu sehen, es konnte jedoch in zehn Fällen eine Schulter in diesem Bereich auf der abklingenden *LF*-Glocke zwischen 36 und 49 cm^{-1} beobachtet werden. Die Abwesenheit des Signals oder die Verminderung seiner Intensität könnte damit erklärt werden, dass nicht alle Bündel auf ganzer Länge eine hexagonal dichteste Packung eingehen, beispielsweise, weil die (n, m) -Verteilung in diesen Bündeln keine gute Voraussetzung zur kommensuraten Stapelung aufweisen. Eine weitere Frage, die in diesem Zusammenhang weitere Aufklärung erfordert, ist die spektrale Positionsbeständigkeit des Peaks, da er trotz unterschiedlicher SWNT-Durchmesser an derselben Stelle bleibt. Es wurden jedoch auch zwei Bündel gemessen, die anstelle des 46 cm^{-1} -Peaks einen Peak bei 33 und einen bei 58 cm^{-1} zeigen, wie in Abb.6.2 c) dargestellt. Um diesen Sachverhalt weiter zu untersuchen, ist es erforderlich, solche Niederfrequenz-Raman-Messungen mit hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) zu verbinden. Nur dann kann die Zusammensetzung und Packungsart eines kleinen Bündels genau bestimmt werden.

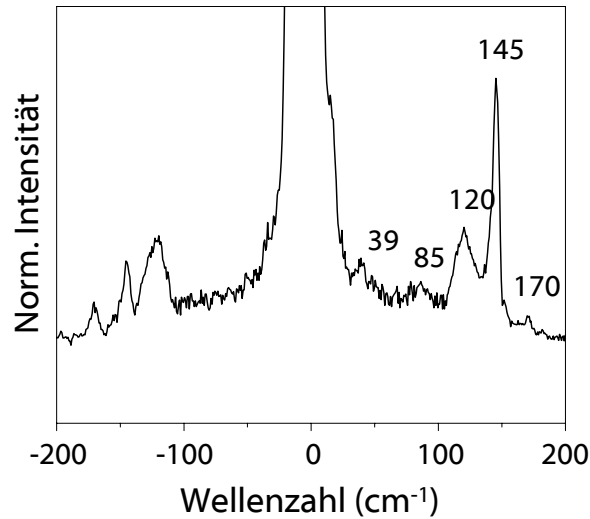


Abbildung 6.3.: Spektrum eines Bündels ohne LF -Hintergrund. Gemessen mit $\lambda = 632,8$ nm, 1 mW, 60 s und 1800 g/mm-Gitter. Zahlen bezeichnen die spektralen Peak-Positionen in cm^{-1} .

6.2.3. Spektren ohne strukturlosen LF -Hintergrund

In Abb. 6.3 a) ist ein Spektrum ohne detektierbaren strukturlosen LF -Untergrund dargestellt. Für a) lassen sich die RBM 145 und 120 cm^{-1} bestimmen, es sind jedoch auch schwache Peaks bei 39 und 82 cm^{-1} zu sehen. Rechnet man gemäß Gleichung 2.10 und 2.12 RM und $LELOM$ aus, so ergeben sich für die am intensivsten streuende SWNT mit der RBM 145 cm^{-1} die theoretischen Werte $RM_{\lambda=3}$ 39 und für $LELOM_{\lambda'=1}$ 83 cm^{-1} . Im Folgenden werden $RM_{\lambda=i}$ mit $RM(i)$ und $LELOM_{\lambda'=i}$ mit $LELOM(i)$ bezeichnet. $RM(2) = 14 \text{ cm}^{-1}$ liegt außerhalb des Detektionsbereichs, da hier schon die Ausläufer der Rayleigh-Linie zu sehen sind. Es lässt sich auch ein schwacher Peak bei 170 cm^{-1} bestimmen, der nahe bei der erwarteten $LELOM(1)$ 166 cm^{-1} liegt. Damit passen die LF -Messwerte gut zu den theoretisch vorhergesagten RM - und $LELOM$ -Peaks aus [19]. Wie bereits in der Einführung erwähnt, wurden die bisher einzigen erfolgreichen experimentellen Raman-Messungen dieser Nanoröhrenmoden an Proben durchgeführt, die durch Deposition von Gold-Nanopartikeln einen SERS-Effekt aufzeigten [18]. Die Detektion dieser Signale mit einem Tripelmonochromatoren wurde erst durch diesen SERS-Effekt möglich gemacht. Das Spektrum in Abb. 6.3 beweist, dass die Untersuchung von RM und $LELOM$ mit dem hiesigen niederfrequenten Raman-Aufbau auch an unbehandelten SWNTs möglich ist, sofern die SWNTs im Bündel untereinander nur schwache Rohr-Rohr-Wechselwirkungen eingehen, oder im Idealfall als Einzelröhre vorliegen.

Weitere Spektren ohne *LF*-Untergrund, die solche deutlich auflösbaren Peaks zeigen, wurden auf diesen vier Proben nicht gefunden. An den in Kapitel 7 im Abschn. 7.2 vorgestellten SWNT-Bündeln konnten jedoch weitere *RM*- und *LELOM*-Zuordnungen durchgeführt werden, nachdem diese mithilfe des AFMs in kleinere Bündel oder Einzelröhren zerlegt wurden.

6.3. Mikroskopie an Bündeln auf Siliziumdioxid-Kugeln

Im folgenden Unterabschnitt werden die Messungen an SWNT-Bündeln auf Siliziumdioxid-Kugeln, die gemäß Abschn. 3.2.2 hergestellt wurden, gezeigt. Proben wurden zunächst mit dem 633 nm-Niederfrequenz-Aufbau, später mit dem 785 nm-Raman-PL-Aufbau untersucht. Die Motivation zur Untersuchung dieses Systems beruhte darauf, dass hier im Vorfeld in einer Ramanstudie der Li-Gruppe in Peking sehr häufig sehr starke *RBM*-Intensitäten gefunden worden waren, ähnlich zu den 12 Beobachtungen auf den Proben LF1 bis LF4 [190]. In der Veröffentlichung wurde damit argumentiert, dass die starke Ausprägung der *RBM* darauf beruht, dass auf dieser Probe besonders scharfe elektronische Übergangsenergien zu finden sind. Eine Erklärung für solche scharfen Übergänge könnte ein SERS-ähnlicher Verstärkungseffekt sein, wobei bei der SERS (*Surface-Enhanced Raman Scattering*, oberflächenverstärkte Raman-Streuung) niederfrequente Raman-Moden besonders stark verstärkt werden.

Im Falle von relativ großen Siliziumdioxid-Partikeln könnte ein solcher Verstärkungseffekt auf die sogenannte „*Whispering Gallery Modes*“ zurückgeführt werden, wobei die Resonanzenergie des Partikels dann abhängig von der Partikelgröße ist. Ausmann *et al.* untersuchten in [191] Siliziumdioxid-Partikel mit 5, 10 und 20 μm Durchmesser. Für 5 μm -Partikel wurden die Resonanzenergien von 455, 572, 693 und 782 nm ermittelt, für 20 μm -Partikel solche von 455, 571, 690 und 783 nm. Es wurde festgestellt, dass für die Energie bei 782 bzw. 783 nm, die für den hiesigen Anregungsbereich interessant ist, die Linienbreite vom größeren zum kleineren Partikel abnimmt und damit der erwartete Verstärkungseffekt zunimmt. Die in dieser Arbeit verwendeten Partikel sind allerdings ein bis zwei Größenordnungen kleiner, mit 100 nm, 300 nm und 450 nm Durchmesser. Die hohe Signalintensität dieser Proben werden an dieser Stelle daher damit erklärt, dass die SWNTs nur punktwise auf den Nanopartikeln aufliegen, größtenteils jedoch aufgehängt vorliegen und somit eine höhere Signalintensität aufweisen. Ein solches Substrat bestehend aus Siliziumdioxid-

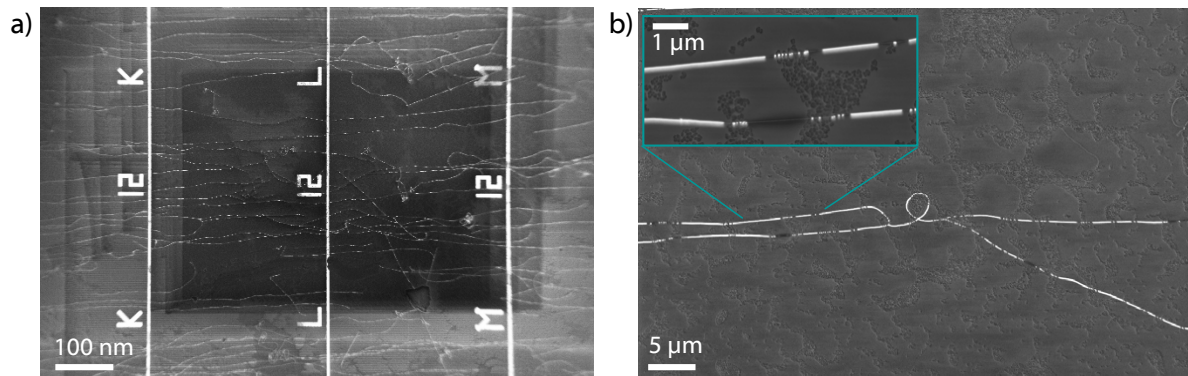


Abbildung 6.4.: a) Übersicht-SEM-Bild mit einigen zu sehenden Bündeln. b) SEM-Bild von Bündel S2 an der Stelle, die in Abb. 6.5 b) als Raman-Bild abgebildet ist. Alle Bilder wurden mit dem SEM 'Ultra Plus' von Zeiss bei 1 kV Beschleunigungsspannung und 3,7 mm Blende aufgenommen.

Kugeln könnte damit auch für die Raman-Charakterisierung anderer Kohlenstoffnanoröhren interessant sein, beispielsweise für SWNTs aus Dispersionen, die auf entsprechenden Substraten abgeschieden werden.

6.3.1. Bilder von geordneten SWNT-Bündeln auf Siliziumdioxid-Kugeln

Gewöhnlich wuchsen die Röhren aufgrund der in Abschn. 3.2.2 erwähnten, durch die Unebenmäßigkeit der Substratoberfläche verursachten Turbulenzen ungeordnet. Im Falle der Probe „Silica100“ mit 100 nm Partikeldurchmesser und einem niedrigen Bedeckungsgrad durch die Partikel war es jedoch möglich, ausgerichtete, lange Röhren aufwachsen zu lassen. In Abb. 6.4 sind am SEM 'Ultra Plus' von Zeiss angenommene SEM-Bilder dieser Probe gezeigt, wobei in a) die Markerstruktur des Layouts mitsamt der Gräben ausgemacht werden kann. Dies ist nur aufgrund der niedrigen Bedeckungsdichte durch die Siliziumdioxid-Kugeln möglich, im Falle von höheren Bedeckungen können Gräben und Marker nicht mehr im SEM aufgelöst werden, selbst wenn sie noch im optischen Mikroskop zu sehen sind. Die Gräben spielen bei dieser Art von Probe keine wesentliche Rolle, sie wurden jedoch, um das Standardlayout verwenden zu können, beibehalten und sind mit Siliziumdioxidpartikeln aufgefüllt. Als weiße, weitgehend horizontale Linien lassen sich die Röhren schon bei geringer Vergrößerung erkennen, was bereits ein Indiz dafür ist, dass es sich um Bündel und nicht um Einzelröhren handelt. Diese Probe ist insofern inter-

essant, weil einerseits durch das mit Siliziumdioxid-Partikeln bedeckte Substrat intensive Röhrensignale gemessen werden können, die in ihrer Intensität vergleichbar mit aufgehängten Röhrensegmenten sind, zum anderen weil durch die gute Ausrichtung der Röhren auf dem Substrat die Zuordnung von Raman-Signalen zu bestimmten Bündeln einfach ist. In Abb. 6.4 b) ist ein typisches Röhrenbündel, das über kleine Siliziumdioxid-Partikel wächst, vergrößert dargestellt, das unter dem niederfrequenten Raman-Mikroskop wiedergefunden wurde und dessen Raman-Daten in Abb. 6.5 c) und d) dargestellt sind. Sowohl in den Raman- also auch in den SEM-Daten können die Siliziumdioxid-Inseln an dieser Stelle auf dem Substrat deutlich gesehen werden. Es gibt jedoch auch Bereiche, die vollständig von den Kugeln bedeckt sind, wie an einem Ausläufer eines solchen Feldes in Abb. 6.5 a) zu sehen ist. Der Intensitätsabfall des Raman-Signals des Röhrenbündels beim Verlassen des Siliziumdioxid-Bereichs in a) wurde auf einen Faktor von 10 bestimmt. Der Vergleich der Bilder in Abb. 6.5 c) unterstützt die Vermutung, dass die Röhrensignale bei dieser Partikelgröße eher aufgrund ihres freihängenden Charakters und nicht aufgrund eines Verstärkungseffekts heller leuchten, da auch an Stellen zwischen den Siliziumdioxid-Partikeln helle Röhrensignale zu sehen sind. Dies wurde an anderen SWNT-Bündeln auf der Probe ebenfalls beobachtet. Fernab vom physikalischen Ursprung dieses Phänomens, sind die SWNT-Proben auf Siliziumdioxid-Kugeln allein aufgrund ihrer flächendeckend hohen Signalintensität sehr interessant für die mikroskopische Untersuchung von Kohlenstoffnanoröhreneigenschaften.

In den Spektren zu den beiden Röhrenbündeln S1 und S2 in Abb. 6.5 c) und f) an, so kann wieder eine *LF*-Glocke festgestellt werden. Dies gilt auch für alle fünf weiteren auf dieser Probe gemessenen Bündel. Das Spektrum in f) ist besonders interessant, da hier scharfe Peaks und auch *LF*-Peaks bei 47, 58 und 81 cm^{-1} zu sehen sind. In Falle des Peaks bei 81 cm^{-1} ist wahrscheinlich, dass dieser der *RBM* einer Röhre von ~ 3 nm Durchmesser zugeordnet werden kann. Für die ersten beiden Peaks, sowie einen ebenfalls schwach zu sehenden Peak bei 103 cm^{-1} und dem schwachen Peak bei 170 cm^{-1} können über die Gleichungen 2.10 bis 2.13 Zuordnungen zu den *RM* und *LELOM* gemacht werden. Die errechneten Werte sind in Tabelle 6.2 zusammengestellt, es ist jedoch zu sehen, dass aufgrund der vielen *RBM*s keine eindeutigen Zuordnungen gemacht werden können. So könnte der Peak bei 58 cm^{-1} ein *RM*-Peak mit $\lambda = 3$ sein, der zur SWNT mit *RBM* bei 154 cm^{-1} gehört, oder ein *RM*(4)-Peak der SWNT mit *RBM* bei 154 cm^{-1} . Die Peaks bei 103 und 170 cm^{-1} könnten den *LELOM* mit $\lambda' = 1$ und 2 zugeordnet werden, allerdings kann in diesem Bereich nicht ausgeschlossen werden, dass es sich hier um *RBM*s von

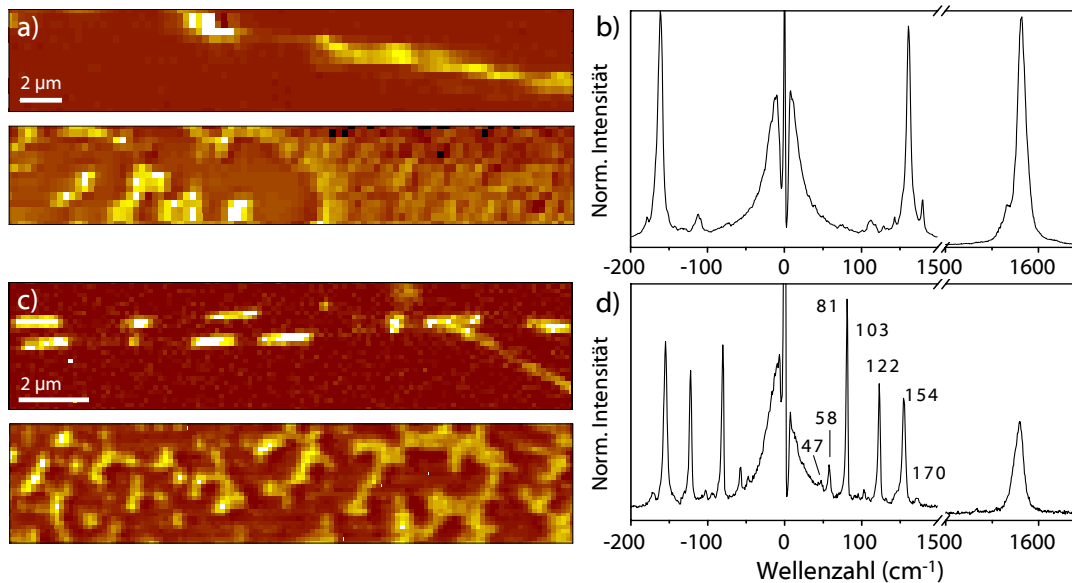


Abbildung 6.5.: a) Raman-Bild von $30 \times 5 \mu\text{m}^2$ (90×15 Pixel) des Bündels S1, integriert über den G -Moden-Bereich (oben) und den Silizium-Peak (unten), bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 632,8$ nm, einer Anregungsleistung von 1 mW und einer Aufnahmedauer von 1 s/Pixel. b) Typisches Raman-Spektrum von S1. Es ist ein breiter, unaufgelöster LF -Beitrag zu sehen. c) Raman-Bild von $40 \times 8 \mu\text{m}^2$ (120×24 Pixel) des Bündels S2, integriert über den G -Moden-Bereich (oben) und den Silizium-Peak (unten), bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 632,8$ nm, einer Anregungsleistung von 1 mW und einer Aufnahmedauer von 1 s/Pixel. d) Typisches Raman-Spektrum von S2. Die Zahlen bezeichnen spektrale Peakpositionen in cm^{-1} .

weiteren im Bündel vorhandenen Röhren handelt. Auch für den Peak bei 47 cm^{-1} bieten sich mehrere Interpretationsmöglichkeiten an. Er kann der $RM(3)$ der Röhre mit RBM bei 122 cm^{-1} zugeordnet werden oder der $LELOM(1)$ der SWNT mit $\omega_{RBM} = 81 \text{ cm}^{-1}$, er könnte sich jedoch auch mit der im vorangegangenen Abschnitt diskutierten Librationsmode überlagern.

In Abb. 6.6 sind die Ergebnisse einer Messung mithilfe des 785 nm-Raman-NIR-PL-Aufbaus zusammengestellt, in der die Signale eindeutiger zu interpretieren sind. Hierbei gelang die simultane Aufnahme von niederfrequenten Raman-Schwingungen und PL-Signalen an einem SWNT-Bündel. Es ist eine scharfe RBM bei 267 cm^{-1} zu sehen, die einer Röhre mit einem Durchmesser von 0,9 nm entspricht. Diese SWNT liegt damit im Detektionsbereich der InGaAs-CCD und kann somit auch dem Emissionspeak bei 1,02 eV (1209 nm) zugeordnet werden. Die starke PL-Intensität spricht dafür, dass das Bündel sehr klein ist und ausschließlich halbleitende SWNTs enthält. Ein zweiter Peak bei 134 cm^{-1} soll vorerst als zweiter RBM -Peak betrachtet werden. In Rot ist eine zehnfache Vergrößerung der LF -

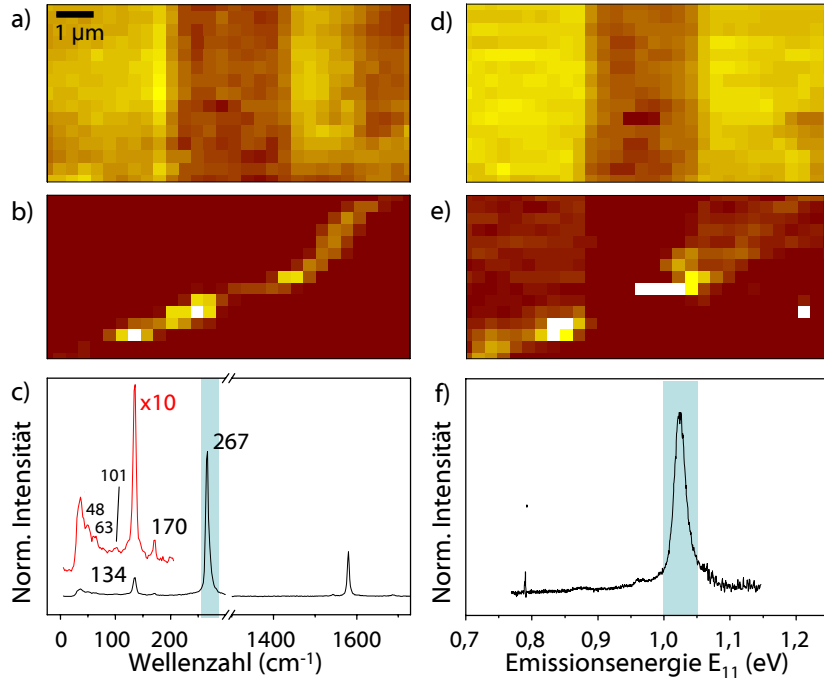


Abbildung 6.6.: a) Raman-Bild von $10 \times 5 \mu\text{m}^2$ (30×15 Pixel) des Bündels S2, integriert über den Silizium-Peak bei 520 cm^{-1} und b) das *RBM*-Signal um 267 cm^{-1} . c) Typisches Raman-Spektrum des Bündels S2 mit blau unterlegtem Integrationsbereich über die intensivste *RBM*. Die Werte im Spektrum bezeichnen die spektralen Peak-Positionen. d) Korrespondierendes NIR-PL-Bild von $10 \times 5 \mu\text{m}^2$ (30×15 Pixel) des Bündels S2, integriert über das PL-Signal von Silizium von 1,05 bis 1,14 eV, sowie e) über das PL-Signal des Bündels S2 bei 1,02 eV (1209 nm). f) Typisches PL-Spektrum von S2 nach Abzug des Silizium-Hintergrunds. Alle Spektren wurden bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 785 \text{ nm}$, einer Anregungsleistung von 1 mW und einer Aufnahmedauer von 1 s/Pixel aufgenommen.

<i>RBM</i> (cm^{-1})	d (nm)	$\omega_{RM(2)}^{a/b}$ (cm^{-1})	$\omega_{RM(3)}^{a/b}$ (cm^{-1})	$\omega_{RM(4)}^{a/b}$ (cm^{-1})	$\omega_{LELOM(1)}^{a/b}$ (cm^{-1})	$\omega_{LELOM(2)}^{a/b}$ (cm^{-1})
S1						
154	1,55	16 / 21	43 / 58	81 / 83	88 / 101	176 / 201
122	1,96	10 / 16	27 / 46	51 / 66	70 / 80	140 / 160
81	2,95	5 / 11	12 / 31	23 / 44	46 / 53	93 / 106
S2						
135	1,78	12 / 18	33 / 50	63 / 73	77 / 88	153 / 175
267	0,90	49 / 36	130 / 101	244 / 145	153 / 175	305 / 349

Tabelle 6.2.: Tabelle der *RBM*-Peaks der SWNT-Bündel S1 und S2, der daraus errechneten Durchmesser d gemäß $d = 239/RBM$ für gebündelte Röhren aus [79], der erwarteten $\omega_{RM(\lambda)}$ mit $\lambda = 2, 3$ und 4, sowie $\omega_{LELOM(\lambda)}$ für $\lambda' = 1$ und 2 nach a [19] und b [72]. Die im Text diskutierten Peaks sind durch Fettdruck hervorgehoben.

Region zu sehen, wobei weitere Peaks bei 48, 63 und 101 cm^{-1} auf dem ausklingenden *LF*-Untergrund des Bündels gut aufgelöst werden können. In Tabelle 6.2 sind die *RM*- und *LELOM*-Werte der SWNTs dargestellt. Der Peak bei 48 cm^{-1} kann hier einer *RM*(2) der Röhre mit 267 cm^{-1} zugeordnet werden. *RM*(3) dieser Röhre liegt bei 130 cm^{-1} und kann somit gegenüber dem *RBM*-Peak bei 135 cm^{-1} nicht aufgelöst werden, die *RM*(4) wiederum liegt mit 244 cm^{-1} im Ausläufer des *RBM*-Peaks. Es ist jedoch auch ein Peak bei 170 cm^{-1} zu sehen, der zwischen den beiden theoretischen *LELOM*-Werten 153 und 175 cm^{-1} liegt. Auch für die Röhre mit einer *RBM* von 130 cm^{-1} kann ein *LF*-Peak gesehen werden. *RM*(2) und *RM*(3) liegen außerhalb des im kombinierten Raman-NIR-PL-Mikroskop zugänglichen Detektionsbereich, die theoretisch für 62 cm^{-1} berechnete *RM*(4) kann bei 63 cm^{-1} gesehen werden. Ein weiterer, allerdings sehr schwacher Peak, lässt sich bei 77 cm^{-1} feststellen, der ihrer *LELOM*(1) zugeordnet werden könnte.

6.4. Zusammenfassung der Resultate

Im vergangenen Abschnitt wurden Messungen an SWNT-Bündeln mithilfe des niederfrequenten Raman-Aufbaus und des kombinierten Raman-NIR-PL-Aufbaus vorgestellt. Es wurden Messungen sowohl an unaufgereinigten Rohmaterialien als auch an ultralangen, aufgehängten CVD-SWNTs durchgeführt. Dabei konnte eine strukturlose, glockenförmige *LF*-Signatur beobachtet werden, deren Zentrum auf der Rayleigh-Linie liegt. Ihr Entstehen wird darauf zurückgeführt, dass sich in den Bündeln mehrere niederfrequente Schwingungen überlagern, die durch die Wechselwirkungen zwischen den Röhren im Bündel verbreitert werden und damit nicht mehr als Einzelpeaks auflösbar sind.

In einigen Fällen konnte ein deutlicher Peak bei 46 cm^{-1} beobachtet werden, der unabhängig davon auftrat, welche *RBM*-Signale im Bündel detektiert wurden. Dieser Peak kann daher nicht mit den durchmesserabhängigen *RM* und *LELOM* erklärt werden. Er wird der für SWNT-Bündel theoretisch vorhergesagten Librationsmode zugeschrieben. In den meisten Fällen tritt dieser Peak als Schulter in der strukturlosen *LF*-Signatur auf. Die unterschiedliche Ausprägung des Peaks wird darauf zurückgeführt, dass die Wechselwirkung zwischen den Röhren nicht in jedem Bündel gleich stark ist, da unterschiedliche chirale Winkel und Durchmesser dazu führen, dass die SWNTs nicht kommensurat aufeinander liegen und keine hexagonal dichteste Packung ausbilden können. Dieser Sachverhalt kann jedoch nicht alleine über die Raman-Spektroskopie aufgeklärt werden, sondern erfordert

eine mit TEM-Messungen kombinierte Raman-Studie.

In einem Beispiel ohne strukturlosen *LF*-Hintergrund konnten *RM* und *LELOM*-Peaks den theoretisch berechneten SWNT-Schwingungen zugeordnet werden, wobei die experimentellen Werte gut mit der Theorie überein stimmen. Damit gelang in dieser Doktorarbeit erstmalig eine erfolgreiche Raman-Messung dieser Moden an unbehandelten SWNTs. In einer zuvor veröffentlichten Studie konnten diese schwachen Moden erst nach Behandlung mit Au-Partikeln unter Ausnutzung des SERS-Effekts sichtbar gemacht werden [18]. Die hiesige Messung wurde durch die Entwicklung der in Kapitel 4.1 vorgestellten Raman-Mikroskope möglich, die eine deutlich höhere Signaltransmission gegenüber den herkömmlichen Raman-Mikroskopen mit niederfrequentem Detektionsbereich besitzen.

Weitere Messungen wurden an SWNT-Bündeln auf Si/SiO₂-Partikeln durchgeführt, die hohe Signalintensitäten aufweisen. Die Proben sind jedoch auch hier größtenteils gebündelt, weswegen sich auch hier die *LF*-Signale überlagerten und somit eine Zuordnung schwierig machen. Es gelang jedoch mithilfe des 785 nm-Raman-NIR-PL-Aufbaus die simultane Aufnahme von *LF*- und *PL*-Spektren einer fluoreszierenden Bündel-SWNT.

Um die *RM* und *LELOM* von Kohlenstoffnanoröhren tiefergehend zu untersuchen bieten sich zwei mögliche Wege an: Zum einen die Entwicklung eines durchstimmbaren Raman-Systems mit hoher Signaltransmission, zum anderen die Herstellung wohldefinierter SWNT-Proben, idealerweise mit Einzelröhren. Eine Alternative zur Herstellung bündelfreier SWNT-Proben ist die mechanische Auftrennung solcher Bündel nach dem Wachstumsprozess. Im kommenden Kapitel werden wir sehen, dass durch die Trennung der Röhrenbündel mithilfe des AFMs in kleinere Bündel weitere *RM*- und *LELOM*-Daten gesammelt werden konnten und es in dieser Doktorarbeit gelang mit den neuentwickelten Raman-Aufbauten selbst *LF*-Schwingungen an SWNTs, die auf einem Si/SiO₂-Substrat liegen, zu messen.

7. PL- und Raman-Messungen an FIB-, SEM- und AFM-manipulierten Röhren

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse zur Manipulation von Kohlenstoffnanoröhren behandelt. Alle Experimente wurden mit den aus Abschn. 3.2.1 bekannten, ultralangen CNT-Proben auf Si/SiO₂ (Zusammenarbeit mit der Li-Gruppe) durchgeführt. Diese Proben eignen sich aufgrund ihrer bis zu Millimeter langen und unbehandelten Röhren besser zur Manipulation als die meist nur 500 nm kurzen und mit Tensid oder Polymeren verunreinigten SWNTs, die über SWNT-Dispersionen und ihre anschließende Abscheidung auf einem Substrat hergestellt werden. Zwar können auch kurze Röhren manipuliert werden, wie beispielsweise in der Publikation von Hertel *et al.* [192] und Jester *et al.* [131] mit dem Rasterkraftmikroskop demonstriert wurde. Doch mit einem maximalen Auflösungsvermögen von 300 nm pro Pixel unter Verwendung eines 100x-Objektivs mit NA = 0,95 können diese Manipulationen nicht spektroskopisch orts aufgelöst werden. Aufgrund des hohen Anteils kleiner SWNT-Bündel und verhältnismäßig großer SWNT-Durchmesser war die Untersuchung dieser Proben über die PL-Spektroskopie allerdings häufig unmöglich, weswegen zur Raman-Spektroskopie übergegangen wurde, da diese auch bei metallischen, gebündelten und dickeren Röhren empfindlich ist (vgl. Abschn. 2.2.2).

Der erste Abschnitt zeigt PL-Messungen an einer über FIB (*Focused Ion Beam*, fokussierter Ionenstrahl) geschnittenen einzelnen SWNT. Im zweiten Abschnitt werden Raman-Messungen von SWNT-Bündeln, die mit dem AFM verformt oder zerrissen wurden, diskutiert. Der letzte Abschnitt dieses Kapitels befasst sich mit der Verformung von SEM-zerschnittenen SWNT-Bündeln zu SWNT-Kreisen mittels AFM und mit der möglichen Anwendung solcher Strukturen zum Studium des Aharonov-Bohm-Effekts in SWNTs.

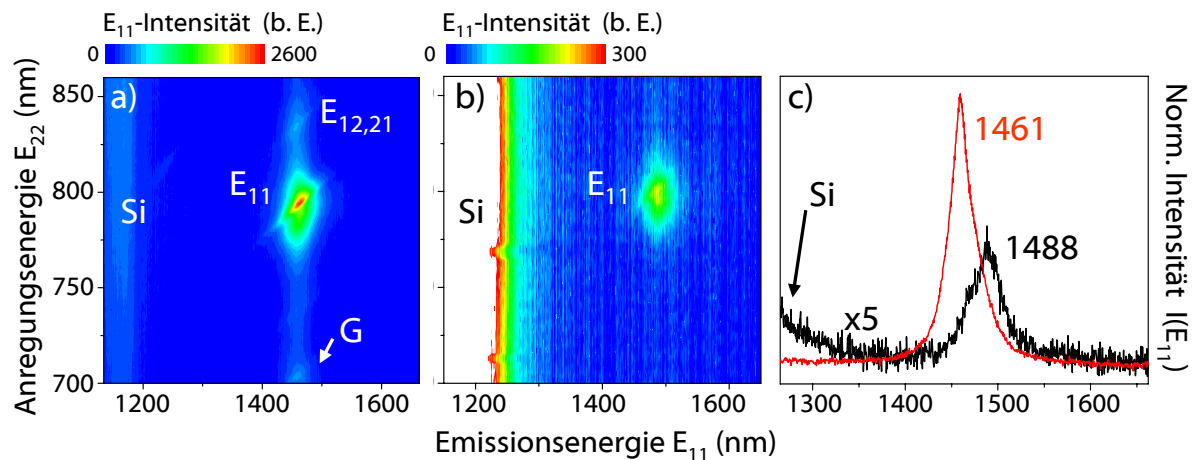


Abbildung 7.1.: a) PL-Konturkarte eines über dem Graben aufgehängten Röhrensegments bei einer Anregungsleistung von 1,2 mW. b) PL-Konturkarte derselben Röhre, die hier auf dem Si/SiO₂-Substrat liegt, bei einer Anregungsleistung von 2,9 mW. c) Schnitt durch die Konturkarten entlang der Anregungswellenlänge bei E_{22} , für das freihängende Segment bei $\lambda = 797$ nm (rot), für das Segment auf dem Substrat bei $\lambda = 803$ nm (schwarz). Das Emissionsmaximum E_{11} verschiebt sich von 1461 nm auf 1488 nm.

7.1. FIB-Schnitte an einer ultralangen einzelnen SWNT

Im Folgenden wird die Studie an einer fluoreszierenden SWNT geschildert, welche in Zusammenarbeit mit Torsten Scherer der Gruppe Kübel, über einen fokussierten Ga⁺-Ionenstrahl zerschnitten wurde und deren Schnittlinie anschließend im AFM und im PL-Spektrometer charakterisiert wurde. Erste PL-Charakterisierungen an manipulierten SWNTs auf Proben der Li-Gruppe konnten im hiesigen Arbeitskreis bereits von O. Kiowski und S.-S. Jester durchgeführt werden, welche Nanoröhren mithilfe einer AFM-Spitze verbogen. Die dabei beobachteten spektralen Verschiebungen im Photolumineszenzspektrum der Nanoröhren wurden auf Biege- und Torsionsbeanspruchung der Röhren zurückgeführt [130, 131].

In Abb. 7.1 sind zwei PL-Konturkarten der Röhre, die später über einen fokussierten Ga⁺-Ionenstrahl geschnitten wurde, dargestellt. Abb. 7.1 a) zeigt die Konturkarte eines aufgehängten Röhrensegments bei einer Anregungsleistung von 1,2 mW. Die PL-Konturkarte derselben Röhre, nun jedoch auf dem Si/SiO₂-Substrat liegend, ist in Abb. 7.1 b) zu sehen und wurde bei einer Anregungsleistung von 2,9 mW aufgenommen. Deutlich zu sehen sind die in Abschn. 2.2.3.4.3 eingeführten Umgebungseffekte: Zum einen die um den Faktor

27 höhere Intensität des aufgehängten Segments, welches in erster Näherung als SWNT ohne Wechselwirkung mit der Umwelt betrachtet werden kann, gegenüber dem Segment, welches mit dem Substrat wechselwirkt. Zum anderen schieben E_{11} - und E_{22} beim Übergang vom freien zum wechselwirkenden Zustand nach Rot. In Abb. c) ist der Schnitt durch die Konturkarten entlang der Anregungswellenlänge $\lambda = E_{22}$ dargestellt, wobei E_{22} für das freihängende Segment bei 797 nm, für das Segment auf dem Substrat bei 803 nm liegt. Das Emissionsmaximum E_{11} verschiebt sich von 1461 nm (rot, freitragend) auf 1488 nm (schwarz, auf dem Substrat). Das ist eine Verschiebung von 20 meV für den E_{11} - und 22 meV für den E_{22} -Übergang. Diese Werte sind in Übereinstimmung mit Messungen von Kiowski *et al.* an analog hergestellten und gemessenen Proben [130].

Abb. 7.2 zeigt oben links ein $2 \times 30 \mu\text{m}^2$ -PL-Bild (6×90 Pixel) der FIB-geschnittenen SWNT bei der Anregungswelle $\lambda = 798$ nm nach der Integration über einen Wellenlängenbereich von 1450-1480 nm. Die Röhre liegt entlang der x -Richtung. Sie wurde auf der Höhe $x = 4,2 \mu\text{m}$ mit einem fokussierten Ga^+ -Strahl geschnitten. Die blauen Punkte im Bild markieren (x,y) -Positionen, an denen eine PL-Konturkarte entlang der Röhre aufgenommen wurde. Die aus den PL-Konturkarten mittels Gauss-Anpassungen extrahierten E_{11} und E_{22} -Energien sind unterhalb des PL-Bildes als Funktion von x , also der zur PL-Konturkarte korrespondierenden Position x , aufgetragen. Das PL-Bild zeigt sowohl ein langes Röhrensegment auf dem Substrat, als auch einen aufgehängten Röhrenteil, der durch seine Intensität gegenüber dem auf dem Substrat liegenden Segment deutlich als solcher zu identifizieren ist ($x = 22,5$ bis $27 \mu\text{m}$). Sieht man sich die zugehörigen Übergangsennergien an, erkennt man die aus Abb. 7.1 bekannte Verschiebung der Energien beim Übergang vom Substrat- zum freihängenden Segment (durch grüne Pfeile markiert). Werden die Energie-Werte der einzelnen Substrat-Konturkarten über die gesamten gemessenen $50 \mu\text{m}$ verglichen, so fällt auf, dass sie nahezu konstant sind. In diesem Bereich findet offensichtlich kein (n, m) -Wechsel statt und es sind auch keine lokalen Verspannungen zu detektieren. Die Werte liegen bei $E_{11} = 0,841 \pm 0,002$ eV und $E_{22} = 1,550 \pm 0,002$ eV. Links in den E_{ii} -Graphen sind jedoch zwischen $x = 3$ und $4,5 \mu\text{m}$ über eine Länge von $1,5 \mu\text{m}$ keine PL-Signale zu sehen. Dies ist die FIB-Schnittstelle. Rechts in Abb. 7.2 sind die zugehörigen SEM- und AFM-Bilder der Röhre im Bereich des Schnittpunkts dargestellt. Laut des SEM-Bildes ist der Schnitt allerdings nur ca. 250 nm breit. Das Höhenprofil aus dem AFM-Bild ergibt eine Schnittbreite in derselben Größenordnung von 218 ± 20 nm. Wie man sieht, wird auch das Substrat bei dieser aggressiven Behandlung mit abgetragen bis zu einer Tiefe von $4,1 \pm 0,8$ nm. Die Photolumineszenz der Röhre ist also an beiden Schnittenden über einen Bereich von ca.

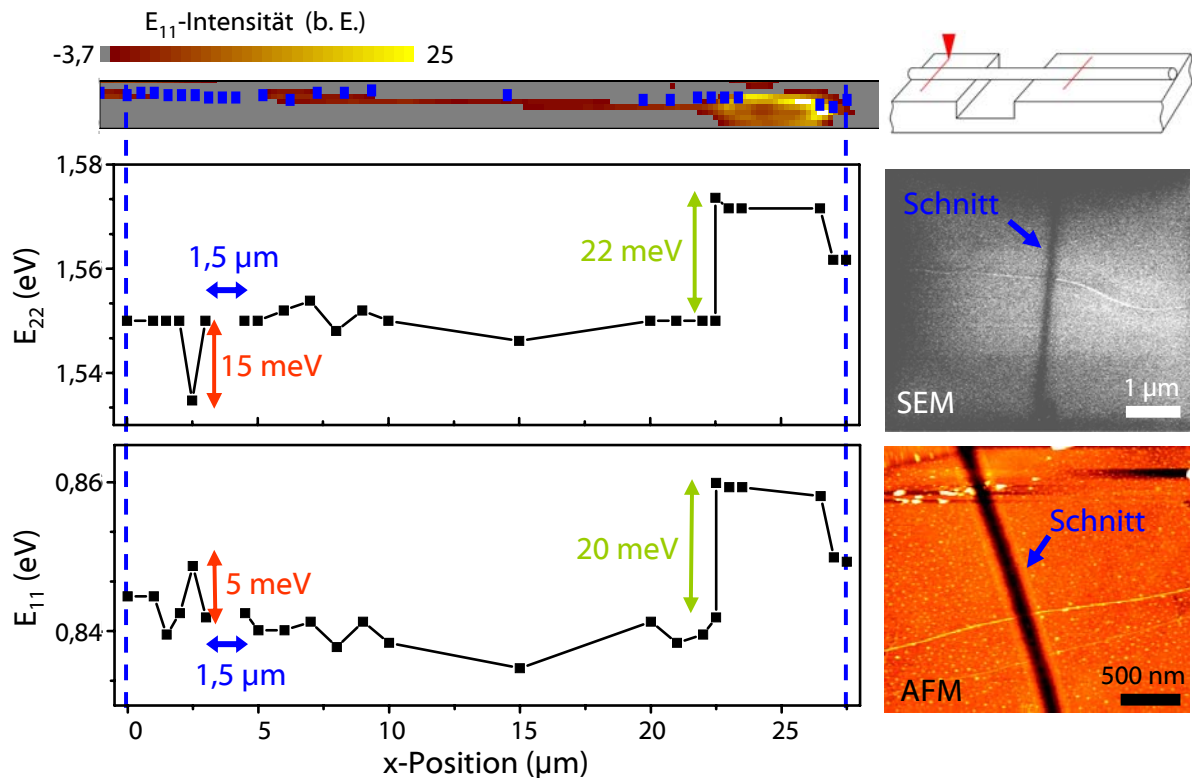


Abbildung 7.2.: Oben Links: $2 \times 30 \mu\text{m}^2$ -Bild (6×90 Pixel) einer FIB-geschnittenen SWNT bei der Anregungswelle $\lambda = 798 \text{ nm}$ und der Integration über $1450\text{-}1480 \text{ nm}$ Emissionsenergie. Die blauen Quadrate markieren xy -Positionen, an denen eine PL-Konturkarte aufgenommen wurde. Unten links: Die aus den PL-Konturkarten extrahierten E_{11} und E_{22} -Energien in eV. Die PL der SWNT wird über einen Bereich von $1,5 \mu\text{m}$ gequench (blaue Doppelpfeile). Oben rechts: Schematische Darstellung eines FIB-Schnitts. Mitte rechts: SEM-Bild der SWNT, aufgenommen im FIB-Mikroskop direkt nach dem Schnitt mit Ga^+ -Ionen. Rechts unten: AFM-Bild der SWNT an derselben Stelle.

600 nm gequench. Das breite Quenchen wird hier darauf zurückgeführt, dass gestreute Ga^+ -Strahlen beim Schnitt zu Defekten in einer breiteren, mit SEM und AFM-Topografie nicht zu bestimmenden Region geführt haben. Solche strukturellen Defekte wurden vermutlich auch im entsprechenden Teil der Röhre verursacht. Nach einem kinetischen Modell von Hertel und Mitarbeitern ist die PL-Quantenausbeute Φ_{PL} von SWNTs proportional zur Defektkonzentration Q gemäß $\Phi_{PL} \approx Q^{-2}D^{-1}$ mit einem Diffusionskoeffizienten D des Exzitons von $\sim 11 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ [109]. Bei einer Erhöhung der Defektdichte Q geht Φ_{PL} damit schnell gegen Null.

Interessant ist auch die bei $x = 2,5 \mu\text{m}$ zu sehende Abweichung von 15 meV gegenüber den

sonst so stabilen E_{11} -Energien und -5 meV gegenüber den E_{22} -Energien (grüne Pfeile in Abb. 7.2). Die Beobachtung, dass E_{11} und E_{22} mit unterschiedlichen Vorzeichen verschoben sind und dieser Effekt 0,5 μm rechts und links davon abgeklungen ist, spricht für das Anliegen einer Spannung an dieser Stelle (vgl. Abschn. 2.2.3.4.4). In [130] wurde nach dem Auslenken und Zerreißen einer Röhre über eine AFM-Spitze nahe des Risses eine vergleichbare Verschiebung der E_{11} - und E_{22} -Übergänge in unterschiedliche Richtungen beobachtet. Eine solche Spannung könnte ebenfalls durch die Ga^+ -Ionenbehandlung verursacht worden sein, da sich diese Stelle sehr nah am Schnitt befindet.

Das Zerschneiden mit dem Ga^+ -Ionenstrahl ist also keine saubere Technik zur Durchtrennung der Röhren. Wie wir in Abschn. 7.3 sehen werden, ist der Schnitt über einen Elektronenstrahl unter Behandlung mit O_2 dagegen eine schonendere Methode.

7.2. Auftrennen von SWNT-Bündeln mithilfe des AFMs

Aufgrund der schwierig zu interpretierenden Raman-Spektren in Abschn. 6.2 der ultralangen CNT-Bündel, die große Röhrendurchmesser und meistens mehrere Signale im *RBM*-Bereich zeigten, wurde im Rahmen dieser Doktorarbeit eine Manipulationsarbeit am AFM durchgeführt, die zum Ziel hatte, Bündel-SWNTs über eine AFM-Spitze voneinander zu trennen und sich die Ramanspektren von Röhren vor und nach der Manipulation anzusehen. Eine Vorarbeit zur Auftrennung von SWNT-Bündeln auf HOPG über das AFM wurde von Shen und Mitarbeitern vollzogen, es wurde jedoch keine optische Studie daran gezeigt [193]. Dazu wurden SWNT-Bündel, die gemäß Abschn. 3.2.1 geordnet auf einem mit Markern und Gräben versehenen Si/SiO₂-Substrat aufgewachsen worden waren, verwendet.

7.2.1. Manipulation der SWNT-Bündel

Zunächst wurde das Substrat entlang des ersten Grabens „A“ mit dem niederfrequenten Raman-Mikroskop-Aufbau abgerastert, um interessante SWNT-Bündel zu identifizieren. Dann wurde ein Raman-Bild eines solchen Kandidaten aufgenommen, um zu sehen, ob das Bündel auch auf dem Substrat noch im Resonanzfenster des Anregungslasers liegt. Wie aus Abschn. 2.2.2.5.3 bekannt, verschiebt sich die Resonanzenergie um ca. 50 meV vom Übergang des freitragenden Segments auf das Segment auf dem Siliziumsubstrat und ist zudem um

einen Faktor 20 bis 30 schwächer. Anschließend wurde die gesamte Grabenlänge mit dem SEM abgebildet, um den Verlauf der SWNT-Bündel auf dem Substrat zu kennen. Dieser Zwischenschritt war zunächst nicht geplant, da durch die Abbildung mit dem SEM Defektstellen im Si/SiO₂-Substrat eingepflanzt werden, die mit ihrer Lumineszenz die Raman-Messungen stören und die auch durch das Tempern der Probe nicht vollständig entfernt werden können. Es war jedoch schwierig, die SWNT-Bündel ausschließlich anhand ihres Abstands zu Graben und Markern zu identifizieren, da eine mikrometergenaue Bestimmung der *xy*-AFM-Spitzenposition im 'Dimension Icon' nicht möglich war. Dies führte anfänglich zur Manipulation ungeplanter Bündel, die im Raman-Mikroskop nicht abgebildet werden konnten. Unter Verwendung der Bildinformation aus dem SEM konnten die gewünschten SWNT-Bündel jedoch unter Berücksichtigung der ungefähren Probenposition und der jeweiligen Bündelmuster im 'Dimension Icon' eindeutig identifiziert und einige Mikrometer vom Graben entfernt gemäß der Beschreibung aus Abschn. 3.3 manipuliert werden. Dazu musste die AFM-Spitze zunächst mehrfach mit schrittweise vermindelter *z*-Position senkrecht über das Bündel gezogen werden. Dank des *Nanoman*-Modus musste die AFM-Spitze jedoch gewöhnlich erst nach drei bis vier Manipulationsstellen gewechselt werden. Waren zwei Unterbündel voneinander getrennt, konnten diese meist relativ einfach weiter auseinandergezogen werden. Zerrissene Segmente wurden so verbogen, dass sie möglichst parallel zur vorherigen Röhrenachse lagen, um durch die parallele Ausrichtung relativ zur Polarisation des Anregungslasers eine maximale Signalintensität gemäß des Antenneneffekts zu erhalten. Ein Teil der Röhrenbündel wurde erst nach einem Tempern der Probe bei 800 °C manipuliert, wobei festgestellt wurde, dass die Bündel dann nur noch sehr schwer zu bewegen und zu trennen waren, was auch im Abschn. 7.3 bei dem Formen von SWNT-Kreisen beobachtet werden konnte. Durch das Tempern scheint sich die Wechselwirkung der Bündel mit dem Substrat zu verändern. Dieser Sachverhalt wurde jedoch nicht systematisch untersucht. Die im Folgenden vorgestellten fünf Röhrenbündel M1 bis M5 wurden alle vor dem Tempern manipuliert. Nach der Manipulation wurden die Röhrenbündel unter dem Niederfrequenz-Raman-Aufbau und dem kombinierten Raman-NIR-PL-Aufbau untersucht. Es zeigte zwar keines der Röhrenbündel Fluoreszenz im verwendeten Anregungsbereich, mit der 785 nm Anregungswellenlänge des Raman-NIR-PL-Aufbaus konnte aber ein zweiter Raman-Datensatz aufgenommen werden.

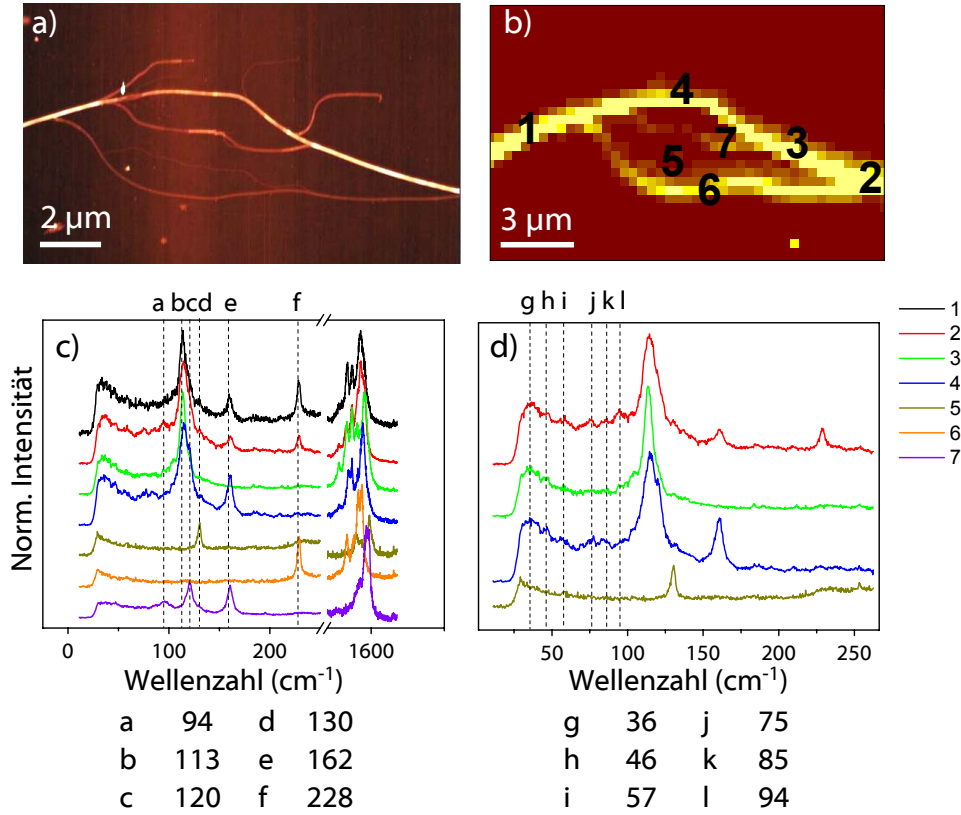


Abbildung 7.3.: a) AFM-Bild des Röhrenbündels M1. b) $15 \times 10 \mu\text{m}^2$ -Raman-Bild (45×30 Pixel) des Bündels bei einer Anregungswellenlänge von 785 nm, 80 mW, 1 s/Pixel und 600 g/mm-Gitter. c) Ramanspektren von 20-40 s Messdauer der in b) markierten Stellen 1 bis 7 mit dem 1800 g/mm-Gitter. Die *RBM*s sind mit gestrichelter Linie a bis f markiert und den darunter stehenden spektralen Werten in cm^{-1} zugeordnet. d) Fokus auf den *LF*-Bereich von 4 ausgewählten Spektren. Die gestrichelten Linien g bis l zeigen niederfrequente Signale an, deren spektrale Werte in cm^{-1} unter den Spektren aufgeführt sind.

<i>RBM</i> (cm^{-1})	<i>d</i> (nm)	$\omega_{RM(3)}^a$ (cm^{-1})	$\omega_{RM(3)}^b$ (cm^{-1})	$\omega_{RM(4)}^a$ (cm^{-1})	$\omega_{RM(4)}^b$ (cm^{-1})	ω_{LELOM}^a (cm^{-1})	ω_{LELOM}^b (cm^{-1})
113	2,12	23	43	44	61	65	74
120	1,99	26	45	49	65	69	78
130	1,84	31	49	58	70	74	85
162	1,48	48	61	90	88	93	106
228	1,05	95	86	178	124	130	149

Tabelle 7.1.: Tabelle der *RBM*-Peaks des SWNT-Bündels M1, der daraus errechneten Durchmesser *d* gemäß $d = 239/RBM$ für gebündelte Röhren aus [79], der erwarteten ω_{RM_λ} mit $\lambda = 3$ und 4, sowie ω_{LELOM} für $\lambda' = 1$ nach a [19] und b [72]. Die Werte für $\lambda = 2$ liegen außerhalb des Detektionsbereichs des kombinierten Raman-NIR-PL-Mikroskops und wurden daher nicht aufgeführt. Die im Text diskutierten Peaks sind durch Fettdruck hervorgehoben.

7.2.2. Charakterisierung über die Raman-Mikroskopie

Die Abbildungen 7.3 bis 7.7 stellen jeweils die Bündel M1 bis M5 vor, die mithilfe des AFMs in kleinere Bestandteile zerlegt wurden. Wie die AFM-Bilder, die in jeder Abbildung in a) gezeigt werden, verdeutlichen, wurden bei jeder Manipulation mit Ausnahme von Bündel M4 (Abb. 7.6) einige Bündelsegmente zerrissen. In den Bündeln M3 und M5 konnten solche zerrissenen Segmente über die Raman-Mikroskopie abgebildet werden, da sie mit der AFM-Spitze parallel zur Polarisation des Anregungslichts verbogen wurden. Dabei konnte jedoch keine besonders ausgeprägte bruchstellenspezifische Erhöhung der *D*-Mode abgebildet werden, lediglich an der in Abb. 7.5 mit 1 gekennzeichneten Stelle des Bündels M3 konnte eine schwach erhöhte *D*-Mode bei 785 nm Anregungswellenlänge beobachtet werden, sowie an der Stelle 3 eine sehr intensive *D*-Mode, die über das gesamte Segment sehr stark ausgeprägt ist. Die zugehörige *G*-Mode ist sehr breit, im *RBM*-Bereich sind jedoch zwei *RBM*-Peaks bei 106 und 166 cm^{-1} zu sehen. Die *D*-Mode ist für die Proben der Li-Gruppe gewöhnlich vernachlässigbar klein und gegenüber dem Rauschen nicht aufzulösen. Die *D*-Mode ist bei 632,8 nm Anregungswellenlänge nicht zu sehen, Segment 3 zeigt dort jedoch allgemein nur schwache Signale. M2 und M4 zeigen besonders deutlich, dass es für eine vollständige Charakterisierung von SWNT-Bündel erforderlich ist, einen breiten Anregungswellenlängenbereich durchstimmen zu können. Entlang der gebündelten Segmente sind sowohl bei 632,8 als auch bei 785 nm resonante Röhren im Bündel, wird das Bündel jedoch aufgespalten, liegen *RBM*- und *G*-Mode bei den beiden unterschiedlichen Anregungswellenlängen nicht bei jedem Segment im Resonanzfenster, sodass die Bündel unvollständig abgebildet werden. Bei M4 ist das Segment rechts unten weder mit 632,8 nm, noch mit 785 nm abbildbar. Dennoch können die *RBM*s einzelner Segmente voneinander getrennt werden.

Im Falle von M1 gewinnt man durch die Zerlegung des Bündels besonders viel neue Information, da die mit *b*, *c* und *d* benannten *RBM*-Peaks mit 113, 120 und 130 cm^{-1} sehr nahe beieinander liegen und sich an den Stellen 1, 2 und 3 des Bilds Abb. 7.3 b) in den zugehörigen Spektren in c) als breiten Hauptpeak bei 113 cm^{-1} darstellen. Auch die *G*-Moden zeigen Komponenten, die bei 1, 2 und 3 nicht eindeutig zugeordnet werden könnten. Abb. 7.3 d) fokussiert sich nun auf die niederfrequente Region des Spektrums bei 785 nm Anregung und greift dabei exemplarisch die Spektren von 1, 2, 3 und 4 heraus. Im Vergleich mit 2, 3 und 4 weist das Spektrum an Stelle 5 keinen niederfrequenten Hintergrund auf, was auch für die Spektren 6 und 7 gilt, die hier nicht gezeigt sind. Es kann sich jedoch

hier mit einem Blick auf c) davon überzeugt werden. In den Spektren 2 und 4 sind dieselben niederfrequenten Peaks bei 36, 46, 57, 75, 85 und 94 cm^{-1} zu sehen, in Spektrum 3 sind 36, 46, 57 zu sehen, die höheren jedoch fehlen und könnten mit dem hier abwesenden *RBM*-Peak bei 162 cm^{-1} in Verbindung gebracht werden, wohingegen die ersten drei hier sichtbaren Peaks den SWNTs der niederfrequenteren *RBM*s zugeschrieben werden können. In Tabelle 7.1 sind die theoretisch zu erwartenden *LF*-Peaks des Detektionsbereichs aufgeführt und die im Folgenden erwähnten Peak-Werte fett hervorgehoben. Demnach findet sich für 46 cm^{-1} die Zuordnung als *LM*(3)-Peak des *RBM*-Peaks bei 162 cm^{-1} , sowie als *LM*(4) der Röhren mit einer *RBM* von 113 und 120 cm^{-1} . Der 57 cm^{-1} -Peak kann der *LM*(4) einer Röhre mit 130 cm^{-1} zugeordnet werden, was im Spektrum 5, in dem nur diese Röhre vorliegt, mit einem einzigen *LF*-Peak bei 57 cm^{-1} bestätigt werden kann. Der Peak bei 85 cm^{-1} kann dann dem *LM*(4)-Peak der Röhre mit *RBM* = 162 cm^{-1} zugeschrieben werden. Dabei werden die *LM*-Werte aus [19] verwendet. Es bleibt der 75 cm^{-1} -Peak, der mit dem *LELOM*(1)-Wert aus [72] der Röhre mit *RBM* 113 cm^{-1} oder demjenigen von [19] der Röhre mit *RBM* 130 cm^{-1} die beste Übereinstimmung ergibt. Bei dieser Diskussion fällt deutlich auf, dass zur eindeutigen Bestimmung nur eine *RBM* vorliegen sollte, wie es in Spektrum 5 der Fall ist. Im höheren *LF*-Bereich liegen die Werte der beiden theoretischen Berechnungen zudem weit auseinander. Für eine Verbesserung der theoretischen Modellierungsansätze ist daher ein großer Datensatz an eindeutig identifizierbaren *LF*-Peaks nötig. Der Peak bei 94 cm^{-1} z. B. liegt genau zwischen den beiden Theoriewerten für die *LELOM*(1) des 160 cm^{-1} -*RBM*-Peaks. Aus M1 lassen sich auch in Bezug auf den strukturlosen *LF*-Hintergrund interessante Informationen gewinnen, wenn man die Daten aus der Raman-Spektroskopie nun mit denjenigen aus der AFM-Topografie verbindet. Im Anhang auf S. 152 sind in Abb. C.1 fünf Höhenprofillinien dargestellt, die zeigen, dass die Segmente 5, 6 und 7 Einzelröhren oder Bündel aus lediglich zwei oder drei Röhren darstellen, wohingegen die Segmente 1 bis 4 zu teilweise sehr großen Bündeln mit bis zu 10 nm Durchmesser gehören. Das Höhenprofil in Linie 2 weist zwar mit 13,9 nm einen noch höheren Durchmesser auf, es wird hier jedoch davon ausgegangen, dass das Segment durch die Manipulation nach oben gewölbt wurde. Sieht man sich nun den jeweiligen *LF*-Hintergrund der Segmente 1 bis 7 an, so kann festgestellt werden, dass die dicken Bündel 1 bis 4 einen sehr stark ausgeprägten strukturlosen *LF*-Hintergrund aufweisen, wohingegen die sehr kleinen Bündel oder Einzelröhren 5 bis 7 diesen nicht zeigen. Dies unterstützt die in Kapitel 6 aufgestellte Vermutung, dass dieser Bereich eine Signatur für Röhrenbündel darstellt.

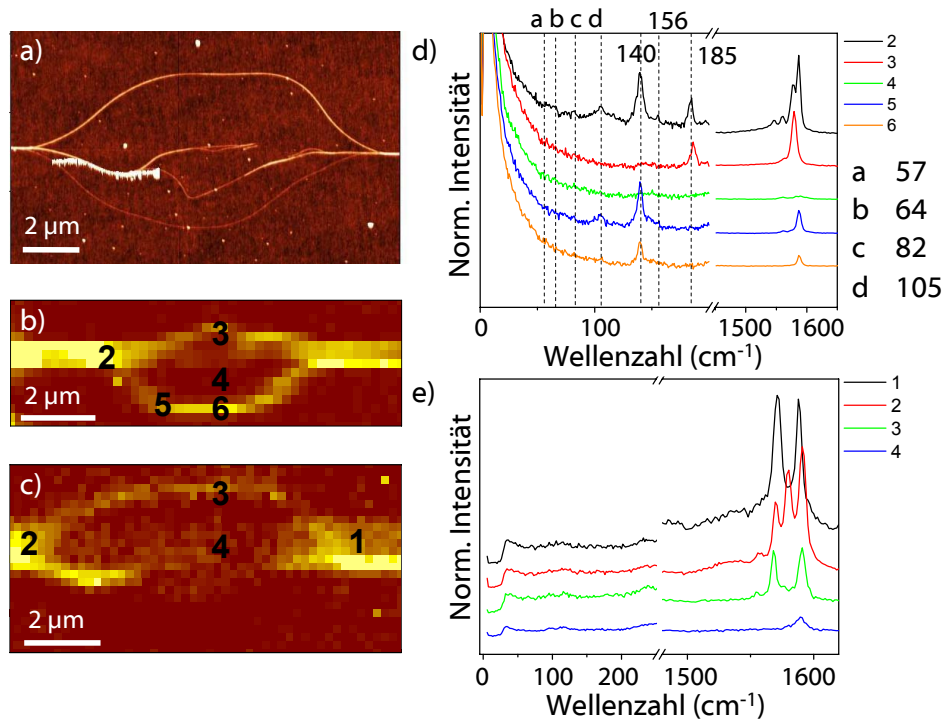


Abbildung 7.4.: a) AFM-Bild des Röhrenbündels M2. b) $15 \times 5 \mu\text{m}^2$ -Raman-Bild (45×15 Pixel) des Bündels bei einer Anregungswellenlänge von 632,8 nm, 1 mW, 5 s/Pixel und 600 g/mm-Gitter. c) $10 \times 5 \mu\text{m}^2$ -Raman-Bild (50×25 Pixel) des Bündels bei einer Anregungswellenlänge von 785 nm, 30 mW, 1 s/Pixel und 600 g/mm-Gitter. d) Ramanspektren von 20 s Messdauer der in b) markierten Stellen 2-6 bei 632,8 nm Anregung und 1 mW, aufgenommen mit dem 600 g/mm-Gitter. Die *RBM*s sind mit gestrichelter Linie markiert und den angegebenen spektralen Werten in cm^{-1} zugeordnet. Die zugeordneten *LF*-Peaks sind mit a bis d bezeichnet, ihre zugehörigen spektralen Werte in cm^{-1} befinden sich rechts neben dem Spektrum. e) Ramanspektren von 20 s Messdauer der in c) markierten Stellen 1 bis 4 bei 785 nm und 30 mW Anregung, aufgenommen mit dem 600 g/mm-Gitter.

In Bündel M2 sind, diesmal bei der Anregungswellenlänge 632,8 nm im niederfrequenten Raman-Aufbau gemessen, auch einige schwache *LF*-Signale relativ zum Hintergrund zu sehen. Dabei lassen sich die Werte 57, 63 und 82 cm^{-1} den beiden intensivsten *RBM*-Peaks bei 140 und 185 cm^{-1} als *LM*(3) von 140, *LM*(3) 185, sowie *LELOM*(1) von 140 cm^{-1} zuordnen. Ein weiterer Peak bei 105 cm^{-1} ist ebenfalls zu sehen, der bestens zur *LELOM*(1) der Röhre mit einer *RBM* bei 185 cm^{-1} passen würde. In Spektrum 5 ist ein solcher Peak, wenn auch weniger intensiv, ebenfalls zu sehen, obwohl keine *RBM* bei 185 cm^{-1} vorhanden ist. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass sich der *LELOM*(1)-Peak zumindest mit diesem Peak überlagert. Die theoretisch berechneten Werte sind in Tabelle 7.2 aufgeführt und die diskutierten Peak-Werte fett gekennzeichnet. Hier kann über die

RBM (cm^{-1})	d (nm)	$\omega_{RM(3)}^a$ (cm^{-1})	$\omega_{RM(3)}^b$ (cm^{-1})	$\omega_{RM(4)}^a$ (cm^{-1})	$\omega_{RM(4)}^b$ (cm^{-1})	ω_{LELOM}^a (cm^{-1})	ω_{LELOM}^b (cm^{-1})
M2							
140	1,71	36	53	67	76	80	92
156	1,53	45	59	83	85	89	102
185	1,29	63	70	117	100	106	121
M3							
105	2,28	20	40	38	57	60	69
135	1,77	33	51	63	73	77	88
163	1,47	49	61	91	88	93	107

Tabelle 7.2.: Tabelle der RBM -Peaks der SWNT-Bündel M2 und M3, der daraus errechneten Durchmesser d gemäß $d = 239/RBM$ für gebündelte Röhren aus [79], der erwarteten $\omega_{RM\lambda}$ mit $\lambda = 3$ und 4 , sowie ω_{LELOM} für $\lambda' = 1$ nach a [19] und b [72]. Die Werte für $\lambda = 2$ liegen im Hintergrundsignal und werden daher nicht aufgeführt. Die im Text diskutierten Peaks sind durch Fettdruck hervorgehoben.

Korrelation mit den AFM-Messwerten keine weitere Information über den strukturlosen LF -Peak durchgeführt werden, da das LF -Signal auch schon im Ausgangsbündel sehr schwach ist. Die Höhentopografie zeigt jedoch, dass hier schon vor der Manipulation ein relativ kleines Bündel mit einem Durchmesser von nur $d = 2,4 \pm 0,4$ vorlag (siehe Abb. C.2 auf S. 153 im Anhang).

Auch am Bündel M3 lassen sich bei 785 nm Anregung neben der G -Mode auch LF - und RBM -Signale beobachten. Hier sind die Signale allerdings deutlich schlechter aufgelöst und heben sich nur wenig vom LF - und Substratuntergrund ab, wie in Abb. 7.5 zu sehen ist. Die gemessenen Werte a bis h der LF - und RBM sind unter dem Graphen in cm^{-1} aufgeführt. In Tabelle 7.2 befinden sich die Werte aus der Theorie, wobei jedoch keine eindeutige Zuordnung zu den einzelnen niederfrequenten Schwingungen gemacht werden kann. Dies gilt auch für die Spektren der anderen Bündel M4 und M5, aus denen keine weitere aufklärende Information zu den niederfrequenten Schwingungen gewonnen werden konnte. Die Bündel M1 und M2 stellen jeweils einen Glücksfall dar, da in ihnen mehrere bei einer Wellenlänge resonante Röhren vorliegen, die auch auf der Si/SiO₂-Oberfläche noch sehr intensiv streuen und die sich somit von der durch die SEM-Untersuchung noch verstärkten Hintergrundlumineszenz stark genug abheben.

Um zu einer zuverlässigeren Peak-Zuordnung zu gelangen müssen daher Untersuchungen der LF -Schwingungen in Bündeln mit einem Raman-Aufbau mit durchstimmbarer Anregungswellenlänge durchgeführt werden, der dennoch die hohe Transmission der hier verwen-

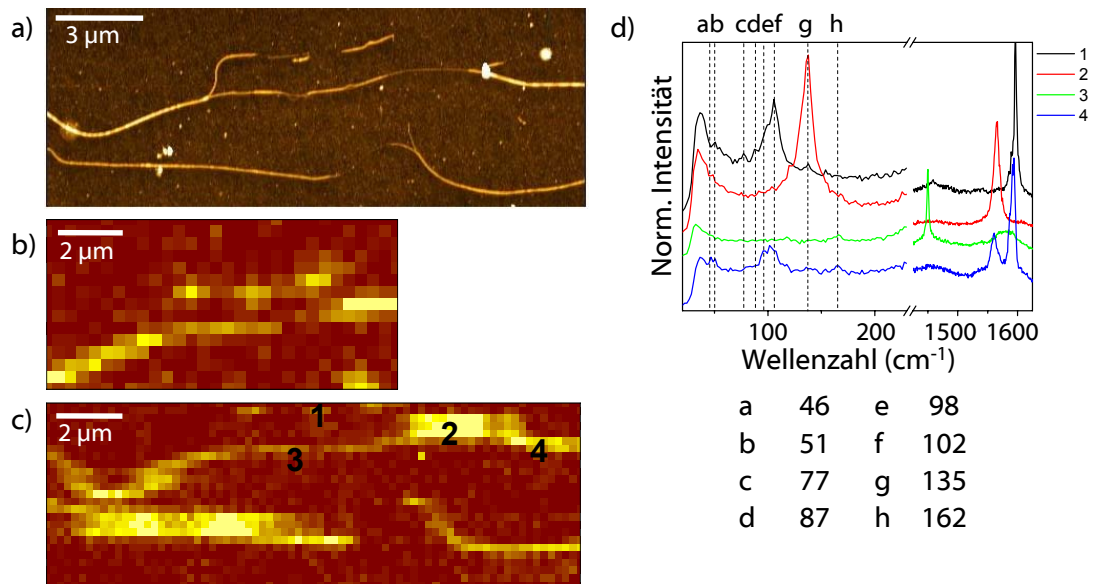


Abbildung 7.5.: a) AFM-Bild des Röhrenbündels M3. b) $10 \times 5 \mu\text{m}^2$ -Raman-Bild (30×15 Pixel) des Bündels bei einer Anregungswellenlänge von 632,8 nm, 1 mW, 5 s/Pixel und 600 g/mm-Gitter. c) $15 \times 5 \mu\text{m}^2$ -Raman-Bild (75×25 Pixel) des Bündels bei einer Anregungswellenlänge von 785 nm, 30 mW, 1 s/Pixel und 600 g/mm-Gitter. d) Ramanspektren von 20 s Messdauer der in c) markierten Stellen 1 bis 4 bei 785 nm Anregung und 30 mW, aufgenommen mit dem 600 g/mm-Gitter. Die *RBM*- und *NF*-Peaks sind mit gestrichelter Linie markiert und den angegeben spektralen Werten a bis h in cm^{-1} zugeordnet.

deten Aufbauten besitzt. Möglicherweise bietet sich hier ein Ausbau des durchstimmbaren Bandpass-Mikroskops aus Abschn. 4.3 des Neuentwicklungskapitels an. Es konnte jedoch an den Beispielen von M1 und M2 gezeigt werden, dass die Schwingungen im niederfrequenten Bereich den *LM* und *LELOM*-Schwingungen durchaus zugeordnet werden können, falls es gelingt mit AFM-Methoden die Röhrenbündel aufzutrennen.

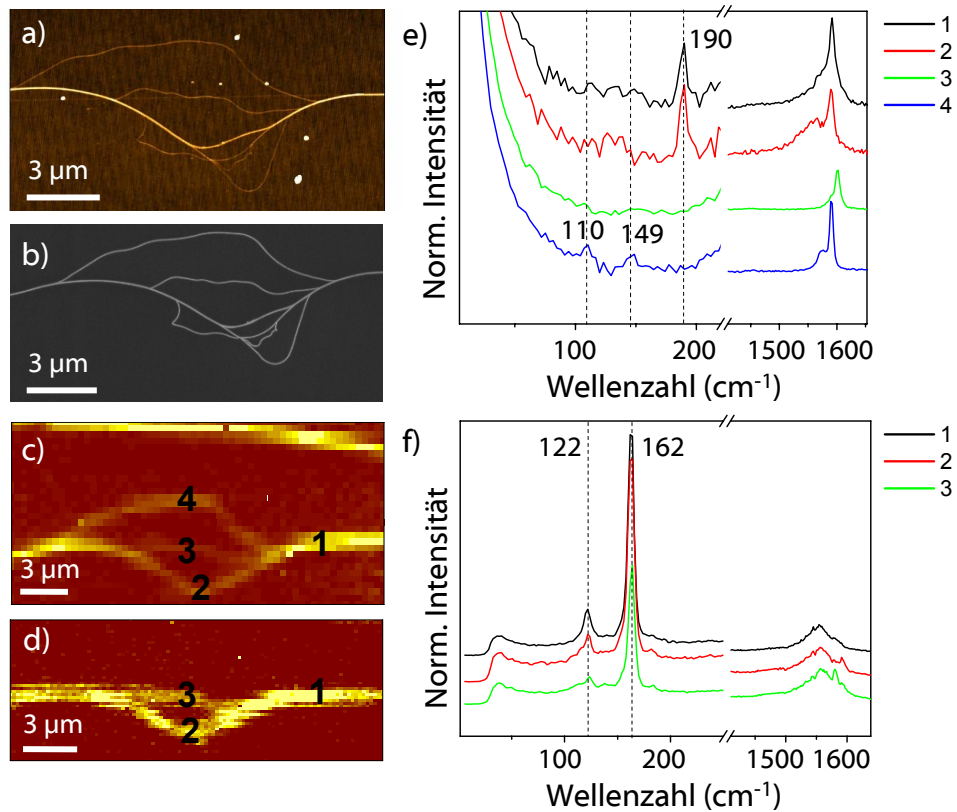


Abbildung 7.6.: a) AFM-Bild des Röhrenbündels M4. b) SEM-Bild des selben Röhrenbündels. c) $20 \times 10 \mu\text{m}^2$ -Raman-Bild (60×30 Pixel) des Bündels bei einer Anregungswellenlänge von 632,8 nm, 1 mW, 5 s/Pixel und 600 g/mm-Gitter. d) $20 \times 10 \mu\text{m}^2$ -Raman-Bild (100×50 Pixel) des Bündels bei einer Anregungswellenlänge von 785 nm, 30 mW, 1 s/Pixel und 600 g/mm-Gitter. e) Ramanspektren von 20 s Messdauer der in c) markierten Stellen 1 bis 4 bei 632,8 nm Anregung und 1 mW, aufgenommen mit dem 600 g/mm-Gitter. Die *RBM*s sind mit gestrichelter Linie markiert und den angegebenen spektralen Werten in cm^{-1} zugeordnet. f) Ramanspektren von 20 s Messdauer der in d) markierten Stellen 1 bis 3 bei 785 nm und 30 mW Anregung, aufgenommen mit dem 600 g/mm-Gitter. Die *RBM*s sind mit gestrichelter Linie markiert und den angegebenen spektralen Werten in cm^{-1} zugeordnet.

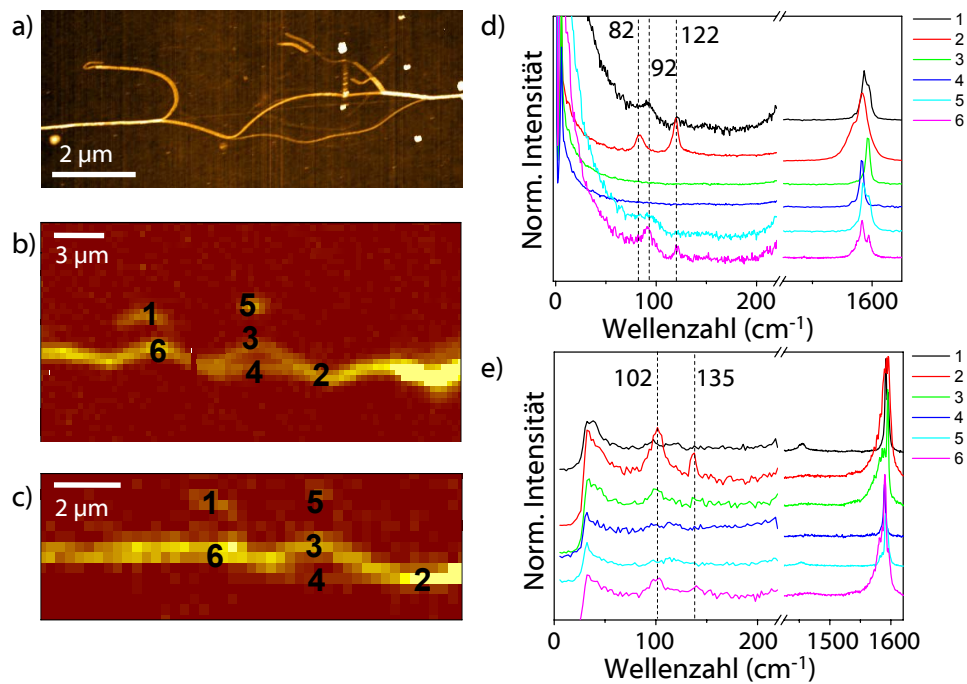


Abbildung 7.7.: a) AFM-Bild des Röhrenbündels M5. b) $25 \times 15 \mu\text{m}^2$ -Raman-Bild (75×45 Pixel) des Bündels bei einer Anregungswellenlänge von 632,8 nm, 1 mW, 5 s/Pixel und 600 g/mm-Gitter. c) $15 \times 5 \mu\text{m}^2$ -Raman-Bild (45×15 Pixel) des Bündels bei einer Anregungswellenlänge von 785 nm, 30 mW, 1 s/Pixel und 600 g/mm-Gitter. d) Ramanspektren von 20 s Messdauer der in b) markierten Stellen 1 bis 6 bei 632,8 nm Anregung und 1 mW, aufgenommen mit dem 600 g/mm-Gitter. Die *RBM*s sind mit gestrichelter Linie markiert und den angegebenen spektralen Werten in cm^{-1} zugeordnet. e) Ramanspektren von 20 s Messdauer der in c) markierten Stellen 1 bis 6 bei 785 nm und 30 mW Anregung, aufgenommen mit dem 600 g/mm-Gitter. Die *RBM*s sind mit gestrichelter Linie markiert und den angegebenen spektralen Werten in cm^{-1} zugeordnet.

7.3. Formen von SWNT-Kreisen über SEM-Schnitte und AFM-Manipulation

CNT-Kreise wurden schon vor mehr als zehn Jahren untersucht, als die Qualität der Röhrenproben gegenüber heutigen Proben noch weit zurückstand. So haben Smalley und Mitarbeiter 1997 von den ersten „Kornkreisen“ aus CNT-Bündeln von 5-15 nm Dicke berichtet [194]. Avouris und Mitarbeiter zeigten zwei Jahre später, dass bei Ultraschallbehandlung unter bestimmten Bedingungen MWNT- und SWNT-Bündel-Kreise mit Durchmessern von 20-2000 nm hergestellt werden können, die allerdings ebenfalls aus dicken Bündeln bestanden [195]. An diesen wurde wenig später Magnetwiderstandsmessungen durchgeführt [196, 197], sowie mit analog gefertigten MWNT-Kreisen ein erster Transistor hergestellt [198]. Theoretische Rechnungen über ein einfaches Kontinuummodell zeigten, dass für SWNTs mit einem Durchmesser von 1,4 nm Ringe mit bis zu 34 nm Durchmesser thermodynamisch möglich sind, ein Wert, der allerdings über dem der kleinsten gemessenen Durchmesser liegt [199]. Es gibt jedoch noch keine Arbeiten, in denen SWNT- und kleine SWNT-Bündel-Ringe gezielt durch mechanische Manipulation aus vormals ungebogenen Röhren hergestellt wurden. Im Folgenden soll daher die AFM-Manipulation von kleinen SWNT-Bündeln zu Kreisen geschildert werden. Diese Kreise konnten dann über Elektronenlithografie mit Au-Elektroden kontaktiert werden. Ein zukünftiges Ziel ist hierbei, den Stromfluss durch die Endkontakte analog zur Studie von zwei sich berührenden Röhren aus [200] durchzuführen. Ein weiteres Ziel ist die Messung des Aharonov-Bohm-Effekts an solchen Proben.

7.3.1. Manipulation

Mithilfe des Nanomanipulationsmodus *Nanoman* werden völlig neue Möglichkeiten zur Manipulation von Objekten im Nanomaßstab eröffnet. Anders als im herkömmlichen Topografiemodus muss hier nicht die Scanrichtung für jeden einzelnen Manipulationsschritt manuell geändert werden, sondern es ist möglich, mit dem Mauszeiger Pfeile auf ein gerade aufgenommenes AFM-Bild zu zeichnen, die im Manipulationsschritt dann von der AFM-Spitze nachgezogen werden (vgl. Abschn. 3.3). Je nachdem ob eine sogenannte „Multilinie“ definiert wird oder einzelne Pfeile hintereinander gesetzt werden, fährt die Spitze ohne Absetzen die komplette Pfeilreihe nach oder sie setzt nach jeder Richtungsänderung neu

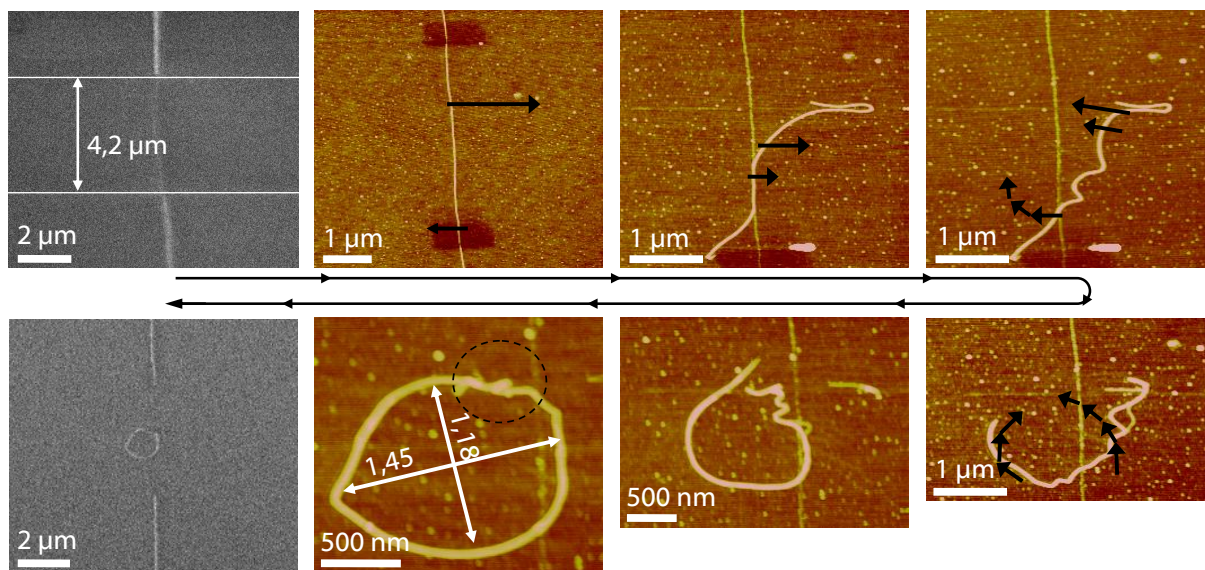


Abbildung 7.8.: Darstellung der Herstellung eines SWNT-Kreises am Beispiel von SWNT-Kreis # 1. In grau SEM-Bilder, in rot-gelb AFM-Bilder. Die schwarzen Pfeile zeigen die über die Software *Nanoman* vorgegebenen Wege der AFM-Spitze im Manipulationsmodus. Die Doppelpfeile geben den Abstand der SEM-Schnitte, bzw. den resultierenden Durchmesser des ellipsoiden Kreises an.

an. Dies macht die Verformung von SWNTs bzw. kleiner SWNT-Bündel, wie sie in den Proben von Li *et al.* vorliegen, zu SWNT-Bündel-Kreisen möglich. Die Größe der Kreise, sowie ihre Position auf dem Substrat ist dabei frei wählbar, was ein Vorteil gegenüber der von Avouris *et al.* entwickelten Methode darstellt. Dazu wurden in Zusammenarbeit mit Cornelius Thiele der Krupke-Gruppe zunächst kleine SWNT-Bündel am SEM [Zeiss 'Ultra Plus'] über einen direkt in den Elektronenstrahl geleiteten O₂-Gasstrom (ca. 1 mbar bei 35 sccm/min) in Segmente definierter Länge gemäß der in [201] ausgeführten Prozedur geschnitten. Das Gas wurde für 5 min bei einer Beschleunigungsspannung von 1,5 kV, einer Vergrößerung von 100k und einer Apertur von 20 µm eingeleitet. In Abb. 7.8 links oben ist das SEM-Bild eines zweifach durchtrennten kleinen SWNT-Bündels zu sehen. Es fällt dabei auf, dass die beiden Teile oberhalb des oberen Schnittes und unterhalb des unteren Schnittes einen sehr viel stärkeren elektrischen Kontrast zeigen als das nur 4,2 µm lange Segment zwischen den beiden Schnitten. Dies konnte in allen zwölf Fällen beobachtet werden. Offensichtlich ist der elektrische Kontakt einer Röhre ein kooperativer Effekt aller C-Atome, die in Wechselwirkung mit dem Substrat stehen und erhöht sich mit der Nanoröhrenlänge. Die kritische Röhrenlänge für das „Ausschalten“ der Röhre im SEM ist dabei abhängig von der Zusammensetzung des Bündels und wurde daher nicht systematisch untersucht.

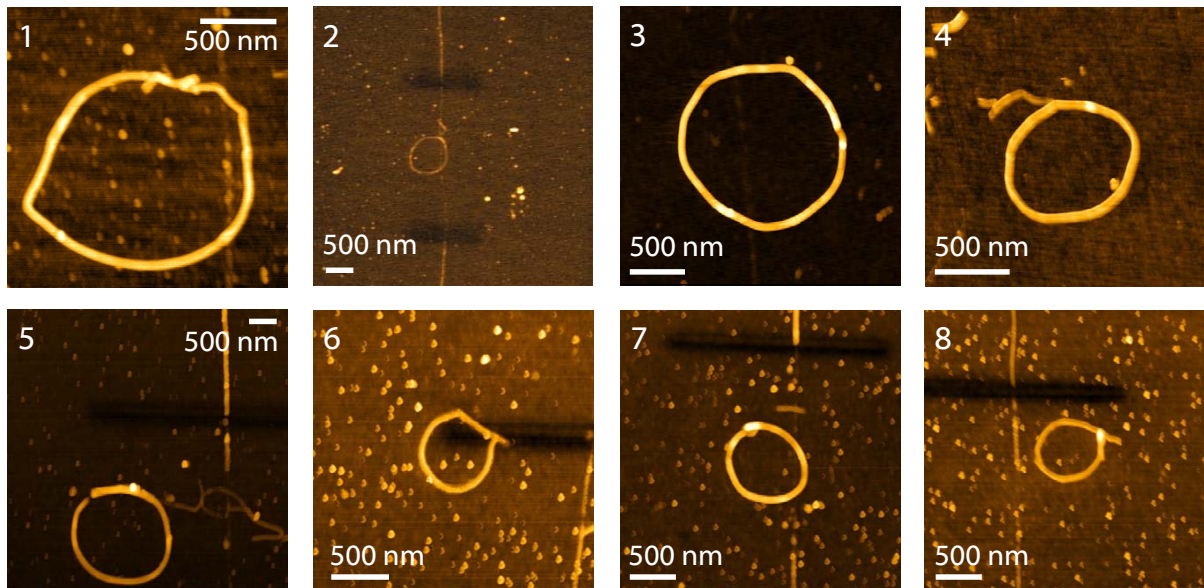


Abbildung 7.9.: AFM-Bilder aller geformten Kreise # 1 bis 8. Die Kreise # 1 und 2 stammen von Manipulationen an SWNT-Bündel A, die übrigen Kreise wurden an anderen Bündeln durchgeführt.

Abb. 7.8 zeigt anhand der schwarzen Pfeile die verschiedenen Zwischenschritte der Manipulation, die nötig waren, um die Röhre zu verformen. In den AFM-Bildern ist zu sehen, dass die Röhre durchtrennt wurde (Schnittbreite ca. 110 nm) und dass, ähnlich wie beim FIB-Schnitt aus Abschn. 7.1, erhebliche Mengen des Substrats abgetragen wurden (Breite dieses Bereichs ca. 500 nm). Wie in den ersten Bildern zu sehen, ist eine senkrecht zur Nanoröhrenachse angelegte Verschiebung nicht allzu vorteilhaft für das Ausformen eines Kreises, da die Van-der-Waals-Wechselwirkungen des Röhrensegments noch immer groß genug sind, um die alte Röhrenausrichtung beizubehalten. Die Röhre wird also sehr lokal verformt, was häufig zum Auseinanderreißen von Röhrenteilen führt. Setzt man jedoch parallel zur Röhre an und verschiebt sie in einer halbkreisförmigen Bewegung, folgt die Röhre der AFM-Spitze. Dabei lassen sich auch die zuvor erzeugten Wellen wieder entfernen. In diesem Beispiel resultiert SWNT-Kreis # 1, der leicht zu einer ellipsoiden Form mit einem Durchmesser von 1,45 μm als längster und 1,18 μm als kürzester Achse verzerrt ist. An der Stelle, an der sich beide Röhrenenden berühren, ist ein nicht genau bestimmbarer Überlappungsbereich zu sehen, an dem die Enden über Van-der-Waals-Wechselwirkungen aneinander haften. Die erzeugten acht SWNT-Kreise besaßen dabei Durchmesser von 0,62 bis 1,45 μm , ihre Werte finden sich in der Tabelle 7.3, ihre AFM-Bilder sind in Abb. 7.9 zusammengestellt.

#	Kreisdurchmesser (μm)	RBM (cm^{-1})	G_+ (cm^{-1})	ΔG_- (cm^{-1})	ΔG_+ (cm^{-1})
1	1,30	144	1596		(-2)
2	0,62	144	1596		(-2)
3	1,45	158	1587	-4	-6
4	0,84	153	1589		-7
5	1,76				
6	0,75				
7	0,81				
8	0,65				

Tabelle 7.3.: Tabelle aller geformten SWNT-Kreise # mit Durchmesser und Werten aus den Raman-Messungen: RBM und G_+ der unmanipulierten Röhre, sowie der G -Moden-Verschiebung des Kreises relativ zu den unmanipulierten Werten. Die Röhren # 5 bis 8 konnten im Raman nicht aufgefunden werden.

Damit befinden sich die Kreise in einem thermodynamisch stabilen Durchmesserbereich (siehe oben), was beim Tempern der Probe bei $800\text{ }^\circ\text{C}$ in Vakuum bestätigt werden konnte. In Abb. 7.10 sind in b) und c) SEM-Bilder der beiden Röhren-Kreise # 1 und # 2 nach dem Tempern zu sehen. Sie haben ihre Konfiguration nicht verändert und sind nicht wieder aufgegangen. Anders verhält es sich in a), worin ein zerschnittenes, nicht manipuliertes Röhrensegment gezeigt ist, welches vor dem Tempern gerade ausgerichtet vorlag, sich während des Temperns jedoch verformte und interessanterweise einer kreisförmigen Ausrichtung näher kommt. Zu sehen ist hier deutlich das weiter oben erwähnte „Ausschalten“ des Röhrensignals im SEM-Bild. In a) sieht man oberhalb des Schnitts ein viel intensiveres Röhrensicht, sowie in b) unterhalb des Schnitts einen entsprechend leuchtenden Teil. In c) hingegen sind beide Fragmente dunkel, offensichtlich reicht hier der recht kurze Abstand zwischen den Schnittpaaren von $40\text{ }\mu\text{m}$ nicht aus, um einen ausreichend hohen elektrischen Kontakt herzustellen. Erwähnenswert ist an dieser Stelle auch, dass sich durch die Verformung der Röhre manchmal eine Torsionsspannung ausbildete, was dazu führte, dass Teile des Röhrensegments während der Verformung plötzlich von links nach rechts umklappten und der Spannung auswichen, anstatt der AFM-Spitze zu folgen (in drei von zwölf Segmenten). In einem solchen Fall ist die Wechselwirkung zwischen Röhre und Substrat kleiner als die nach der Manipulation in der Röhre gespeicherte Federenergie [202]. Diese Segmente ließen sich nicht in Kreise formen, bevor sie zerrissen wurden. Ein Teil der Kreise wurde erst geformt, nachdem die Probe elektronenlithografisch behandelt worden war (Kreise # 5 - 8). Im Lithografieschritt kommt zunächst eine PMMA-Schicht als Fotomaske zum Einsatz, die nach dem Schreibprozess durch Aceton abgelöst wird. In diesen Fällen hafteten

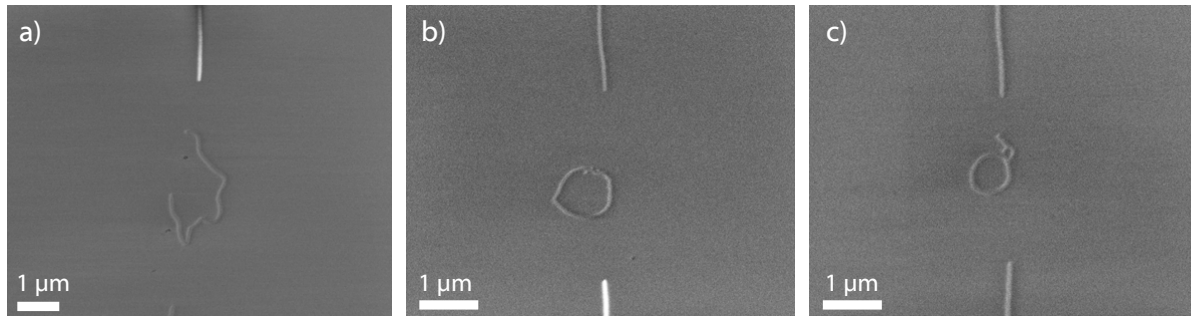


Abbildung 7.10.: SEM-Bilder von drei Röhrensegmente des SWNT-Bündels A nach dem Erhitzen auf 800 °C unter Vakuum. a) Dieses Segment wurde nicht zu einem Kreis geformt und lag vor dem Tempern gerade ausgerichtet auf dem Substrat. b) und c) zeigen die SEM-Bilder der beiden Röhren-Kreise # 1 und # 2.

die Bündel stärker auf dem Substrat als zuvor und ließen sich nur bewegen, indem die z-Position der AFM-Spitze von 40 auf 70 nm erhöht wurde (vgl. 3.3). Vermutlich führen geringe PMMA- und Aceton-Rückstände zu einem veränderten Adhäsionsverhalten.

7.3.2. Untersuchungen mit dem 632,8 nm-Raman-Aufbaus

Abb. 7.11 gibt einen Überblick über die Messungen an Röhre A, die an den drei im vergangenen Unterabschnitt diskutierten Stellen mittels O₂-Behandlung im Elektronenstrahl geschnitten wurde. Dabei wurden zwei der drei resultierten SWNT-Segmente zu den Kreisen # 1 und # 2 geformt, die in der schematischen Darstellung in e) entsprechend benannt sind. Die Probe wurde vor den Raman-Messungen bei 800 °C unter Vakuum getempert, um den durch die SEM-Schnitte hervorgerufenen Lumineszenzhintergrund der Si/SiO₂-Oberfläche im Raman-Spektrum zu minimieren. Die Entfernung des Untergrunds gelang leider nicht vollständig, sodass die schwächeren niederfrequenten Signale auf den auf dem Substrat liegenden Röhrensegmenten hier nicht untersucht werden konnten.

In Abb. 7.11 a) ist das AFM-Bild des zweiten Segments vor seiner Manipulation zu sehen, in b) ist das AFM-Bild dieses Segments nach der Verformung zu SWNT-Kreis # 2 gezeigt. Wie auch schon für Kreis # 1 beobachtet, wird hier deutlich eine Materialabtragung des Substrats gesehen, die in der SEM-Untersuchung (Abb. 7.11 c)) nicht detektiert werden konnte. Abb. 7.11 d) zeigt nun einen Übersichtsscan entlang des SWNT-Bündels A, der bei 632,8 nm Anregungswellenlänge bei 1 mW und 0,5 s Messdauer unter Verwendung einer APD aufgenommen wurde, wobei das spektrale Fenster auf den G-Moden-Peak des

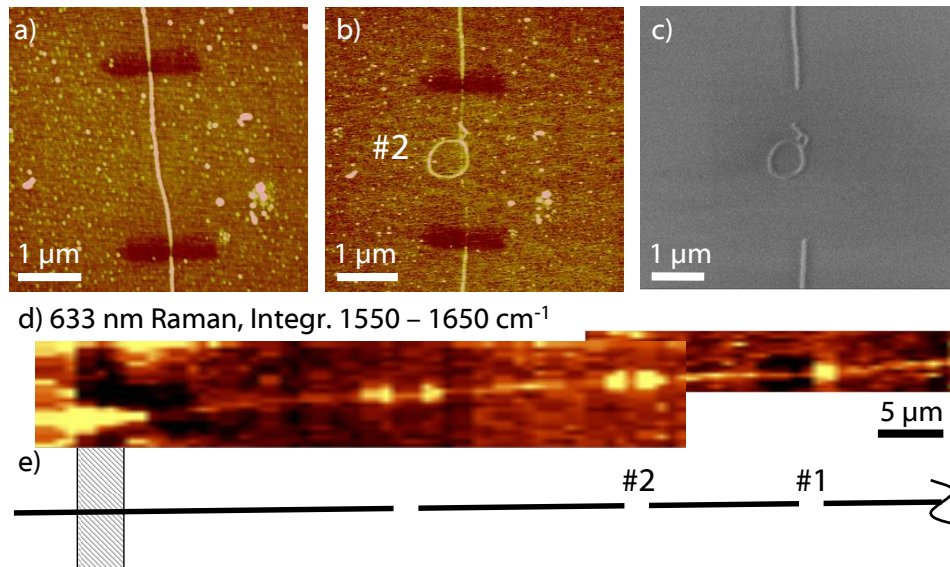


Abbildung 7.11.: a) AFM-Bild des zweiten Röhrensegments von SWNT-Bündel A vor der Manipulation und b) nach der Verformung zu SWNT-Kreis # 2. c) SEM-Bild von Kreis # 2 nach der Manipulation. d) Entlang des Bündels A wurden mehrere Raman-Bilder zu einer Gesamtlänge von $70\ \mu\text{m}$ zusammengefügt. Die Bilder wurden mit einer Schrittweite von $0,3\ \mu\text{m}/\text{Pixel}$, $632,8\ \text{nm}$ Anregungswellenlänge, $1\ \text{mW}$ Anregungsleistung und $0,2\ \text{s}/\text{Pixel}$ über die APD im WiTec-Mikroskop (spektrale Mitte bei $1580\ \text{rel. cm}^{-1}$) aufgenommen. e) Schematische Darstellung der Röhre A mit den SEM-Schnitten an drei Stellen auf der Röhre. An den Schnittstellen # 1 und # 2 wurden Kreise geformt, an der dritten Schnittstelle wurde das Segment nicht manipuliert. Der Graben ist schraffiert dargestellt.

Bündels gesetzt wurde. Er erstreckt sich vom freihängenden Röhrensegment, welches zum Auffinden und eindeutigen Identifizieren der Röhre verwendet wurde, bis über das dritte Schnittpaar, welches zu Kreis # 1 gehört. Deutlich zu sehen ist der erwähnte Lumineszenzhintergrund, der dafür sorgt, dass die Schnittpunkte vergleichbar hell mit dem aufgehängten Röhrensegment leuchten. Dies ist jedoch, wenn man sich die Spektren an den jeweiligen Pixeln ansieht, ausschließlich der Einfluss der Substratlumineszenz, die Röhre streut an dieser Stelle nicht stärker. In 7.12 c) bis f) sind die Raman-Bilder von Kreis # 1 sowie der Kreise # 3 und 4, welche an zwei weiteren SWNT-Bündeln geformt wurden, gezeigt. Sie wurden mit der CCD-Kamera mit $20\ \text{s}/\text{Pixel}$ aufgenommen und enthalten somit spektrale Informationen. Zur Bilddarstellung wurde über den G -Peak der Röhre von $1550\text{-}1620\ \text{cm}^{-1}$ integriert. Für Kreis # 2 stößt man aufgrund seines kleinen Durchmessers von nur $0,62\ \mu\text{m}$ an die Grenzen der Ortsauflösung, weswegen er hier nicht dargestellt ist. Auch Kreis # 4 lässt sich nicht mehr sehr gut auflösen. Deutlich zu sehen ist bei allen Kreisen der Antenneneffekt, da die Kreissegmente, welche parallel zur Anregungspolarisation

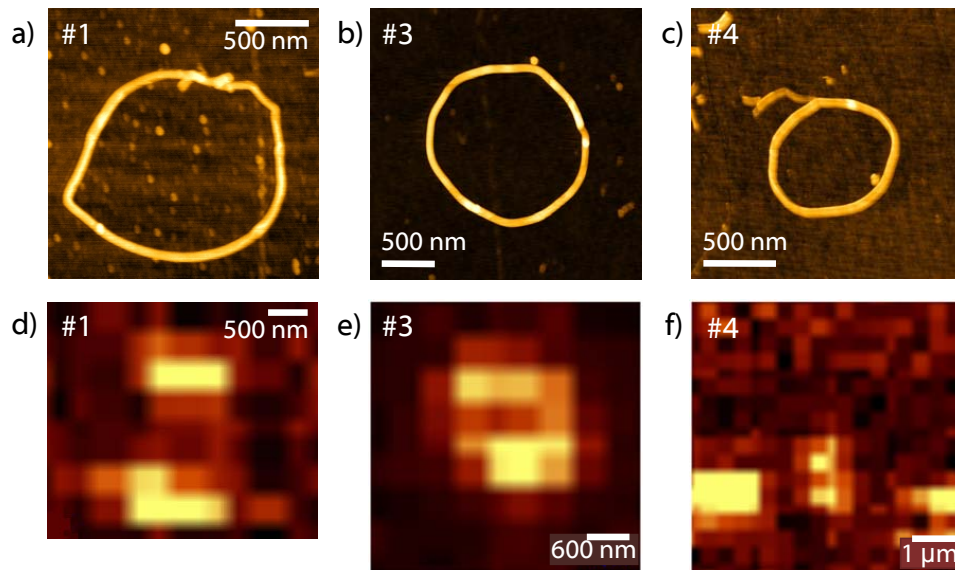


Abbildung 7.12.: a-c) AFM-Bilder der SWNT-Kreise # 1, 3 und 4 und d-f) die an den jeweiligen Stellen aufgenommenen Raman-Bilder. Die drei Kreise wurden an verschiedenen Stellen auf der Probe aus Segmenten unterschiedlicher Röhren geformt.

liegen, besonders intensiv streuen. Die Polarisation wurde für alle Messungen zur optimalen Auffindung und Abbildung der SWNT-Bündel parallel zur Röhrenachse gewählt.

7.3.2.1. Verschiebungen der Raman-Frequenzen durch das Formen von Kreisen

In Abb. 7.13 sind die Raman-Spektren der Kreise # 1 bis 4 für den D - und G -Moden-Bereich gezeigt (jeweils rot). Außer für Kreis # 3, der aus einem sehr stark streuenden SWNT-Bündel besteht, sind die Spektren sehr verrauscht und wurden mit dem 600 g/mm-Gitter aufgenommen. Kreis # 3 wurde zur besseren spektralen Auflösung mit dem 1800 g/mm-Gitter aufgenommen und zeigt deutlich, wie sich G_- - und G_+ -Mode bei der Verformung des Bündels zu einem Kreis zu einer um 4 cm^{-1} und 6 cm^{-1} niedrigeren Frequenz verschiebt, ein Effekt, der auch bei einer axialen Ausdehnung von Röhren beobachtet wurde [86, 87], ebenfalls verbunden mit einer kleineren Verschiebung der G_- - gegenüber der G_+ -Mode. Auch die D -Mode schiebt, wie man sehen kann, es ist jedoch noch ein zweiter Peak zu sehen und die Signale sind zu schwach, um aussagekräftige Daten daraus entnehmen zu können. Der Durchmesser von Kreis # 3 beträgt $1,45\text{ }\mu\text{m}$. Für Kreis # 4 mit einem Durchmesser von $0,84\text{ }\mu\text{m}$ wurde eine Verschiebung der G_+ -Mode von 7 cm^{-1} gemessen. Der D -Moden-Bereich ist nicht gezeigt, weil keine D -Mode aufgelöst werden konnte. Die

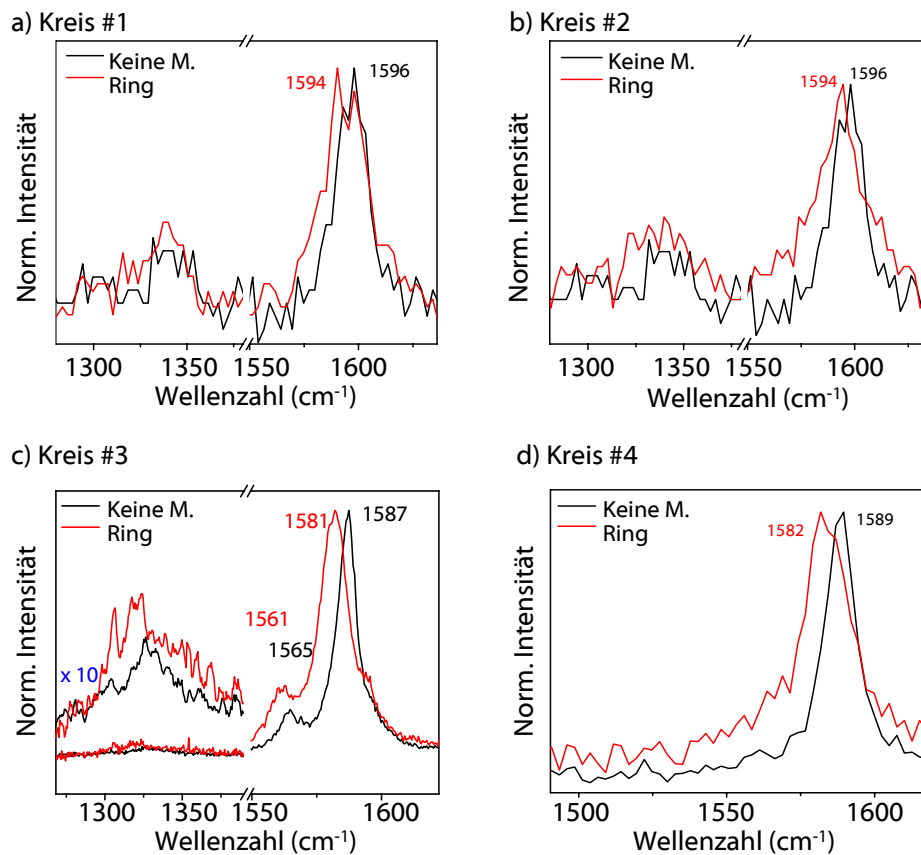


Abbildung 7.13.: a) bis d) Raman-Spektren im *D*- und *G*-Moden-Bereich der Kreise # 1 bis 4 (rot) jeweils mit Referenzspektrum eines unverformten Röhrensegments derselben Röhre (im Graphen mit „Keine M.“ benannt). In d) wird auf die Darstellung des *D*-Moden-Bereichs verzichtet, da die Signale zu schwach waren.

anderen beiden Kreise zeigen diese Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen ebenso, auch wenn diese aufgrund des schlechten Signals von Kreis # 1 und 2 nur als Tendenz ausgewertet werden können. Es ist hier kein Unterschied zwischen dem Kreis # 1 mit Durchmesser $1,45 \mu\text{m}$ gegenüber Kreis # 2 mit Durchmesser $0,62 \mu\text{m}$ zu beobachten. Im *RBM*-Bereich blieben die Frequenzen aller vier Kreise gegenüber ihrer unverformten Segmente stabil, in Übereinstimmung mit den gemäß [86] und [87] zu erwartenden Verschiebungen, welche so gering sind, dass sie mit dem hiesigen Detektionssystem nicht aufgelöst werden können. Bei allen drei Spektren mit *D*-Mode ist zu sehen, dass die Verbiegung keine signifikante Auswirkung auf die Höhe der *D*-Mode besitzt. Die Werte sind in Tabelle 7.3 auf S. 122 zusammengestellt.

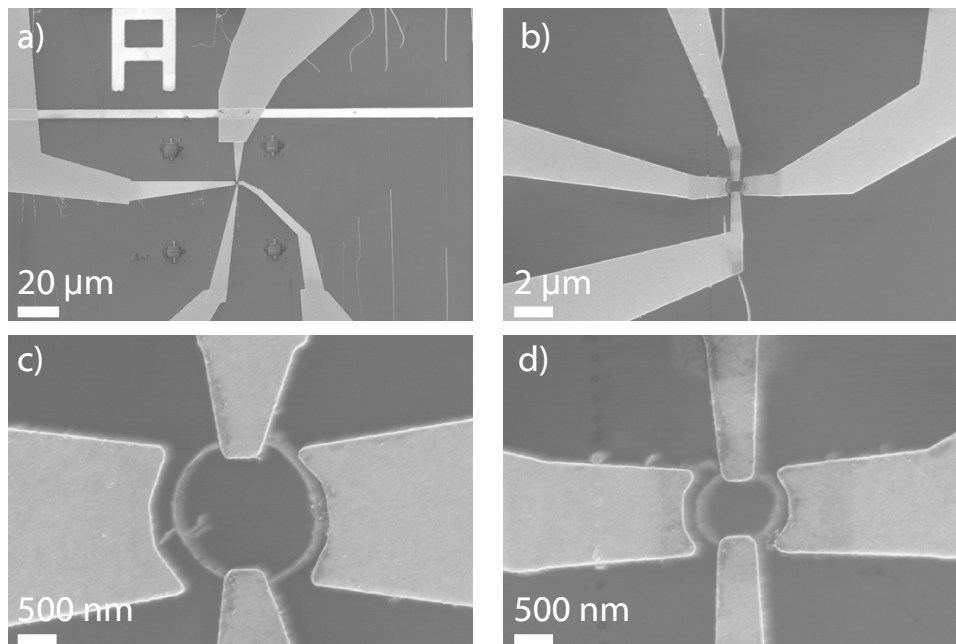


Abbildung 7.14.: a) SEM-Bild der vier über Elektronenlithografie um SWNT-Kreis # 3 geschriebenen Au-Elektroden, b) der vier Au-Elektroden um SWNT-Kreis # 4. c) Zoom auf SWNT-Kreis # 3. d) Zoom auf SWNT-Kreis # 4.

7.3.3. Auf dem Weg zur Messung des Aharonov-Bohm-Effekts

In der Einleitung zu diesem Kapitel wurde bereits der Aharonov-Bohm-Effekt erwähnt, der mit den in diesem Unterabschnitt hergestellten Kreisen in Zusammenarbeit mit Cornelius Thiele der Krupke-Gruppe und Birgit Kissig der Meingast-Gruppe (beide am Physikalischen Institut des KIT) untersucht werden soll. Der Aharonov-Bohm-Effekt wurde bislang vor allem in MWNTs untersucht, jedoch nicht an MWNT-Kreisen, sondern als intrinsischer Effekt der Röhren selbst durch ihre zylindrische Struktur, wobei die Energien E_{ii} einer CNT bei Änderung des Magnetfeldes zwischen 0 und $2\pi\gamma/C_h$ mit dem magnetischen Flussquantum $\phi_0 = ch/e$ als Periode oszillieren, mit dem Betrag des chiralen Vektors \vec{C}_h C_h und dem Bandparameter γ aus der *Tight-Binding*-Rechnung. Die Änderungen lassen sich spektroskopisch [203, 204], aber auch, wie für die hiesige Zusammenarbeit geplant, über die Oszillation des Widerstands [205] verfolgen.

Für die hiesige Zusammenarbeit gibt es bereits Vorarbeiten, in denen metallische Röhren des hiesigen Arbeitskreises aus wässriger Suspension zwischen zwei Goldelektroden (*Au1* und *Au2*) elektrophoretisch abgeschieden wurden, um einen SWNT-Kreis zunächst mit

einem Quadrat anzunähern. Über Elektronenlithografie wurden zwei weitere Elektroden (*Au3* und *Au4*) aufgeschrieben, über die später während der Messungen eine Gate-Spannung zur Überwindung der Coulomb-Blockade angelegt wird. Dann wurde die Probe in einem Kryostaten auf 0,1 mK heruntergekühlt und der Strom zwischen *Au1* und *Au2* bei einer optimierten Gate-Spannung als Funktion der angelegten Spannung zwischen *Au1* und *Au2*, der Temperatur und einem angelegten Magnetfeld gemessen. Die Messungen an diesem System sind noch im Gange. Parallel dazu wurde jedoch bereits eine Testlithografie an den in dieser Arbeit hergestellten Kreisen durchgeführt. Abb. 7.14 zeigt die ersten erfolgreichen Kontaktierungen am Beispiel der Kreise # 3 und 4. Entsprechende Transportmessungen sind in Vorbereitung. Bei der Größe der hier vorgestellten Kreise werden dann Aharonov-Bohm-Oszillationen von 5 bis 10 mT erwartet.

7.4. Zusammenfassung der Resultate

Im ersten Abschnitt wurde eine auf einem Si/SiO₂-Substrat liegende SWNT mithilfe des FIBs zerschnitten und anschließend mit dem NIR-PL-Mikroskop untersucht. Es wurde festgestellt, dass die PL-Aktivität der SWNT um die Schnittstelle herum für 1,5 µm gequenchet wurde, obwohl der Schnitt selbst AFM-Messungen nach lediglich 218±20 nm breit war. Diese Beobachtung wurde darauf zurückgeführt, dass die Gallium-Ionen des FIBs auf der SWNT auch Defekte neben der Schnittstelle hervorgerufen haben, sodass die Exzitonen an diesen Defektstellen strahlungslos rekombinieren können. Das Zerschneiden von SWNTs mithilfe des FIBs ist daher keine saubere Schnittmethode.

Der zweite Abschnitt stellte eine AFM-Manipulationsarbeit vor, in der SWNT-Bündel mithilfe einer AFM-Spitze in kleinere Unterbündel oder Einzelröhren zerteilt wurden. Das Ziel dieser Arbeit war es, die sich überlagernden niederfrequenten Raman-Peaks aus Kapitel 6 aufzulösen. Im Rahmen der Studie konnten mithilfe des neuentwickelten NF-Raman-Aufbaus bei 632,8 nm und des Raman-NIR-PL-Aufbaus bei 785 nm einige dieser niederfrequenten Peaks erfolgreich den asymmetrischen Ringmoden und *LELOMs* von auf einem Substrat liegenden, unbehandelten SWNT-Bündeln zugeordnet werden. Am Beispiel des Bündels M1 konnte zudem das Verschwinden des strukturlosen *LF*-Untergrunds beim Zerteilen des Bündels in Unterbündel bzw. Einzelröhren beobachtet werden, was die in Kapitel 6 angestellte Vermutung, dass dieser Untergrund ein Fingerabdruck von Röhrenbündeln ist, erhärtet. In der Studie wurde deutlich, dass nur *LF*-Schwingungen von

solchen Röhren erfasst werden können, die in unmittelbarer Resonanz zur Anregungswellenlänge liegen und bereits eine starke *RBM*-Intensität besitzen. Für eine eingehendere Untersuchung von SWNT-Bündeln sollte daher in der Zukunft mit einem Raman-Aufbau gearbeitet werden, der einerseits zulässt, die Anregungswellenlänge durchzustimmen, andererseits aber auch eine hohe Signaltransmission bei einer hohen Unterdrückung der Rayleigh-Linie besitzt. Ein Ausbau des in Kapitel 4.3 vorgestellten Raman-Mikroskops mit durchstimmbarem Bandpassfilter-Modul könnte hier zukünftig eine solche Anforderung erfüllen.

Im letzten Abschnitt dieses Kapitels wurde eine Manipulationsarbeit beschrieben, in der Röhren auf schonende Weise mit dem SEM unter Verwendung von O_2 in wenige Mikrometer lange Segmente zerschnitten und anschließend mithilfe einer AFM-Spitze zu Kreisen geformt wurden. Vier dieser Kreise wurden anschließend mithilfe der Raman-Spektroskopie untersucht, wobei keine signifikante Erhöhung der *D*-Mode beobachtet wurde. Die hier verwendete Schnitttechnik ist daher eine Methode, die die Röhre in der Nähe des Schnitts kaum beschädigt und somit interessant dafür, solche Schnitte auch an fluoreszierenden SWNTs durchzuführen und ihr Fluoreszenzverhalten in Abhängigkeit der Linienabstände zu untersuchen, um die Quantenausbeuten von SWNTs in Hinblick auf die Diffusion der Exzitonen gemäß [109] zu untersuchen. Eine weitere interessante Nutzung der Technik könnte die Untersuchung der endo- und exohedralen Gasadsorption der Röhren sein. Für beide Untersuchungen sollten jedoch im Idealfall Proben mit einzelnen, langen SWNTs mit einem Durchmesser kleiner 1,3 nm zur Verfügung stehen.

Anstelle der Erhöhung einer *D*-Mode konnte in den geformten Kreisen eine Verschiebung des G_+ -Peaks von -2 bis -7 cm^{-1} und in einem Fall mit besonders hoher Signalintensität des Bündels auch eine Verschiebung des G_- -Peaks von -4 cm^{-1} gesehen werden. Dies wurde damit erklärt, dass sich durch die Manipulation mechanische Spannungen in der Röhre ausbilden. Die Kreise wurden anschließend mithilfe von Elektronenlithografie mit Au-Elektroden kontaktiert und werden zukünftig zur Messung des Aharonov-Bohm-Effekts eingesetzt.

8. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden neue Techniken zur konfokalen Raman- und NIR-PL-Mikroskopie an Kohlenstoffnanoröhren entwickelt und zur Charakterisierung von individuellen und gebündelten SWNTs eingesetzt. Neben der Raman- und NIR-PL-Mikroskopie kamen FIB-, SEM- und AFM-Methoden zur Anwendung, um SWNTs auf der Submikrometerskala zu manipulieren.

Es wurde ein niederfrequentes Raman-Mikroskop bei einer Anregungswellenlänge von 632,8 nm entwickelt, welches erlaubt Raman-Signale bis zu 10 cm^{-1} für die Stokes- und 20 cm^{-1} für die Anti-Stokes-Seite zu detektieren, sowie Stokes- und Anti-Stokes-Signale simultan aufzunehmen. Die Empfindlichkeit des Aufbaus ist hoch genug um selbst niederfrequente Spektren von auf Si/SiO₂ liegenden SWNT-Bündeln spektral und räumlich auflösen zu können. Dies wurde durch den Einsatz von spektral ultraschmalen VHG-Filtern als Notch-Filter erreicht, womit die Rayleigh-Linie um einen Faktor von mehr als 10^{10} unterdrückt wurde.

Neben SWNTs ist dieser Aufbau auch für andere Proben mit ausgeprägten niederfrequenten Raman-Signalen interessant. In diesem Zusammenhang wurden die pharmazeutischen Wirkstoffe Sulfathiazol, Imidazol und Aspirin untersucht. Sie bilden mehrere polymorphe Kristallstrukturen aus, welche gerade im niederfrequenten Spektralbereich besonders starke Unterschiede und eine besonders hohe Streuintensität zeigen. In solchen Kristallen konnten über die niederfrequenten Raman-Signale zum ersten Mal verschiedene strukturelle Domänen aufgelöst werden und damit auch Strukturtypen nachgewiesen werden, die aufgrund ihres kleinen Beitrags gewöhnlich in der Mittelung über den gesamten Kristall nicht detektiert werden. Die niederfrequente Raman-Mikroskopie ist somit für Untersuchungen an polymorphen Stoffen und Materialien sicherlich von großem Interesse.

Eine zweite Neuentwicklung wurde in Form eines kombinierten Raman-NIR-PL-Mikroskops bei 785 nm Anregungswellenlänge verwirklicht, welches erstmalig das simultane Ima-

ging von Raman- und PL-Bildern möglich macht. Dies verdoppelt einerseits die Geschwindigkeit der Bildaufnahme, lässt andererseits aber auch zu, Raman- und PL-Signale Pixel für Pixel miteinander zu korrelieren. Darüber hinaus können bei der Raman-Detektion niederfrequente Signale bis zu 40 cm^{-1} gemessen werden. Dazu wurde ein dichroitischer Filter verwendet, der mit einer Effizienz von fast 100 % die PL-Signale (1000-1550 nm) reflektiert und die Raman-Signale (787-980 nm) transmittiert. Der Aufbau ermöglichte die Akquise wertvoller Informationen zu niederfrequenten Schwingungen in SWNTs, konnte jedoch auch zur Untersuchung anderer lumineszierender Systeme wie zum Beispiel von CdSe-Materialien eingesetzt werden. Die Technik ist auch für andere spektrale Bereiche geeignet und wäre im UV-Bereich für Messungen an Halbleitern mit großen Bandlücken, zum Beispiel ZnO-Nanodrähten, hilfreich, da spektral hochaufgelöste Raman-Signale mit einem breiten PL-Detektionsbereich kombiniert werden können.

Ein drittes apparatives Projekt in dieser Doktorarbeit war die Entwicklung eines durchstimmbaren Bandpassfiltermoduls für das schnelle Raman-Imaging von SWNTs mit dem zukünftigen Ziel, auf diese Weise auch Weitfeldmessungen zu ermöglichen, sowie eine Technik für einen günstigen, hoch transmittierenden und durchstimmbaren Raman-Filter auszuarbeiten. Ein solches Modul konnte durch den Einsatz von durchstimmbaren Bandpassfiltern, die ihr spektrales Fenster je nach AOI ändern, realisiert werden. Im hiesigen Aufbau wurden gepaarte Filter versetzt ausgerichtet, sodass das spektrale Fenster auf 40 cm^{-1} Halbwertsbreite eingengt werden konnte. Durch die Kombination zweier Filterpaare mit unterschiedlichen spektralen Fenstern wurde ein Bereich von 620-800 nm Wellenlänge zugänglich. Er entspricht bei einer Anregungswellenlänge von 623,8 nm einem Detektionsbereich von $-200-3180 \text{ cm}^{-1}$ und umfasst damit alle Schwingungen, die für die Analyse chemischer Substanzen relevant sind. So konnten beispielsweise kleine SWNT-Bündel auf Si/SiO₂ anhand ihrer G-Mode ohne Gitter über eine APD abgebildet werden. Die Transmission des Filtermoduls von mehr als 80 % ermöglichte eine Verzehnfachung der Abbildungsgeschwindigkeit im Vergleich mit dem kommerziellen Aufbau. Auf diese Weise ließ sich der komplette Scanbereich des in dieser Arbeit verwendeten $20 \times 20 \text{ }\mu\text{m}^2$ -Piezotischs in $0,3 \text{ }\mu\text{m}$ -Schritten bei einer Geschwindigkeit von 3 ms/Pixel in weniger als 20 min aufzeichnen.

Im Zusammenarbeit mit der Gruppe von Prof. Dr. Ralph Krupke des Instituts für Nanotechnologie (KIT) wurde durch die selektive Umwicklung von PLV-SWNTs mit dem Polymer POF in Toluol eine zu 84% mit (9,7)-SWNTs angereicherte Dispersion hergestellt und

im Anschluss über Dielektrophorese zwischen einem Pd-Elektrodenpaar auf Si/SiO₂ und auf Si₃N₄ abgeschieden. Die erhaltenen Transistoren lieferten aufgrund der hohen Anreicherung der (9,7)-SWNT eine zufriedenstellende (n, m) -Homogenität und konnten erfolgreich als H₂-Sensoren eingesetzt werden. Die Leistung eines solchen Sensors hängt dabei stark von der Bandlücke der SWNTs ab und damit auch von seiner (n, m) -Verteilung. Allerdings konnte das Polymer auch bei Temperaturen von bis zu 800 °C nicht von den SWNTs entfernt werden, was im Vergleich mit nackten Röhren zu höheren Kontaktpotentialen zwischen Pd-Elektrode und SWNT und somit zu niedrigen Ein/Aus-Verhältnissen der Transistoren von nur 10³ bis 10⁴ statt der erwarteten 10⁶ führte. PL- und Raman-Messungen halfen bei der Aufklärung der Problematik und machten es damit möglich, gezielt nach Lösungen zu suchen. Für die Zukunft ist geplant, zunächst mit (6,5)-SWNTs aus wässriger Lösung zu arbeiten, bevor weitere (n, m) -SWNTs über eine reversible Funktionalisierung zugänglich werden, oder scharf durchmesserverteilte SWNT-Rohmaterialien mit Durchmessern größer 1,5 nm einzusetzen. In diesem Bereich nehmen die Einflüsse des chiralen Winkels auf die Bandstruktur der Röhre ab, sodass möglicherweise für eine gute Transistorcharakteristik keine (n, m) -reine Präparation der Ausgangsdispersion nötig ist.

Die (9,7)-angereicherten Proben wurden als dicker Film mit dem kombinierten Raman-NIR-PL-Mikroskop in Hinblick auf die Korrelation des DE -Peaks im PL-Spektrum und des D -Peaks im Raman-Spektrum untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass bei einem höheren G/D -Verhältnis auch ein höheres E_{11}/DE -Verhältnis beobachtet wird und somit die Sichtbarmachung der DE -Zustände über Defekte ermöglicht wird. Dies wurde bislang in der Literatur noch nicht direkt nachgewiesen.

Mithilfe des niederfrequenten Raman-Mikroskops bei 632,8 nm und des kombinierten Raman-NIR-PL-Mikroskops bei 785 nm Anregungswellenlänge wurden stark gebündelte SWNT-Rohmaterialien, sowie geordnete, kleinere CVD-SWNT-Bündel auf Si/SiO₂-Substraten und Si/SiO₂-Partikeln aus der Zusammenarbeit mit der Gruppe von Yan Li der Peking-Universität in Bezug auf die niederfrequenten RM s und $LELOM$ s von SWNTs untersucht. Dabei konnte bei allen Proben eine strukturlose LF -Signatur beobachtet werden. Ihr Entstehen wird in dieser Arbeit darauf zurückgeführt, dass sich in den Bündeln mehrere niederfrequente Schwingungen überlagern, die zusätzlich durch die Wechselwirkungen zwischen den Röhren im Bündel verbreitert werden. Häufig konnte ein Peak bei 46 cm⁻¹ aufgelöst werden, der unabhängig von der spektralen Position der RBM -Signale war und somit nicht über die durchmesserabhängigen RM s und $LELOM$ s erklärt werden kann.

Er wird in dieser Arbeit der für SWNT-Bündel theoretisch vorhergesagten Librationsmode zugeschrieben, seine unterschiedliche Intensität wird mit der Wechselwirkung zwischen den Röhren, bedingt durch ihre Packung im Bündel, erklärt.

An einem aufgehängten SWNT-Bündel, bei dem kein strukturloser LF -Hintergrund auftrat, gelang die Zuordnung zu den RM s und $LELOM$ s in guter Übereinstimmung mit der Theorie. Damit wurde in dieser Doktorarbeit erstmalig eine erfolgreiche Raman-Messung dieser Moden an unbehandelten, aufgehängten SWNTs realisiert, was erst durch die Entwicklung der eingesetzten Raman-Mikroskope aufgrund ihrer hohen Transmission möglich wurde.

Um den Datensatz zu den niederfrequenten Schwingungen zu erweitern wurden die kleinen, geordnet auf dem Si/SiO₂-Substrat liegenden SWNT-Bündel mithilfe einer AFM-Spitze in kleinere Unterbündel oder Einzelröhren zerlegt. Auf diese Weise gelang es in zwei Fällen, die LF -Signale einzelnen RBM s im Bündel zuzuordnen und eine Bestätigung des Zusammenhangs zwischen dem strukturlosen LF -Signal und der Bündelung von Röhren zu finden. Anhand dieser Studie wurde jedoch auch deutlich, dass für eine umfassende Analyse der LF -Schwingungen in SWNTs und SWNT-Bündeln erst ein Raman-Mikroskop mit durchstimmbarer Anregungswellenlänge in Kombination mit TEM-Messungen alle zur Interpretation nötigen Informationen liefern kann. Für die Zukunft ist hier wichtig, zunächst das LF -Verhalten von Einzelröhren zu verstehen, eine Verbesserung der Probenqualität mit einem höheren Anteil an Einzelröhren ist daher wünschenswert.

In dieser Arbeit wurden zwei weitere SWNT-Manipulationen durchgeführt. So wurde eine einzelne, fluoreszierende SWNT in Zusammenarbeit mit der Kübel-Gruppe des Instituts für Nanotechnologie (KIT) mithilfe des FIBs geschnitten und anschließend im PL-Mikroskop untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass das Schneiden durch den Ga⁺-Strahl zu einer Beschädigung in einem größeren Bereich von 1,5 μm um die Schnittlinie (Breite 218 ± 20 nm) herum führte. SWNTs wurden daraufhin in Zusammenarbeit mit der Krupke-Gruppe mit einem Elektronenstrahl und O₂ geschnitten und unter dem Raman-Mikroskop auf Defekte hin untersucht. Diese Methode ermöglicht weitgehend defektfreie Schnitte und wurde daher eingesetzt, um SWNTs in Röhrensegmente von 3-4 μm Länge zu schneiden. Es wäre in der Zukunft interessant, an fluoreszierenden SWNTs den Effekt der Segmentlänge auf die PL-Quantenausbeute zu untersuchen. Die Segmente wurden anschließend mit der AFM-Spitze zu acht Kreisen von 0,62-1,45 μm Durchmesser verformt und anhand der Raman-Mikroskopie charakterisiert. Vier dieser Kreise konnten mit dem Raman-Mikroskop

abgebildet werden, wobei festgestellt wurde, dass sich ihre G -Moden-Peaks um -2 bis -7 cm^{-1} relativ zu den unmanipulierten Segmenten verschoben, was über die durch die Kreisformung hervorgerufenen Spannungen in den SWNTs erklärt werden kann. Die SWNT-Kreise wurden anschließend erfolgreich über Elektronenlithografie mit Au-Elektroden kontaktiert und sollen in der Zukunft zur Messung des Aharonov-Bohm-Effekts eingesetzt werden, wobei B -Feldoszillationen von 5 - 10 mT erwartet werden.

Für den weiteren Einsatz von SWNTs in technischen Anwendungen, ist die Entwicklung von Methoden zur schnellen Charakterisierung von SWNTs entscheidend. Eine besondere Herausforderung bleiben hierbei die für unterschiedliche (n, m) s verschiedenen Übergangsenergien. Ein durchstimmbares Raman-Mikroskop, welches einen breiten spektralen Bereich mit einer hohen Transmission und einer guten räumlichen Auflösung verbindet, wäre in diesem Zusammenhang wünschenswert. Das in dieser Arbeit entwickelte durchstimmbare Bandpassfiltermodul liefert die Grundlage für ein solches Mikroskop. Entscheidend ist in der Zukunft darüber hinaus die Verbesserung der Probenqualität. Hier steht besonders die Herstellung von SWNT-Proben mit einer engen Durchmesservertelung im Vordergrund, was sowohl durch verbesserte Strategien der nasschemischen Aufreinigung von SWNT-Material als auch durch die gezielte Synthese bestimmter SWNT-Durchmesser direkt im Wachstumsprozess erreicht werden kann. Andererseits müssen jedoch auch die Methoden zur Vereinzelung und Ausrichtung der Röhren verfeinert werden. Dies würde sowohl der Grundlagenforschung, beispielsweise bei der Aufklärung der niederfrequenten Schwingungen von SWNTs, als auch der anwendungsorientierten Forschung, beispielsweise bei der Weiterentwicklung von SWNT-Gassensoren, neue Möglichkeiten eröffnen.

Literaturverzeichnis

- [1] P. L. McEuen, *Nature Nanotech.* **393**, 15, 1998.
- [2] P. Avouris, *Acc. Chem. Res.* **35**, 1026, 2002.
- [3] P. Avouris, Z. H. Chen und V. Perebeinos, *Nature Nanotech.* **2**, 605, 2007.
- [4] A. M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P. C. Eklund, K. A. Williams, S. Fang, K. R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R. E. Smalley, G. Dresselhaus und M. S. Dresselhaus, *Science* **275**, 187, 1997.
- [5] 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. P. Ma, R. H. Hauge, R. B. Weisman und R. E. Smalley, *Science* **297**, 593, 2002.
- [6] J. Maultzsch, H. Telg, S. Reich und C. Thomsen, *Phys. Rev. B* **72**, 205438, 2005.
- [7] S. K. Doorn, D. A. Heller, P. W. Barone, M. L. Usrey und M. S. Strano, *Appl. Phys. A* **78**, 1147, 2004.
- [8] T. Michel, M. Paillet, J. C. Meyer, V. N. Popov, L. Henrard und J.-L. Sauvajol, *Phys. Rev. B* **75**, 155432, 2007.
- [9] P. T. Araujo, S. K. Doorn, S. Kilina, S. Tretiak, E. Einarsson, S. Maruyama, H. Chacham, M. A. Pimenta und A. Jorio, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 067401, 2007.
- [10] M. Steiner, M. Freitag, J. C. Tsang, V. Perebeinos, A. A. Bol, A. V. Failla und P. Avouris, *Appl. Phys. A* **96**, 271, 2009.
- [11] R. B. Weisman und S. M. Bachilo, *Nano Lett.* **3**, 1235, 2003.
- [12] J. C. Meyer, M. Paillet, T. Michel, A. Moréac, A. Neumann, G. S. Duesberg, S. Roth und J.-L. Sauvajol, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 217401, 2005.

- [13] P. T. Araujo, I. O. Maciel, P. B. C. Pesce, M. A. Pimenta, S. K. Doorn, H. Qian, A. Hartschuh, M. Steiner, L. Grigorian, K. Hata und A. Jorio, *Phys. Rev. B* **77**, 241403, 2008.
- [14] E. H. Házroz, J. G. Duque, W. D. Rice, C. G. Densmore, J. Kono und S. K. Doorn, *Phys. Rev. B* **84**, 121403, 2011.
- [15] H. Telg, J. G. Duque, M. Staiger, X. Tu, F. Hennrich, M. M Kappes, M. Zheng, J. Maultzsch, C. Thomsen und S. K. Doorn, *ACS Nano* **6**, 904, 2012.
- [16] J. L. Blackburn, J. M. Holt, V. M. Irurzun, D. E. Resasco und G. Rumbles, *Nano Lett.* **12**, 1398, 2012.
- [17] F. Hennrich, M. M. Kappes, M. Klinger und A.-N. Unterreiner, *J. Phys. Chem. C* **115**, 23711, 2011.
- [18] A. A. Puretzky, D. B. Geohegan und C. M. Rouleau, *Phys. Rev. B* **82**, 245402, 2010.
- [19] D. Gunlycke, H. M. Lawler und C. T. White, *Phys. Rev. B* **77**, 014303, 2008.
- [20] H. Suzuura und T. Ando, *Phys. Rev. B* **65**, 235412, 2002.
- [21] J. L. Sauvajol, E. Anglaret, S. Rols und L. Alvarez, *Carbon* **40**, 1697, 2002.
- [22] M. Ganzhorn, A. Vijayaraghavan, S. Dehm, F. Hennrich, A. A. Green, M. Fichtner, A. Voigt, M. Rapp, H. von Löhneysen, M. C. Hersam, M. M. Kappes und R. Krupke, *ACS Nano* **5**, 1670, 2011.
- [23] M. Ganzhorn, *Wasserstoffdetektion mit einwandigen halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren*. Universität Karlsruhe (TH) 2009.
- [24] S. Iijima, *Nature* **354**, 56, 1991.
- [25] X. Wang, Q. Li, J. Xie, Z. Jin, J. Wang, Y. Li, K. Jiang und S. Fan, *Nano Lett.* **9**, 3137, 2009.
- [26] R. Saito, G. Dresselhaus und M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, London 1998.
- [27] N. Hamada, S. Sawada und A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1579, 1992.

- [28] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus und M. S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2204, 1992.
- [29] J. W. G. Wildoer, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley und C. Dekker, *Nature* **391**, 59, 1998.
- [30] T. W. Odom, J. L. Huang, P. Kim und C. M. Lieber, *Nature* **391**, 62, 1998.
- [31] G. G. Samsonidze, R. Saito, A. Jorio, M. A. Pimenta, A. G. Souza, A. Gruneis, G. Dresselhaus und M. S. Dresselhaus, *J. Nanosci. Nanotech.* **3**, 431, 2003.
- [32] S. Reich, C. Thomsen und J. Maultzsch, *Carbon Nanotubes. Basic Concepts and Physical Properties.* Wiley-VCH, Weinheim 2004.
- [33] J.-C. Charlier, X. Blase und S. Roche, *Rev. Mod. Phys.* **79**, 677, 2007.
- [34] J. W. Mintmire und C. T. White, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2506, 1998.
- [35] J. M. Holden, Z. Ping, X. X. Bi, P. C. Eklund, S. J. Bandow, R. A. Jishi, K. Daschowdhury, G. Dresselhaus und M. S. Dresselhaus, *Chem. Phys. Lett.* **220**, 186, 1994.
- [36] A. M. Rao, E. Richter, S. Bandow, B. Chase, P. C. Eklund, K. A. Williams, S. Fang, K. R. Subbaswamy, M. Menon, A. Thess, R. E. Smalley, G. Dresselhaus und M. S. Dresselhaus, *Science* **275**, 187, 1997.
- [37] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezumi, S. Suzuki, Y. Ohtsuka und Y. Achiba, *Synth. Met.* **103**, 2555, 1999.
- [38] 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. P. Ma, R. H. Hauge, R. B. Weisman und R. E. Smalley, *Science* **297**, 593, 2002.
- [39] S. M. Bachilo, M. S. Strano, C. Kittrell, R. H. Hauge, R. E. Smalley und R. B. Weisman, *Science* **298**, 2361, 2002.
- [40] X. Blase, Lorin X. Benedict, Eric L. Shirley und Steven G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1878, 1994.
- [41] M. Ouyang, J. L. Huang, C. L. Cheung und C. M. Lieber, *Science* **292**, 702, 2001.

- [42] Z. K. Tang, L. Zhang, N. Wang, X. X. Zhang, G. H. Wen, G. D. Li, J. N. Wang, C. T. Chan und P. Sheng, *Science* **292**, 2462, 2001.
- [43] R. Tamura und M. Tsukada, *Phys. Rev. B* **52**, 6015, 1995.
- [44] J.-C. Charlier und G.-M. Rignanese, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5970, 2001.
- [45] A. Rubio, D. Sánchez-Portal, E. Artacho, P. Ordejón und J. M. Soler, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3520, 1999.
- [46] L. C. Venema, J. W. G. Wildöer, J. W. Janssen, S. J. Tans, H. L. J. T. Tuinstra, L. P. Kouwenhoven und C. Dekker, *Science* **283**, 52, 1999.
- [47] S. G. Lemay, J. W. Janssen, M. van den Hout, M. Mooij, M. J. Bronikowski, P. A. Willis, R. E. Smalley, L. P. Kouwenhoven und C. Dekker, *Nature* **412**, 617, 2001.
- [48] H. Ajiki und T. Ando, *Physica B* **201**, 349, 1994.
- [49] I. Božović, N. Božović und M. Damnjanović, *Phys. Rev. B* **62**, 6971, 2000.
- [50] C. D. Spataru, S. Ismail-Beigi, R. B. Capaz und S. G. Louie, *Carbon Nanotubes* **111**, 195, 2008.
- [51] Y. Miyauchi, M. Oba und S. Maruyama, *Phys. Rev. B* **74**, 205440, 2006.
- [52] S.-S. Jester, *Doktorarbeit - Nanostrukturierte Kohlenstoffverbindungen*. Universität Karlsruhe (TH) 2008.
- [53] C. D. Spataru, S. Ismail-Beigi, L. X. Benedict und S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 077402, 2004.
- [54] R. Saito, C. Fantini und J. Jiang, *Carbon Nanotubes* **111**, 251, 2008.
- [55] E. B. Barros, R. B. Capaz, A. Jorio, G. G. Samsonidze, A. G. Souza, S. Ismail-Beigi, C. D. Spataru, S. G. Louie, G. Dresselhaus und M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **73**, 241406, 2006.
- [56] R. B. Capaz, C. D. Spataru, S. Ismail-Beigi und S. G. Louie, *Phys. Rev. B* **74**, 121401, 2006.
- [57] Y. Z. Ma, C. D. Spataru, L. Valkunas, S. G. Louie und G. R. Fleming, *Phys. Rev. B* **74**, 085402, 2006.

- [58] C. Fantini, A. Jorio, M. Souza, M. S. Strano, M. S. Dresselhaus und M. A. Pimenta, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 147406, 2004.
- [59] H. Telg, J. Maultzsch, S. Reich, F. Hennrich und C. Thomsen, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 177401, 2004.
- [60] J. Maultzsch, S. Reich und C. Thomsen, *Phys. Rev. B* **70**, 155403, 2004.
- [61] M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cancado, A. Jorio und R. Saito, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 1276, 2007.
- [62] M. Menon, E. Richter und K. R. Subbaswamy, *J. Chem. Phys.* **104**, 5875, 1996.
- [63] O. Dubay und G. Kresse, *Phys. Rev. B* **67**, 035401, 2003.
- [64] T. Michel, M. Paillet, D. Nakabayashi, M. Picher, V. Jourdain, J. C. Meyer, A. A. Zahab und J.-L. Sauvajol, *Phys. Rev. B* **80**, 245416, 2009.
- [65] O. Dubay, G. Kresse und H. Kuzmany, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 235506, 2002.
- [66] D. Sánchez-Portal, E. Artacho, J. Soler, A. Rubio und P. Ordejón, *Phys. Rev. B* **59**, 12678, 1999.
- [67] S. Piscanec, M. Lazzeri, J. Robertson, A. C. Ferrari und F. Mauri, *Phys. Rev. B* **75**, 035427, 2007.
- [68] R. Saito, C. Fantini und J. Jiang, *Top. Appl. Physics* **111**, 251, 2008.
- [69] M. Hulman, V. Skákalová, S. Roth und H. Kuzmany, *J. Appl. Phys.* **98**, 024311, 2005.
- [70] S. G. Chou, H. Son, J. Kong, A. Jorio, R. Saito, M. Zheng, G. Dresselhaus und M. S. Dresselhaus, *App. Phys. Lett.* **90**, 131109, 2007.
- [71] I. O. Maciel, N. Anderson, M. A. Pimenta, A. Hartschuh, H. Qian, M. Terrones, H. Terrones, J. Campos-Delgado, A. M. Rao, L. Novotny und A. Jorio, *Nature Mat.* **7**, 878, 2008.
- [72] G. D. Mahan, *Phys. Rev. B* **65**, 235402, 2002.
- [73] C. Fantini, A. Jorio, M. Souza, M. S. Strano, M. S. Dresselhaus und M. A. Pimenta, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 147406, 2004.

- [74] F. Wang, M. Y. Sfeir, L. Huang, X. M. H. Huang, Y. Wu, J. Kim, J. Hone, S. O'Brien, L. E. Brus und T. F. Heinz, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 167401, 2006.
- [75] M. J. O'Connell, S. Sivaram und S. K. Doorn, *Phys. Rev. B* **69**, 235415, 2004.
- [76] U. D. Venkateswaran, A. M. Rao, E. Richter, M. Menon, A. Rinzler, R. E. Smalley und P. C. Eklund, *Phys. Rev. B* **59**, 10928, 1999.
- [77] A. M. Rao, J. Chen, E. Richter, U. Schlecht, P. C. Eklund, R. C. Haddon, U. D. Venkateswaran, Y.-K. Kwon und D. Tománek, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3895, 2001.
- [78] A. Jorio, R. Saito, J. H. Hafner, C. M. Lieber, M. Hunter, T. McClure, G. Dresselhaus und M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1118, 2001.
- [79] M. Milnera, J. Kurti, M. Hulman und H. Kuzmany, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1324, 2000.
- [80] P. H. Tan, W. P. Han, W. J. Zhao, Z. H. Wu, K. Chang, H. Wang, Y. F. Wang, N. Bonini, N. Marzari, N. Pugno, G. Savini, A. Lombardo und A. C. Ferrari, *Nature Mat.* **11**, 294, 2012.
- [81] V. N. Popov und L. Henrard, *Phys. Rev. B* **65**, 235415, 2002.
- [82] D. Levshov, T. X. Than, R. Arenal, V. N. Popov, R. Parret, M. Paillet, V. Jourdain, A. A. Zahab, T. Michel, Yu I. Yuzyuk und J. L. Sauvajol, *Nano Lett.* **11**, 4800, 2011.
- [83] R. Pfeiffer, C. Kramberger und C. Schaman, *AIP Conf. Proc.* **685**, 297, 2003.
- [84] Y. Y. Zhang, J. Zhang, H. B. Son, J. Kong und Z. F. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 17156, 2005.
- [85] J. S. Soares, E. B. Barros, N. Shadmi, E. Joselevich und A. Jorio, *Phys. Stat. Sol. B* **248**, 2536, 2011.
- [86] S. B. Cronin, A. K. Swan, M. S. Unlu, B. B. Goldberg, M. S. Dresselhaus und M. Tinkham, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 167401, 2004.
- [87] X. J. Duan, H. B. Son, B. Gao, J. Zhang, T. J. Wu, G. G. Samsonidze, M. S. Dresselhaus, Z. F. Liu und J. Kong, *Nano Lett.* **7**, 2116, 2007.
- [88] X. Li, Y. Jia, J. Dong und Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B* **81**, 195439, 2010.

- [89] D. I. Levshov, Y. I. Yuzyuk, T. Michel, C. Voisin, L. Alvarez, S. Berger, P. Roussignol und J. L. Sauvajol, *J. Phys. Chem. C* **114**, 16210, 2010.
- [90] Y. Miyauchi und S. Maruyama, *Phys. Rev. B* **74**, 035415, 2006.
- [91] V. Perebeinos, J. Tersoff und P. Avouris, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 027402, 2005.
- [92] O. Kiowski, S. Lebedkin, F. Hennrich, S. Malik, H. Rosner, K. Arnold, C. Surgers und M. M. Kappes, *Phys. Rev. B* **75**, 075421, 2007.
- [93] S. Lebedkin, F. Hennrich, O. Kiowski und M. M. Kappes, *Phys. Rev. B* **77**, 165429, 2008.
- [94] P. Finnie, Y. Homma und J. Lefebvre, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 247401, 2005.
- [95] J. Y. Hwang, J. Doig, S. Douven, C. W. Chen, L. C. Chen und R. J. Nicholas, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3543, 2008.
- [96] T. Ando, *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 3351, 2004.
- [97] K. Arnold, S. Lebedkin, O. Kiowski, F. Hennrich und M. M. Kappes, *Nano Lett.* **4**, 2349, 2004.
- [98] H. H. Qian, C. Georgi, N. Anderson, A. A. Green, M. C. Hersam, L. Novotny und A. Hartschuh, *Nano Lett.* **8**, 1363, 2008.
- [99] R. Saito, G. Dresselhaus und M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **61**, 2981, 2000.
- [100] S. G. Chou, F. Plentz, J. Jiang, R. Saito, D. Nezich, H. B. Ribeiro, A. Jorio, M. A. Pimenta, G. G. Samsonidze, A. P. Santos, M. Zheng, G. B. Onoa, E. D. Semke, G. Dresselhaus und M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 127402, 2005.
- [101] F. Plentz, H. B. Ribeiro, A. Jorio, M. S. Strano und M. A. Pimenta, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 247401, 2005.
- [102] H. Htoon, M. J. O'Connell, P. J. Cox, S. K. Doorn und V. I. Klimov, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 027401, 2004.
- [103] O. N. Torrens, M. Zheng und J. M. Kikkawa, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 157401, 2008.
- [104] Y. Murakami, B. Lu, S. Kazaoui, N. Minami, T. Okubo und S. Maruyama, *Phys. Rev. B* **79**, 195407, 2009.

- [105] R. Matsunaga, K. Matsuda und Y. Kanemitsu, *Phys. Rev. B* **81**, 033401, 2010.
- [106] H. Harutyunyan, T. Gokus, A. A. Green, M. C. Hersam, M. Allegrini und A. Hartschuh, *Nano Lett.* **9**, 2010, 2009.
- [107] L. J. Carlson, S. E. Maccagnano, M. Zheng, J. Silcox und T. D. Krauss, *Nano Lett.* **7**, 3698, 2007.
- [108] A. Nish, J. Y. Hwang, J. Doig und R. J. Nicholas, *Nature Nanotech.* **2**, 640, 2007.
- [109] T. Hertel, S. Himmelein, T. Ackermann, D. Stich und J. Crochet, *ACS Nano* **4**, 7161, 2010.
- [110] T. K. Cherukuri, D. A. Tsyboulski und R. B. Weisman, *ACS Nano* **6**, 843, 2012.
- [111] A. J. Lee, X. Wang, Lisa J. Carlson, J. A. Snyder, B. Loesch, X. Tu, M. Zheng und T. D. Krauss, *Nano Lett.* **11**, 1636, 2011.
- [112] S. Ghosh, S. M. Bachilo, R. A. Simonette, K. M. Beckingham und R. B. Weisman, *Science* **330**, 1656, 2010.
- [113] G. D. Scholes, S. Tretiak, T. J. McDonald, W. K. Metzger, C. Engtrakul, G. Rumbles und M. J. Heben, *J. Phys. Chem. C* **111**, 11139, 2007.
- [114] V. Perebeinos, J. Tersoff und P. Avouris, *Nano Lett.* **5**, 2495, 2005.
- [115] C. D. Spataru, S. Ismail-Beigi, R. B. Capaz und S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 247402, 2005.
- [116] H. B. Zhao und S. Mazumdar, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 157402, 2004.
- [117] T. Ando, *J. Phys. Soc. Jpn.* **75**, 024707, 2006.
- [118] A. Hagen, G. Moss, V. Talalaev und T. Hertel, *Appl. Phys. A* **78**, 1173, 2004.
- [119] M. Jones, C. Engtrakul, W. K. Metzger, R. J. Ellingson, A. J. Nozik, M. J. Heben und G. Rumbles, *Phys. Rev. B* **71**, 115426, 2005.
- [120] J. Maultzsch, R. Pomraenke, S. Reich, E. Chang, D. Prezzi, A. Ruini, E. Molinari, M. S. Strano, C. Thomsen und C. Lienau, *Phys. Rev. B* **74**, 241402, 2006.
- [121] S. Reich, C. Thomsen und J. Robertson, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 077402, 2005.

- [122] Y. Oyama, R. Saito, K. Sato, J. Jiang, G. G. Samsonidze, A. Gruneis, Y. Miyauchi, S. Maruyama, A. Jorio, G. Dresselhaus und M. S. Dresselhaus, *Carbon* **44**, 873, 2006.
- [123] D. A. Tsyboulski, J. D. R. Rocha, S. M. Bachilo, L. Cognet und R. B. Weisman, *Nano Lett.* **7**, 3080, 2007.
- [124] O. N. Torrens, D. E. Milkie, M. Zheng und J. M. Kikkawa, *Nano Lett.* **6**, 2864, 2006.
- [125] P. H. Tan, A. G. Rozhin, T. Hasan, P. Hu, V. Scardaci, W. I. Milne und A. C. Ferrari, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 137402, 2007.
- [126] J. Lefebvre und P. Finnie, *J. Phys. Chem. C* **113**, 7536, 2009.
- [127] T. Koyama, K. Asaka, N. Hikosaka, H. Kishida, Y. Saito und A. Nakamura, *J. Phys. Chem. Lett.* **2**, 127, 2011.
- [128] J. J. Crochet, J. D. Sau, J. G. Duque, S. K. Doorn und M. L. Cohen, *ACS Nano* **5**, 2611, 2011.
- [129] O. Kiowski, S. Lebedkin und M. M. Kappes, *Phys. Stat. Sol. B* **243**, 3122, 2006.
- [130] O. Kiowski, S.-S. Jester, S. Lebedkin, Z. Jin, Y. Li und M. M. Kappes, *Phys. Rev. B* **80**, 075426, 2009.
- [131] S. S. Jester, O. Kiowski, S. Lebedkin, F. Hennrich, R. Fischer, N. Stürzl, J. Hawecker und M. M. Kappes, *Phys. Stat. Sol. B* **244**, 3973, 2007.
- [132] R. Heyd, A. Charlier und E. McRae, *Phys. Rev. B* **55**, 6820, 1997.
- [133] L. Yang, M. P. Anantram, J. Han und J. P. Lu, *Phys. Rev. B* **60**, 13874, 1999.
- [134] E. D. Minot, Y. Yaish, V. Sazonova, J. Y. Park, M. Brink und P. L. McEuen, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 156401, 2003.
- [135] J. Cao, Q. Wang und H. Dai, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 157601, 2003.
- [136] K. Arnold, S. Lebedkin, O. Kiowski, F. Hennrich und M. M. Kappes, *Nano Lett.* **4**, 2349, 2004.
- [137] J. Wu, W. Walukiewicz, W. Shan, E. Bourret-Courchesne, J. W. Ager, K. M. Yu, E. E. Haller, K. Kissell, S. M. Bachilo, R. B. Weisman und R. E. Smalley, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 017404, 2004.

- [138] H. Maki, T. Sato und K. Ishibashi, *Nano Lett.* **7**, 890, 2007.
- [139] O. Kiowski, *Doktorarbeit - Spectroscopy of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes and their Synthesis via Chemical Vapor Deposition*. Universität Karlsruhe (TH) 2008.
- [140] T. W. Ebbesen und P. M. Ajayan, *Nature* **358**, 220, 1992.
- [141] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. J. Dai, P. Petit, J. Robert, C. H. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer und R. E. Smalley, *Science* **273**, 483, 1996.
- [142] M. Endo, K. Takeuchi, S. Igarashi, K. Kobori, M. Shiraishi und H. W. Kroto, *J. Phys. Chem. Solids* **54**, 1841, 1993.
- [143] P. Nikolaev, M. J. Bronikowski, R. K. Bradley, F. Rohmund, D. T. Colbert, K. A. Smith und R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **313**, 91, 1999.
- [144] B. Kitiyanan, W. E. Alvarez, J. H. Harwell und D. E. Resasco, *Chem. Phys. Lett.* **317**, 497, 2000.
- [145] Z. Jin, H. B. Chu, J. Y. Wang, J. X. Hong, W. C. Tan und Y. Li, *Nano Lett.* **7**, 2073, 2007.
- [146] S. Lebedkin, P. Schweiss, B. Renker, S. Malik, F. Hennrich, M. Neumaier, C. Stoermer und M. M. Kappes, *Carbon* **40**, 417, 2002.
- [147] X. Wang, Q. Li, J. Xie, Z. Jin, J. Wang, Y. Li, K. Jiang und S. Fan, *Nano Lett.* **9**, 3137, 2009.
- [148] L. Ding, A. Tselev, J. Wang, D. Yuan, H. Chu, T. P. McNicholas, Y. Li und J. Liu, *Nano Lett.* **9**, 800, 2009.
- [149] G. Hong, B. Zhang, B. Peng, J. Zhang, W. M. Choi, J.-Y. Choi, J. M. Kim und Z. F. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 14642, 2009.
- [150] A. Hirsch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 1853, 2002.
- [151] M. C. Hersam, *Nature Nanotech.* **3**, 387, 2008.

- [152] R. Krupke, F. Hennrich, H. von Lohneysen und M. M. Kappes, *Science* **301**, 344, 2003.
- [153] Y. Li, R. Cui, L. Ding, Y. Liu und W. Zhou, *Adv. Mater.* **22**, 1508, 2010.
- [154] S. M. Huang, M. Woodson, R. Smalley und J. Liu, *Nano Lett.* **4**, 1025, 2004.
- [155] M. Chhowalla, K. B. K. Teo, C. Ducati, N. L. Rupesinghe, G. A. J. Amaratunga, A. C. Ferrari, D. Roy, J. Robertson und W. I. Milne, *J. Appl. Phys.* **90**, 5308, 2001.
- [156] S. Maruyama, E. Einarsson, Y. Murakami und T. Edamura, *Chem. Phys. Lett.* **403**, 320, 2005.
- [157] A. A. Puretzky, G. Eres, C. M. Rouleau, I. N. Ivanov und D. B. Geohegan, *Phys. Rev. B* **19**, 055605, 2008.
- [158] Wei. W. Zhou, Y. Zhang, X. M. Li, S. L. Yuan, Z. Jin, J. J. Xu und Y. Li, *J. Phys. Chem. B* **109**, 6963, 2005.
- [159] N. Stürzl, F. Hennrich, S. Lebedkin und M. M. Kappes, *J. Phys. Chem. C* **113**, 14628, 2009.
- [160] N. Stürzl, *Diplomarbeit - Spektroskopische Untersuchung zur Trennung von Kohlenstoffnanoröhren und zur Herstellung ¹³C-angereicherter Kohlenstoffnanoröhren*. Universität Karlsruhe (TH) 2008.
- [161] F. Lemasson, J. Tittmann, F. Hennrich, N. Stürzl, S. Malik, M. M. Kappes und M. Mayor, *Chem. comm. (Camb.)* **47**, 7428, 2011.
- [162] N. Berton, F. Lemasson, J. Tittmann, N. Stürzl, F. Hennrich, M. M. Kappes und M. Mayor, *Chem. Mater.* **23**, 2237, 2011.
- [163] F. Hennrich, R. Krupke, S. Lebedkin, K. Arnold, R. Fischer, D. E. Resasco und M. Kappes, *J. Phys. Chem. B* **109**, 10567, 2005.
- [164] V. L. Gurevich und D. A. Parshin, *Phys. Rev. B* **67**, 094203, 2003.
- [165] W. A. Phillips, *Amorphous Solids: Low-Temperature Properties*. Springer, Heidelberg 1981.

- [166] K. G. Brown, S. C. Erfurth, E. W. Small und W. L. Peticolas, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **69**, 1467, 1972.
- [167] A. Hédoux, L. Paccou, Y. Guinet, J.-F. Willart und M. Descamps, *Eur. J. Pharm. Sci.* **38**, 156, 2009.
- [168] E. Duval, A. Boukenter und B. Champagnon, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2052, 1986.
- [169] N. Large, L. Saviot, J. Margueritat, J. Gonzalo, C. N. Afonso, A. Arbouet, P. Langot, A. Mlayah und J. Aizpurua, *Nano Lett.* **9**, 3732, 2009.
- [170] M. Ivanda, K. Furić, S. Musić, M. Ristić, M. Gotić, D. Ristić, A. M. Tonejc, I. Djerdj, M. Mattarelli, M. Montagna, F. Rossi, M. Ferrari, A. Chiasera, Y. Jestin, G. C. Righini, W. Kiefer und R. R. Gonçalves, *J. Raman Spectrosc.* **38**, 647, 2007.
- [171] C. Moser und F. Havermeyer, *Appl. Phys. B* **95**, 597, 2009.
- [172] M. Paillet, F. Meunier, M. Verhaegen, S. Blais-Ouellette und R. Martel, *Rev. Sci. Instrum.* **81**, 053111, 2010.
- [173] C. Moser und F. Havermeyer, *Präsentation bei der Konferenz SPIE Photonics West 2010*. <http://www.ondaxinc.com/publications.htm> 2010.
- [174] http://www.ondax.com/Downloads/SureBlock/SureBlock_NotchFilter_DS.pdf 2012.
- [175] J. Lu und S. Rohani, *Curr. Med. Chem.* **16**, 884, 2009.
- [176] J. Aaltonen, K. C. Gordon und C. J. Strachan, *Int. J. of Pharm.* **364**, 159, 2008.
- [177] D. C. Apperley, R. A. Fletton, R. K. Harris, R. W. Lancaster, S. Tavener und T. L. Threlfall, *J. Pharm. Sci.* **88**, 1275, 1999.
- [178] J. A. Zeitler, D. A. Newnham, P. F. Taday, T. L. Threlfall, R. W. Lancaster, R. W. Berg, C. J. Strachan, M. Pepper, K. C. Gordon und T. Rades, *J. Pharm. Sci.* **95**, 2486, 2006.
- [179] P. Vishweshwar, J. A. McMahon, M. Oliveira, M. L. Peterson und M. J. Zaworotko, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 16802, 2005.
- [180] A. D. Bond und R. Boese, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 618, 2007.

- [181] V. Babentsov, J. Riegler, J. Schneider und O. Ehlert, *J. Cryst. Growth* **280**, 502, 2005.
- [182] C. C. Yang und S. Li, *J. Phys. Chem. B* **112**, 14193, 2008.
- [183] A. Vijayaraghavan, F. Hennrich, N. Stürzl, M. Engel, M. Ganzhorn, M. Oron-Carl, C. W. Marquardt, S. Dehm, S. Lebedkin, M. M. Kappes und R. Krupke, *ACS Nano* **4**, 2748, 2010.
- [184] M. H. P. Pfeiffer, N. Stürzl, C. W. Marquardt, M. Engel, S. Dehm, F. Hennrich, M. M. Kappes, U. Lemmer und R. Krupke, *Opt. express* **19**, A1184, 2011.
- [185] A. Vijayaraghavan, S. Blatt, D. Weissenberger, M. Oron-Carl, F. Hennrich, D. Gertshen, H. Hahn und R. Krupke, *Nano Lett.* **7**, 1556, 2007.
- [186] S. Ghosh, Sergei M. Bachilo und R. B. Weisman, *Nature Nanotech.* **5**, 443, 2010.
- [187] M. Engel und R. Krupke, *Persönliche Mitteilung* 2012.
- [188] J. A. Elliott, J. K. W. Sandler, A. H. Windle, R. J. Young und M. S. P. Shaffer, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 095501, 2004.
- [189] M. Machon, S. Reich und C. Thomsen, *Phys. Rev. B* **74**, 205423, 2006.
- [190] J. Y. Wang, R. L. Cui, Y. Liu, W. W. Zhou, Z. Jin und Y. Li, *J. Phys. Chem. C* **113**, 5075, 2009.
- [191] L. K. Ausman und G. C. Schatz, *J. Chem. Phys.* **129**, 054704, 2008.
- [192] T. Hertel, R. Martel und P. Avouris, *J. Phys. Chem. B* **102**, 910, 1998.
- [193] Z. Y. Shen, S. J. Liu, S. M. Houl, Z. N. Gu und Z. Q. Xue, *J. Phys. D* **36**, 2050, 2003.
- [194] J. Liu, H. J. Dai, J. H. Hafner, D. T. Colbert, R. E. Smalley, S. J. Tans und C. Dekker, *Nature* **385**, 780, 1997.
- [195] R. Martel, H. R. Shea und P. Avouris, *J. Phys. Chem. B* **103**, 7551, 1999.
- [196] H. R. Shea, R. Martel, T. Hertel, T. Schmidt und P. Avouris, *Microelectronic*, 1999.
- [197] H. R. Shea, R. Martel und P. Avouris, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4441, 2000.

- [198] H. Watanabe, C. Manabe, T. Shigematsu und M. Shimizu, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2928, 2001.
- [199] S. M. Zhao, S. L. Zhang, M. G. Xia, E. H. Zhang und X. J. Zuo, *Phys. Lett. A* **331**, 238, 2004.
- [200] H. W. C. Postma, M. De Jonge und Z. Yao, *Phys. Rev. B* **62**, R10653, 2000.
- [201] C. Thiele, M. Engel, F. Hennrich, M. M. Kappes, K.-P. Johnsen, C. G. Frase, H. V. Loehneysen und R. Krupke, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 173105, 2011.
- [202] M. C. Strus, R. R. Lahiji, P. Ares, V. López, A. Raman und R. Reifenberger, *Nanotech.* **20**, 385709, 2009.
- [203] H. Ajiki und T. Ando **201**, 349, 1994.
- [204] S. Zaric, G. N. Ostojic, J. Kono, J. Shaver, V. C. Moore, M. S. Strano, R. H. Hauge, R. E. Smalley und X. Wei, *Science* **304**, 1129, 2004.
- [205] A. Bachtold, C. Strunk, J. P. Salvetat, J. M. Bonard, L. Forro, T. Nussbaumer und C. Schonenberger, *Nature* **397**, 673, 1999.
- [206] F. Hennrich, R. Krupke, K. Arnold, J. A. R. Stutz, S. Lebedkin, T. Koch, T. Schimmel und M. M. Kappes, *J. Phys. Chem. B* **111**, 1932, 2007.

A. Niederfrequente Raman-Spektroskopie an pharmazeutischen Wirkstoffen

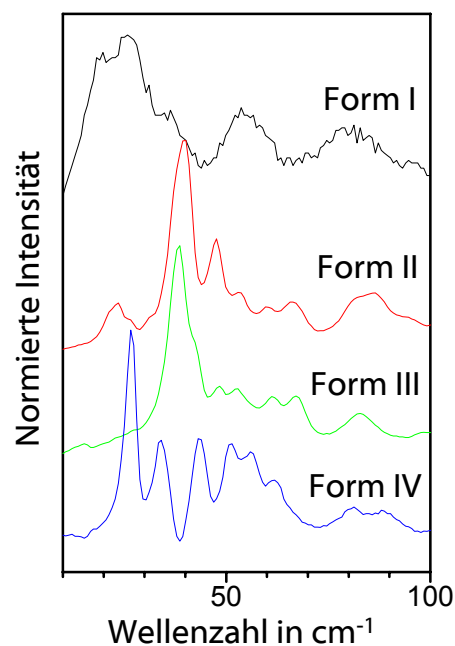


Abbildung A.1.: Raman-Spektren von vier der fünf Morphologien von Sulfathiazol, aufgenommen bei $\lambda_{exc} = 633$ nm mit dem 20x-Nikon-Objektiv und dem 1800 g/mm-Gitter. Die römischen Zahlen bezeichnen die Morphologie gemäß Ref. [178]. Die verschiedenen Strukturen lassen sich im niederfrequenten Bereich gut unterscheiden.

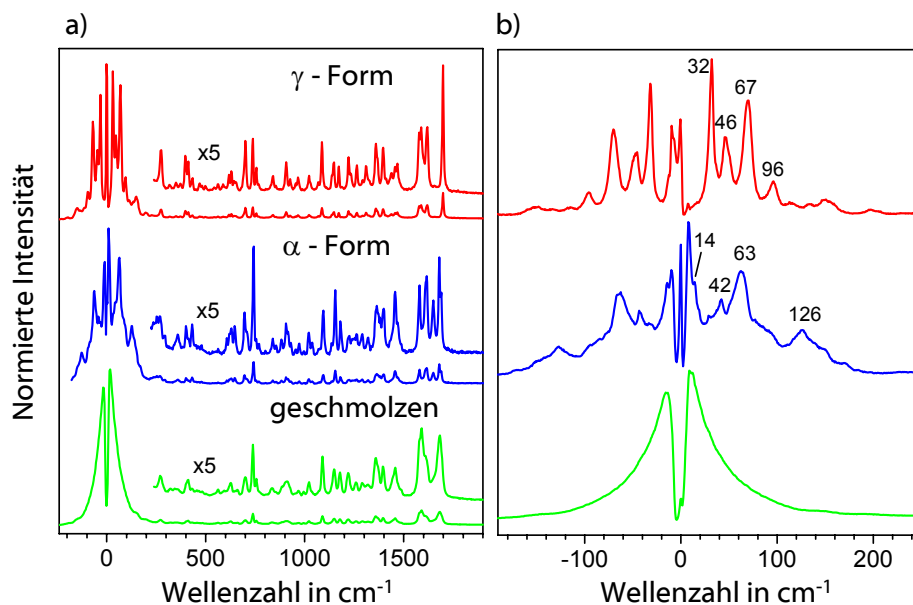


Abbildung A.2.: a) Raman-Spektren der γ - und λ -Struktur von Indomethacin, sowie eines geschmolzenen Indomethacin-Kristalls. Aufgenommen mit einer $\lambda_{exc} = 633$ nm und dem 600 g/mm-Gitter. Die Benennung erfolgte gemäß Ref. [167]. Deutlich zu sehen ist die hohe Intensität der niederfrequenten Schwingungen gegenüber den Signalen im mittel- und hochfrequenten Bereich. b) Raman-Spektren derselben Substanzen, aufgenommen mit dem 1800 g/mm-Gitter. Die Zahlen benennen die Peaks in cm^{-1} .

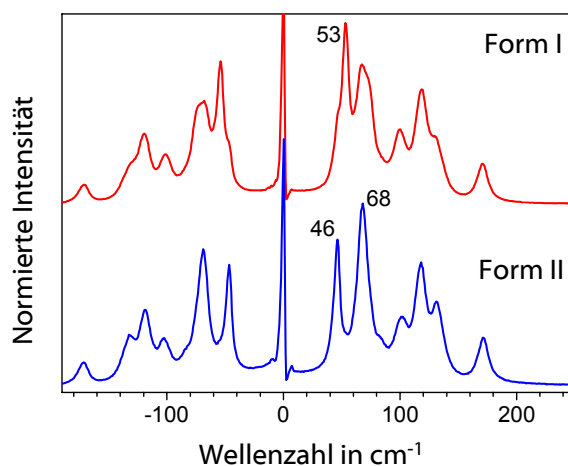


Abbildung A.3.: Raman-Spektren der beiden Morphologien I und II von Aspirin, aufgenommen bei $\lambda_{exc} = 633$ nm mit dem 1800 g/mm-Gitter. Die Strukturen sind benannt gemäß Ref. [179].

B. PL-Messungen an (9,7)-SWNT-Transistoren

(n, m)	rel. Quantenausbeute	(n, m)	rel. Quantenausbeute
(8,3)	1,31	(7,5)	1,26
(7,6)	1,0	(9,5)	0,86
(10,2)	1,91	(9,4)	1,39
(8,6)	1,31	(8,7)	0,91
(12,1)	1,35	(11,3)	1,46
(10,5)	1,0	(9,7)	0,88

Tabelle B.1.: Tabelle der durch Tsybolski *et al.* an SWNTs in wässriger Lösung gemessenen PL-Quantenausbeuten [123], die von einer Quantenausbeute pro C-Atom auf eine Quantenausbeute pro Kohlenstoffnanoröhre umgerechnet wurden. Dazu wurde eine SWNT-Länge von 500 nm angenommen, der Durchschnittswert der Längenanalyse durch das AFM nach [206].

C. Manipulation von Bündeln

Im Folgenden ist die aus den AFM-Bildern extrahierte topografische Information zu den fünf Bündeln M1 bis M5 aus Kapitel 7 dargestellt. Den Daten ist zu entnehmen, dass einige Segmente der Röhrenbündel nach der Manipulation nicht mehr flach auf dem Substrat liegen, sondern sich nach oben wölben, da die Werte im AFM-Höhenprofil nach der Manipulation häufig höher sind als davor. Ein abstehendes Röhrenende könnte zum Beispiel die hohe Raman-Intensität des Segments 2 im Bündel M3 erklären. M1 ist ein besonders dickes Bündel, es gelang jedoch, die drei dünnen Segmente 5 bis 7 abzutrennen, deren Peaks in Abb. C.1 mit Pfeilen gekennzeichnet sind. Segment 5 ist hierbei offensichtlich eine Einzelröhre.

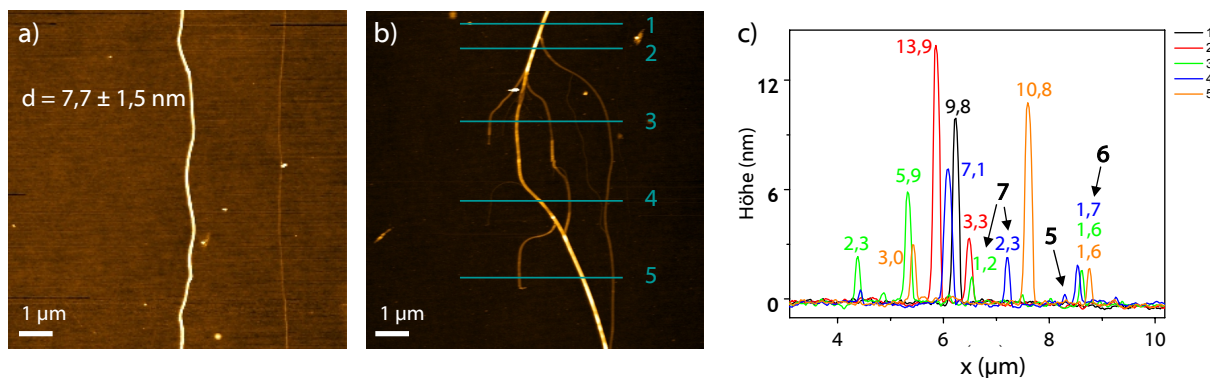


Abbildung C.1.: a) AFM-Bild vor und b) nach der Manipulation von Bündel M1 mithilfe einer AFM-Spitze. In a) wurde der gemittelte Durchmesser d des unmanipulierten Bündels zu $d = 7,7 \pm 1,5 \text{ nm}$ bestimmt. c) Darstellung des Höhenprofils entlang der in b) eingezeichneten Linien 1-5. Die Zahlenwerte bezeichnen die Höhe des jeweiligen Peaks in der der Linie zugehörigen Farbe. Die Pfeile weisen auf die in den Raman-Bilder mit 5 bis 7 benannten Bündelsegmente hin. 5 ist offensichtlich eine Einzelröhre.

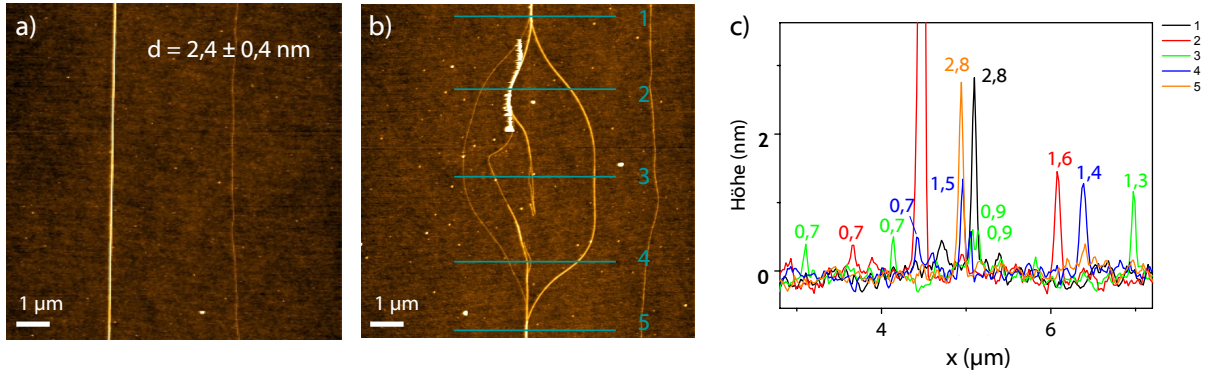


Abbildung C.2.: a) AFM-Bild vor und b) nach der Manipulation von Bündel M2 mithilfe einer AFM-Spitze. In a) wurde der gemittelte Durchmesser d des unmanipulierten Bündels zu $d = 2,4 \pm 0,4$ nm bestimmt. c) Darstellung des Höhenprofils entlang der in b) eingezeichneten Linien 1-5. Die Zahlenwerte bezeichnen die Höhe des jeweiligen Peaks in der der Linie zugehörigen Farbe.

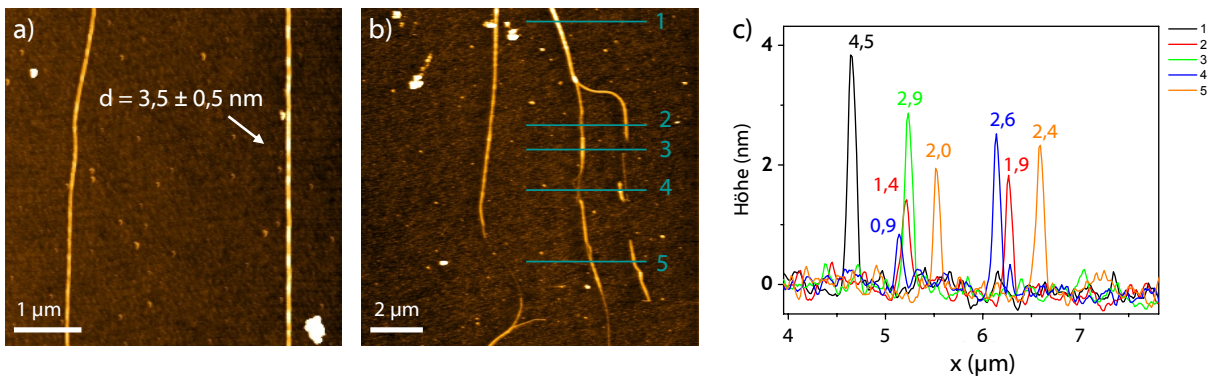


Abbildung C.3.: a) AFM-Bild vor und b) nach der Manipulation von Bündel M3 mithilfe einer AFM-Spitze. In a) wurde der gemittelte Durchmesser d des unmanipulierten Bündels zu $d = 3,5 \pm 0,5$ nm bestimmt. c) Darstellung des Höhenprofils entlang der in b) eingezeichneten Linien 1-5. Die Zahlenwerte bezeichnen die Höhe des jeweiligen Peaks in der der Linie zugehörigen Farbe.

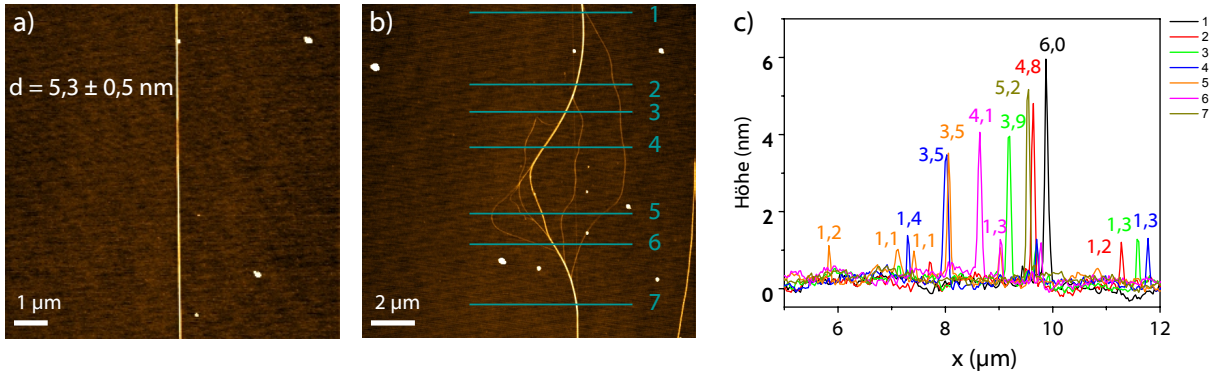


Abbildung C.4.: a) AFM-Bild vor und b) nach der Manipulation von Bündel M4 mithilfe einer AFM-Spitze. In a) wurde der gemittelte Durchmesser d des unmanipulierten Bündels zu $d = 5,3 \pm 0,5 \text{ nm}$ bestimmt. c) Darstellung des Höhenprofils entlang der in b) eingezeichneten Linien 1-7. Die Zahlenwerte bezeichnen die Höhe des jeweiligen Peaks in der der Linie zugehörigen Farbe.

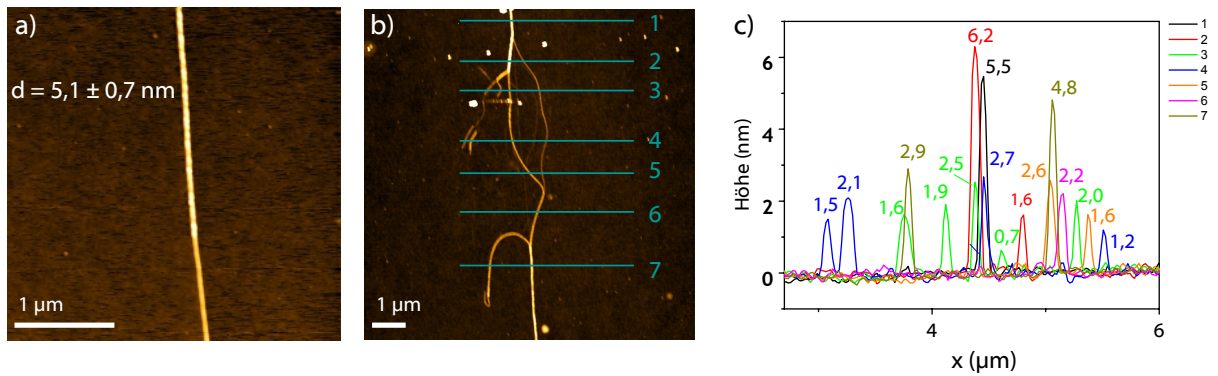


Abbildung C.5.: a) AFM-Bild vor und b) nach der Manipulation von Bündel M5 mithilfe einer AFM-Spitze. In a) wurde der gemittelte Durchmesser d des unmanipulierten Bündels zu $d = 5,1 \pm 0,7 \text{ nm}$ bestimmt. c) Darstellung des Höhenprofils entlang der in b) eingezeichneten Linien 1-7. Die Zahlenwerte bezeichnen die Höhe des jeweiligen Peaks in der der Linie zugehörigen Farbe.

Danksagung

Mein herzlicher Dank gilt an erster Stelle Prof. Dr. Manfred M. Kappes, der mir neben hervorragenden Rahmenbedingungen für die Forschung auch zahlreiche internationale Erfahrungen in Form von Konferenzen und meinem Aufenthalt als Gastwissenschaftlerin an der Peking-Universität ermöglichte.

Ein großes Dankeschön gebührt Dr. Sergei Lebedkin, der mir bei allen physikalischen und technischen Fragen zur Seite stand und von dem ich sehr viel gelernt habe.

Dem übrigen Nanoröhrenteam, bestehend aus Dr. Frank Hennrich, Dr. Sharali Malik und Stefanie Klumpp, sowie den Ehemaligen Carolin Blum, Kai Mooshammer und Dr. Oliver Kiowski möchte ich für die fruchtbaren Diskussionen im Büro, Labor oder Nanocafé danken. Vielen Dank auch an meine beiden wissenschaftlichen Hilfskräfte Moritz Klammer und Cristina Benea für ihr tatkräftiges Engagement im Labor!

Mein Dank gilt darüber hinaus den anderen Mitgliedern des Arbeitskreises und meinen Mitarbeitern am Institut für Nanotechnologie am Campus Nord, die mir im übertragenen Sinne mit der guten Arbeitsatmosphäre, sowie im wörtlichen Sinne mit Kaffee und Kuchen die Arbeitszeit versüßt haben. Bei meinem Bürokollegen Dr. Jean-Francois Greisch möchte ich mich ganz besonders für das beschwingte Klima im Büro bedanken.

Auch möchte ich mich für die Zusammenarbeit mit der Gruppe von Prof. Dr. Ralph Krupke am hiesigen Institut bedanken: Mein Dank gebührt Prof. Dr. Ralph Krupke, Dr. Aravind Vijayaraghavan, Michael Engel, Cornelius Thiele und Martin Pfeiffer für die Probenpräparation und die Messungen am SEM.

Vielen Dank an Dr. Torsten Scherer für das Schneiden von Nanoröhren mithilfe des FIBs.

Ich danke auch dem Arbeitskreis von Prof. Dr. Schimmel und dem Institut für Mikrostrukturtechnik für die Bereitstellung ihrer Rasterkraftmikroskope.

Für die freundliche Aufnahme als Gastwissenschaftlerin an der Peking-Universität danke ich Prof. Dr. Yan Li, sowie Dr. Rongli Cui und Dr. Fei Peng für die Probenpräparation.

Ich möchte mich auch sehr herzlich bei PD Dr. Andreas-Neil Unterreiner für die Übernahme des Korreferats dieser Doktorarbeit bedanken.

Vielen lieben Dank an Rebecca Kelting, Gesa Lüdemann, Julia Setzler und Matthias Löble für das Korrekturlesen dieser Arbeit sowie Thomas Rapps für das Klären vieler organisatorischer Fragen.

Einen ganz maßgeblichen Beitrag zu meiner Doktorarbeit leistete auch die KSOP (*Karlsruhe School of Optics and Photonics*), die mich einerseits mit ihrem Stipendium finanziell unterstützte und mir andererseits Möglichkeiten zur persönlichen Weiterbildung in Form von Seminaren, Schulungen und Exkursionen gab. Ich möchte daher der KSOP einen ganz besonderen Dank aussprechen.

Zu guter Letzt möchte ich meiner Familie, meinem Freund und meinen Freunden danken, allen voran meinen Eltern Bernadette und Peter für ihre Unterstützung in allen Lebenslagen. Ohne Euren Rückhalt wäre das Gelingen dieser Arbeit sicherlich nicht möglich gewesen!

Publikationen

1. N. Stürzl, S. Lebedkin, F. Peng, F. Hennrich, Y. Li und M. M. Kappes: "A simultaneous detection of Raman scattering and near-infrared photoluminescence in one imaging microscope", *bei Rev. Sci. Instr. angenommen*
2. V. Sepelak, S. M. Becker, I. Bergmann, S. Indris, M. Scheuermann, A. Feldhoff, C. Kübel, M. Bruns, N. Stürzl, A. S. Ulrich, M. Ghafari, H. Hahn, C. P. Grey, K. D. Becker und P. Heitjans: "Nonequilibrium structure of Zn₂SnO₄ spinel nanoparticles", *J. Mater. Chem.* **22**, 3117, 2012
3. M. H. P. Pfeiffer, N. Stürzl, C. W. Marquardt, M. Engel, S. Dehm, F. Hennrich, M. M. Kappes, U. Lemmer und R. Krupke: "Electroluminescence from chirality-sorted (9,7)-semiconducting carbon nanotube devices", *Optics Express* **19**, A1184, 2011
4. S. Lebedkin, C. Blum, N. Stürzl, F. Hennrich und M. M. Kappes: "A low-wavenumber-extended confocal Raman microscope with very high laser excitation line discrimination", *Rev. Sci. Instr.* **82**, 013705, 2011
5. N. Berton, F. Lemasson, J. Tittmann, N. Stürzl, F. Hennrich, M. M. Kappes und M. Mayor: "Copolymer-controlled diameter-selective dispersion of semiconducting single-walled carbon nanotubes", *Chem. Mater.* **23**, 2237, 2011
6. F. Lemasson, J. Tittmann, F. Hennrich, N. Stürzl, S. Malik, M. M. Kappes und M. Mayor: "Debundling, selection and release of SWNTs using fluorene-based photocleavable polymers", *Chem. Comm.* **47**, 7428, 2011
7. C. Blum, N. Stürzl, F. Hennrich, S. Lebedkin, S. Heeg, H. Dumlich, S. Reich und M. M. Kappes: "Selective bundling of zigzag single-walled carbon nanotubes", *ACS Nano* **5**, 2847, 2011
8. A. Vijayaraghavan, F. Hennrich, N. Stürzl, M. Engel, M. Ganzhorn, M. Oron-Carl,

- C. W. Marquardt, S. Dehm, S. Lebedkin, M. M. Kappes und R. Krupke: "Toward single-chirality carbon nanotube device arrays", *ACS Nano* **4**, 2748, 2010
9. **N. Stürzl**, F. Hennrich, S. Lebedkin und M. M. Kappes: "Near monochiral single-walled carbon nanotube dispersions in organic solvents", *J. Phys. Chem. C* **113**, 14628, 2009
 10. **N. Stürzl**, S. Lebedkin und M. M. Kappes: "Revisiting the Laser Dye Styryl-13 As a reference near-infrared fluorophore: Implications for the photoluminescence quantum yields of semiconducting single-walled carbon Nanotubes", *J. Phys. Chem. A* **113**, 10238, 2009
 11. **N. Stürzl**, S. Lebedkin, S. Malik und M. M. Kappes: "Preparation of ^{13}C single-walled carbon nanotubes by pulsed laser vaporization", *Physica Stat. Sol. B* **246**, 2465, 2009
 12. S. S. Jester, O. Kiowski, S. Lebedkin, F. Hennrich, R. Fischer, **N. Stürzl**, J. Hawecker und M. M. Kappes: "Combination of atomic force microscopy and photoluminescence microscopy for the investigation of individual carbon nanotubes on sapphire surfaces", *Physica Stat. Sol. B* **244**, 3973, 2007
 13. A. Böttcher, M. Heil, **N. Stürzl**, S. S. Jester, S. Malik, F. Perez-Willard, P. Brenner, D. Gerthsen und M. M. Kappes: "Nanostructuring the graphite basal plane by focused ion beam patterning and oxygen etching", *Nanotech.* **17**, 5889, 2006

Lebenslauf von Ninette Stürzl

Geburtsdaten 07.01.1984 in Heidelberg
Nationalität Deutsch

Ausbildung

- 10/2008 - 07/2012 Promotion der Chemie
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
„Konfokale Mikroskopie an individuellen und gebündelten einwandigen Kohlenstoffnanoröhren“
- 09/2003 - 08/2008 Studium der Chemie (Diplom)
Universität Karlsruhe (TH)
Schwerpunkt auf physikalischer Chemie und Physik,
Abschlussnote 1,4
- Diplomarbeit „Spektroskopische Untersuchung zur Trennung von Kohlenstoffnanoröhren und Herstellung von ^{13}C angereicherten Kohlenstoffnanoröhren“, Abschlussnote 1,3
- 09/1994 - 07/2003 Abitur
Friedrich-Ebert-Gymnasium Sandhausen, Abschlussnote 1,1

Berufserfahrung

- Seit 08/2008 Wissenschaftliche Mitarbeiterin
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Betreuung von Praktikumsversuchen in der physikalischen Chemie für Studenten im Grund- und Hauptstudium
Betreuung von wissenschaftlichen Hilfskräften,
Forschungspraktikanten und Diplomanden in der Forschung
- 04/2011 - 05/2011 Gastwissenschaftlerin
Peking Universität, Peking
Raman- und Photolumineszenzmessungen an Kohlenstoffnanoröhren
- 09/2005 - 07/2007 Wissenschaftliche Hilfskraft
Universität Karlsruhe (TH)
Rasterkraftmikroskopie an strukturierten Graphitoberflächen und auf Graphitoberflächen deponierten Clustern
- 07/2004 Freie Mitarbeiterin
36. Internationale Chemieolympiade (ICHO) in Kiel